

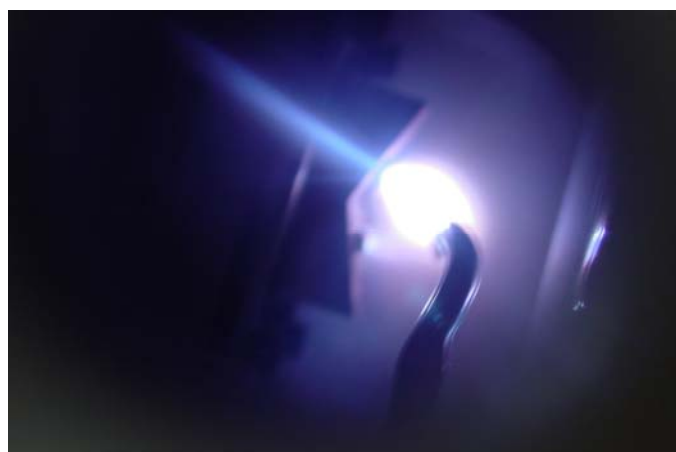


**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

*“Ανάπτυξη λεπτών υμενίων ZnO:M με Παλμική  
Εναπόθεση με Laser:*

*Μικρο – εγχάραξη, μελέτη οπτικών και μορφολογικών  
ιδιοτήτων για φωτοβολταϊκά στοιχεία 2<sup>ης</sup> γενιάς”*



**ΜΑΡΚΟΥ ΕΛΕΝΗ**

Επίβλεψη:  
Καθηγητής Δ. Μανωλάκος

**ΑΘΗΝΑ 2012**



*Αφιερωμένο στη μητέρα μου, την αδελφή μου και  
στην μνήμη του πατέρα μου...*





## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Από την θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στην πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δημήτριο Μανωλάκο. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου με την ανάθεση του θέματος και για την ευκαιρία που μου δόθηκε μέσω αυτού, να διευρύνω τις γνώσεις μου στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Τον ευχαριστώ θερμά.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον ερευνητή Α΄ του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Δρ. Μιχάλη Κομπίτσα για την πολύτιμη καθοδήγησή του, όχι μόνο στο εργαστήριο αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Τον ευχαριστώ καταρχάς, για την θεωρητική μου κατάρτιση επί του θέματος, την κατανόηση της χρησιμοποιούμενης τεχνικής και πειραματικής διαδικασίας, καθώς και για την βοήθειά του, στην κατανόηση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την ερευνήτρια του Ε.Ι.Ε Δρ. Μαρία Κάνδυλα , για το ενδιαφέρον, τις συμβουλές της και για την προθυμία της για βοήθεια, όποτε τη χρειάστηκα. Ευχαριστίες οφείλω και στον Δρ. Γ. Μούσδη (Ε.Ι.Ε), για την δυνατότητα πρόσβασης στον πειραματικό εξοπλισμό του εργαστηρίου του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, την υποψήφια διδάκτορα Παναγιώτα Κοράλλη, για τη βοήθεια και τη συνεργασία που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συμφοιτητή μου Βασίλη Χουντάλα, για την βοήθεια και την υποστήριξή του, κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο Ε.Ι.Ε, του εύχομαι καλή σταδιοδρομία, καθώς επίσης και τον συμφοιτητή μου Αντώνη Μαριάτο για την βοήθεια και τις συμβουλές του.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές μου στο Ε.Μ.Π, για τις γνώσεις και την καθοδήγηση που μου προσέφεραν κατά την διάρκεια των σπουδών μου και την οικογένεια μου για την υποστήριξη που μου προσφέρει.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση λεπτών υμενίων στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία υπόσχεται μείωση του κόστους αλλά και του βάρους των ηλιακών κυψελών, ως αποτέλεσμα της ελάττωσης των χρησιμοποιούμενων υλικών. Παράλληλα, η εγχάραξη των παραγόμενων υμενίων αποτελεί το βήμα κλειδί για τη μετάβαση από μικρές και μεμονωμένες ηλιακές κυψέλες, στη μονολιθική ολοκλήρωσή τους, σε μεγάλης επιφάνειας φωτοβολταϊκά πλαίσια.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η ανάπτυξη και μικρο-επεξεργασία λεπτών υμενίων του Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO), που αποτελούν το διαφανές και ημιαγωγίμο διαπερατό παράθυρο (πρόσθιο n-ηλεκτρόδιο) της φωτοβολταϊκής κυψέλης. Η ανάπτυξη του λεπτού υμενίου του ZnO γίνεται με τη Μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με laser (PLD), πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού υπό συνθήκες κενού. Αναφέρεται ότι οι διατάξεις ηλιακών κυψελών χαλκοπυριτών CIGS, οι οποίες έχουν παρουσιάσει τις υψηλότερες εργαστηριακές αποδόσεις έως σήμερα, χρησιμοποιούν ως παράθυρα, καθαρό Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO), αλλά και με προσμίξεις αυτού, πχ.: με Ίνδιο και Αλουμίνιο, (ZnO:In), (ZnO:Al)

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), από μεταλλικό στόχο: Zn και κεραμικούς στόχους: In:ZnO(2%), Al:ZnO(1.5%), τα οποία παρήχθησαν στο Εργαστήριο laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (LATA/EIE). Για την αποδόμηση του κατά περίπτωση στόχου, χρησιμοποιήθηκε ένα παλμικό Nd:YAG laser, μήκους κύματος ακτινοβολίας 355 nm, συχνότητας 10 Hz

Για τη βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων του ZnO, με γνώμονα την περαιτέρω αύξηση της απόδοσης της ηλιακής κυψέλης, εξετάστηκε η εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού (Au). Εγιναν δοκιμές για διάφορες συνθήκες εναπόθεσης των νανοσωματιδίων του Au πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού και αφού ταυτοποιήθηκαν οι καταλληλότερες συνθήκες σύμφωνα με τις προδιαγραφές (μικρού μεγέθους νανοσωματίδια, υψηλής ανακλαστικότητας), πραγματοποιήθηκε εναπόθεση αυτών πάνω στα προπαραχθέντα λεπτά υμένια ZnO.

Σε όλα τα λεπτά υμένια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον οπτικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό τους. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε η διαπερατότητα και η ανακλαστικότητα όλων των λεπτών υμενίων με τη χρήση του φασματόμετρου(UV-

VIS) του Ινστιτούτου Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Ε.Ι.Ε., και μέσω αυτών υπολογίστηκε θεωρητικά το πάχος σε κάποια από τα υμένια. Επίσης, η μορφολογία, το ανάγλυφο των επιφανειών των λεπτών υμενίων και η τραχύτητά τους εξετάστηκε με οπτικό μικροσκόπιο (Optical Microscope) του Ε.Ι.Ε και Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (A.F.M.) του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Επιπλέον, σε βιομηχανικά δείγματα ZnO της εταιρείας παραγωγής φωτοβολταϊκών Heliosphera, λήφθηκαν οπτικές μετρήσεις για τη μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων και σύγκριση τους με τα υμένια που εναποθέσαμε στο εργαστήριο LATA/ΕΙΕ. Από τις οπτικές μετρήσεις, υπολογίστηκε θεωρητικά το πάχος του ZnO με την μέθοδο του Manifacier και διαπιστώθηκε ότι ταυτίζεται με το πάχος που μας είχε δοθεί από την εταιρεία.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η μικρο - επεξεργασία του εν λόγω βιομηχανικού δείγματος ZnO της εταιρείας Heliosphera. Για την εγχάραξή του αναπτύχθηκε πειραματική διάταξη αποτελούμενη από ένα παλμικό Nd:YAG laser (μήκους κύματος ακτινοβολίας 355 nm, συχνότητας 10 Hz και ενέργειας που κυμάνθηκε από 0.7 έως 2.0 mJ/p κατά περίπτωση), διάφορα οπτικά εξαρτήματα (διαφράγματα, φακοί) για τη μορφοποίηση και εστίαση της δέσμης του laser και μία κινούμενη βάση πάνω στην οποία προσαρμοζόταν το υμένιο. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διερευνήθηκε συστηματικά η επίδραση της ενέργειας του laser, των οπτικών εξαρτημάτων και της ταχύτητα πρόωσης της κινούμενης βάσης, στην ποιότητα και το πλάτος των παραγχθέντων καναλιών. Το αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία καναλιού πλάτους 25 – 35  $\mu\text{m}$ , πλήρως αποδομημένο.

## ABSTRACT

The use of thin films in photovoltaic technology promises the decrease of the production costs and weight of solar cells, as a result of the reduction in material used. Moreover, film microscribing is the key factor for the transition of small individual solar cells, into their monolithic integration, in large area photovoltaic panels.

In this diploma thesis the production and microprocessing of zinc oxide (ZnO) thin films is presented, because ZnO is the transparent, n-type semiconductive window of the photovoltaic cell. The growth of the ZnO thin film is achieved by pulsed laser deposition (PLD), on glass substrates under low pressure oxygen gas conditions. It is mentioned that in chalcopyrite-based (CIGS) solar cells configurations, which have presented the highest laboratory efficiencies until today, pure zinc oxide (ZnO) or doped with, e.g. Indium or Aluminum (ZnO:In), (ZnO:Al) , are used as windows.

First, thin films of zinc oxide (ZnO) were produced, by using either metallic Zn targets or ceramic targets In:ZnO(2%w), Al:ZnO(1.5%w), in the Laser Laboratory (LATA) of the Institute of Theoretical and Physical Chemistry at the National Hellenic Research Foundation (NHRF). For the ablation of each target, a pulsed Nd:YAG laser at 355 nm and frequency 10 Hz was used.

In order to improve the optical properties of thin ZnO films, with the purpose to further increasing the efficiency of solar cells, we investigated the gold nanoparticles deposition (Au). Several tests for different deposition conditions on glass substrates were carried out. The best conditions according to requirements (small nanoparticles, high reflectivity) were identified, and these were then applied to deposit Au nanoclusters on the ZnO/glass substrates.

All thin films were analyzed in terms of their optical and morphological properties. Specifically, the transmittance and reflectivity of all thin films were recorded, with the aid of the spectrometer (UV- VIS) of the Institute of Theoretical and Physical Chemistry at the NHRF. We also have estimated the thickness of several films theoretically. Furthermore, the morphology, topography of thin films' surface and their roughness were investigated with the aid of an optical Microscope of NHRF and an Atomic Force Microscope of the Department of Manufacturing of the School of Mechanical Engineering at NTUA.

Moreover, optical measurements on industrial ZnO samples delivered by the photovoltaic production company “Heliosphera” were performed in order to compare them with the thin films that we deposited in the LATA laboratory. From the optical measurements, the thickness of the commercial ZnO was theoretically estimated by applying the Manifacier method: it was found that the thickness was very close to that given by the company.

Finally, the laser microprocessing of the industrial ZnO sample of the “Heliosphera” company was performed. For their laser scribing, an experimental setup was developed, which consisted of a pulsed Nd:YAG laser (at 355 nm, repetition rate 10 Hz and energy 0.7- 2.0 mJ/p), various optical components (prisms, apertures, lenses) for shaping and focusing of the laser beam and a moving table where the thin films were placed. During the experiments, the effect of the energy laser, the focusing distance, the optical apertures and the velocity of the moving table on the quality and the width of the produced micro-channels, were systematically investigated. They resulted into a fully ablated ZnO thin film with a scribe channel with a width of 25-35  $\mu\text{m}$ .

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

- 1.1 Η ανάγκη για φωτοβολταϊκή τεχνολογία
- 1.2 Αξία φωτοβολταϊκής τεχνολογίας
- 1.3 Ηλιακή Ενέργεια και φωτοβολταϊκό φαινόμενο
  - 1.3.1 Ηλιακή ακτινοβολία
  - 1.3.2 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο
- 1.4 Ιστορική εξέλιξη των φωτοβολταϊκών διατάξεων έως σήμερα.
- 1.5 Πλεονεκτήματα φωτοβολταϊκής τεχνολογίας
- 1.6 Παράγοντες ανάπτυξης των φωτοβολταϊκών στην Ελλάδα.
- 1.7. Στατιστικά φωτοβολταϊκών συστημάτων.
  - 1.7.1. Εγχώρια στοιχεία.
  - 1.7.2. Διεθνή στοιχεία.
- 1.8 Βασικοί τύποι φωτοβολταϊκών συστημάτων.
  - 1.8.1. Αυτόνομα συστήματα.
  - 1.8.2. Διασυνδεδεμένα συστήματα.

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: Η ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ – ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΟΞΕΙΔΙΟ $ZnO$**

- 2.1.Εισαγωγή
- 2.2.Ημιαγωγοί – Ιδιότητες Ημιαγωγών.
  - 2.2.1 Κρυσταλλική δομή
  - 2.2.2 Δομή ηλεκτρονιακών – ενεργειακών ζωνών.
  - 2.2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα με βάση την θεωρία των ζώνων.
  - 2.2.4 Αγωγιμότητα Ημιαγωγών.
  - 2.2.5 Είδη Ημιαγωγών.
    - 2.2.5.1 Ενδογενείς ημιαγωγοί
    - 2.2.5.2 Εξωγενείς ημιαγωγοί
      - α) Τύπου n
      - β) Τύπου p
  - 2.2.6 Ετεροεπαφή p-n

### 2.3. Αρχή λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης (κυττάρων)

2.3.1. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ηλιακών κυττάρων – Ισοδύναμο κύκλωμα.

### 2.4 Μεταλλικά Οξείδια - Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

#### 2.4.1 Κοινές ιδιότητες

2.4.1.1 Οξείδια μετάλλων

2.4.1.2 Κρυσταλλικότητα

#### 2.4.3 Ειδικότερα για το ZnO

2.4.3.1 Κρυσταλλική Δομή ZnO

2.4.3.2 Βασικές Ιδιότητες ZnO

2.4.3.3 Ιδιότητες λεπτών υμενίων ZnO

#### 2.4.4 Εφαρμογές του ZnO

#### 2.4.5 Μέθοδοι ανάπτυξης του ZnO

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ & ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΜΕ LASER (LASER SCRIBING)**

### 3.1. Ηλιακές κυψέλες ημιαγωγίμων διατάξεων.

### 3.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> Γενιάς

### 3.3 Κατηγοριοποίηση απορροφητών

#### 3.3.1 Κρυσταλλικού πυριτίου «μεγάλου πάχους»

3.3.1.1 Μονοκρυσταλλικού πυριτίου (sc-Si)

3.3.1.2 Πολυκρυσταλλικού πυριτίου (mc-Si)

3.3.1.3 Ταινίας πυριτίου (Ribbon Silicon)

#### 3.3.2 Λεπτών Υμενίων (Thin films)

3.3.2.1 Άμορφου Πυριτίου (a-Si)

3.3.2.2. Τελουριούχου Καδμίου (CdTe)

3.3.2.3 Αρσενιούχου Γαλλίου (GaAs)

3.3.2.4 Χαλκοπυριτών CIS/CIGS

3.3.2.5 Πολυστρωματικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.

3.3.2.6 Υβριδικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

3.3.2.7 Άλλες Τεχνολογίες

### 3.4 Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων στα φωτοβολταϊκά

### 3.5 Ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών CIGS- (2<sup>ης</sup> Γενιάς στοιχεία)



- 3.6 Κατασκευή μίας φωτοβολταϊκής κυψέλης Χαλκοπυρίτη (CIGS) – 2<sup>ης</sup> Γενιάς στοιχεία
- 3.7 Εν σειρά διασύνδεση των κυψελών μέσω της εγχάραξης των λεπτών υμενίων.
- 3.8 Τρόποι εγχάραξης λεπτών υμενίων.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ – ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΓΙΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ 2<sup>ης</sup> ΓΕΝΙΑΣ**

### 4.1 Λεπτό Υμένιο (Thin Film)

### 4.2 Εναπόθεση Λεπτών Υμενίων

#### 4.2.1 Χημική Εναπόθεση Ατμών (C.V.D.)

#### 4.2.2 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (P.V.D.)

##### 4.2.2.1 Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation)

##### 4.2.2.2 Ιοντική Επιμετάλλευση (Ion Plating)

##### 4.2.2.3 Ιοντική Ιοντοβολή (Sputtering)

##### 4.2.2.4 Παλμική Εναπόθεση με Laser (P.L.D.)

#### 4.2.3 Παλμική Εναπόθεση με Laser (P.L.D.) - Ιστορική αναδρομή

##### 4.2.3.1 Βασική αρχή της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser.

##### 4.2.3.2 Αλληλεπίδραση Laser – Στόχου.

##### 4.2.3.3 Αδιαβατική εκτόνωση του πλάσματος και εναπόθεση λεπτών υμενίων.

##### 4.2.3.4 Φωτοαπόδοση με παλμικό laser σε ατμόσφαιρα δραστικού αερίου.

##### 4.2.3.5 Σχηματισμός και ανάπτυξη υμενίου.

##### 4.2.3.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της PLD.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ**

### 5.1 Διαγνωστικές μέθοδοι χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

### 5.2 Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (A.F.M.)

#### 5.2.1 Εισαγωγή

#### 5.2.2 Βασικές αρχές λειτουργίας A.F.M.

#### 5.2.3 Τρόποι λειτουργίας του A.F.M.

##### 5.2.3.1 Περιοχή ημιστατικής επαφής (contact mode)

5.2.3.2 Περιοχή ταλαντούμενης επαφής (non contact mode)

5.2.3.3 Περιοχή διακοπτόμενης επαφής (tapping mode)

5.2.4 Διορθώσεις εικόνας A.F.M.

5.2.5 Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα A.F.M.

5.3 Φασματόμετρο (Spectrophotometer)

5.4 Μέθοδοι υπολογισμού πάχους λεπτών υμενίων

5.4.1 Γενικά για το φως

5.4.1.1 Ανάκλαση του φωτός

5.4.1.2 Διάθλαση του φωτός

5.4.1.3 Πόλωση του φωτός

5.4.2 Υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού πάχους λεπτών υμενίων

5.4.2.1 Ανάκλαση και διάθλαση του φωτός στην επιφάνεια ενός διαφανούς μέσου

5.4.2.2 Μέθοδος των πινάκων με χρήση των συντελεστών Fresnel

5.4.2.3 Εφαρμογή της μεθόδου των πινάκων για τον υπολογισμό της ανακλαστικότητας και της διαπερατότητας των λεπτών υμενίων.

5.4.3 Μέθοδος υπολογισμού πάχους λεπτών υμενίων με τη βοήθεια της μεθόδου Manifacier.

5.4.4 Προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού πάχους πολύ λεπτών υμενίων

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ**

6.1 Περιγραφή – παρουσίαση της διάταξης PLD και των υποσυστημάτων της

6.1.1 Εναπόθεση λεπτών υμενίων με laser

6.1.1.1 Nd:YAG laser

6.1.1.2 Θάλαμος εναπόθεσης

6.1.1.3 Διάταξη οπτικών εξαρτημάτων για την οδήγηση της δέσμης laser

6.1.1.4 Βάση τοποθέτησης στόχου

6.1.1.5 Συσκευή για θέρμανση και στήριξη υποστρώματος

6.1.1.6 Μετρητές πίεσης

6.1.1.7 Αντλίες

- Περιστροφικές

- Διαχύσεως

- 6.1.2 Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της PLD
  - 6.1.2.1 Προετοιμασία δείγματος
  - 6.1.2.2 Διαδικασία εναπόθεσης
- 6.2 Περιγραφή – παρουσίαση διάταξης εγχάραξης
  - 6.2.1 Υποσύστημα (1)
    - 6.2.1.1 Οπτικά εξαρτήματα
  - 6.2.2 Υποσύστημα (2)
    - 6.2.2.1 Οπτική ίνα
    - 6.2.2.2. Φασματόμετρο
    - 6.2.2.3 Φωτοπολλαπλασιαστής
  - 6.2.3 Πειραματική διαδικασία εγχάραξης υμενίων

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

- 7.1 Στάδια- Βήματα της Πειραματικής διαδικασίας
- 7.2 Εναπόθεση και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων ZnO
- 7.3 Οπτικές μετρήσεις
- 7.4 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού (Au) πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού
- 7.5 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού (Au) πάνω σε λεπτά υμένια ZnO
- 7.6 Μελέτη βιομηχανικού δείγματος ZnO – Εγχάραξη με laser
  - 7.6.1 Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων – υπολογισμός πάχους
  - 7.6.2 Εγχάραξη με laser λεπτού υμενίου ZnO

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>: ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ**

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**



# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>**

## **ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ**

### **ΚΑΙ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

#### **1.1 Η Ανάγκη για Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία**

Από την Βιομηχανική επανάσταση και έπειτα, οι ανάγκες των κοινωνιών για παραγωγή και χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας αυξήθηκαν ραγδαία. Οι σύγχρονες κοινωνίες καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες ενέργειας για την θέρμανση χώρων (κατοικιών και γραφείων), τα μέσα μεταφοράς, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και για την λειτουργία των Βιομηχανικών Μονάδων. Με την πρόοδο της Οικονομίας και την αύξηση του βιοτικού επιπέδου, η ενεργειακή ζήτηση ολοένα αυξάνεται.

Στις μέρες μας, το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που καταναλώνουμε προέρχεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας που είναι το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, ο λιγνίτης. Τα αποθέματα αυτά ωστόσο είναι περιορισμένα και υπολογίζεται ότι θα εκλείψουν στο άμεσο μέλλον, επιτρέποντας την εκμετάλλευσή τους για 40-50 χρόνια ακόμη έως την εξάντλησή τους.

Από την άλλη πλευρά, οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Α.Π.Ε.) θεωρούνται πρακτικά ανεξάντλητες. Ο Ήλιος, ο άνεμος, τα ποτάμια, οι οργανικές ύλες όπως το ξύλο και ακόμη τα απορρίμματα οικιακής και γεωργικής προέλευσης, είναι πηγές ενέργειας που η προσφορά τους δεν εξαντλείται ποτέ. Υπάρχουν σε αφθονία στο φυσικό μας περιβάλλον και είναι οι πρώτες μορφές ενέργειας που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος, σχεδόν αποκλειστικά, μέχρι τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, οπότε και στράφηκε στην εντατική χρήση του άνθρακα και των υδρογονανθράκων του.

Από τις εναλλακτικές πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμία και η αποδεδμευόμενη από βιομάζες, οι πιο κατάλληλες για τη χώρα μας θεωρούνται η ηλιακή και η αιολική.

Η ηλιακή ενέργεια εκμεταλλεύεται την ηλιακή ακτινοβολία για την παραγωγή ηλεκτρισμού και έχει χρήση τόσο σε θερμικές όσο και σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Η θερμική αξιοποίηση περιλαμβάνει τη συλλογή της ηλιακής ενέργειας για την παραγωγή θερμότητας κυρίως για θέρμανση νερού (π.χ.: ηλιακός θερμοσίφωνας), ή

μετατροπή του σε ατμό για την κίνηση ατμοστροβίλων κατά περίπτωση. Από την άλλη, τα φωτοβολταϊκά συστήματα μετατρέπουν άμεσα την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρισμό με την χρήση φωτοβολταϊκών στοιχείων ή συστοιχειών τους, μέσω του φωτοβολταϊκού (φωτοηλεκτρικού) φαινομένου. Κατά το φαινόμενο αυτό πραγματοποιείται η μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια στηριζόμενο στην ιδιότητα ορισμένων στοιχείων του περιοδικού πίνακα να εμφανίζουν ηλεκτρική τάση στα άκρα τους, όταν στη επιφάνειά τους προσπίπτει το ηλιακό φως.

## **1.2 Η Αξία της Φωτοβολταϊκής Τεχνολογίας**

Η ηλιακή ενέργεια συμφέρει στις περιπτώσεις εκείνες όπου παρέχονται κίνητρα και υπάρχει ξεκάθαρη πολιτική στήριξης της ηλιακής τεχνολογίας. Όταν, για παράδειγμα, παρέχεται ενισχυμένη τιμή της πωλούμενης ηλιακής κιλοβατώρας (όπως ισχύει στη χώρα μας), τότε ο καταναλωτής όχι μόνο κάνει απόσβεση της επένδυσης, αλλά έχει και ένα λογικό κέρδος από την παραγωγή και τροφοδοσία πράσινης ενέργειας στο δίκτυο.

Στις περιπτώσεις πάλι των αυτόνομων φωτοβολταϊκών συστημάτων σε εφαρμογές εκτός δικτύου, η ανταγωνιστική τεχνολογία είναι οι πανάκριβες στη λειτουργία τους, θορυβώδεις και ρυπογόνες ηλεκτρογεννήτριες, οπότε τα φωτοβολταϊκά είναι μια συμφέρουσα εναλλακτική λύση. Τα κριτήρια όμως δεν πρέπει να είναι μόνο οικονομικά. Στην καθημερινή μας ζωή κάνουμε επιλογές που δεν υπολογίζουν ούτε το κόστος ούτε το χρόνο απόσβεσης [1.1], [1.2].

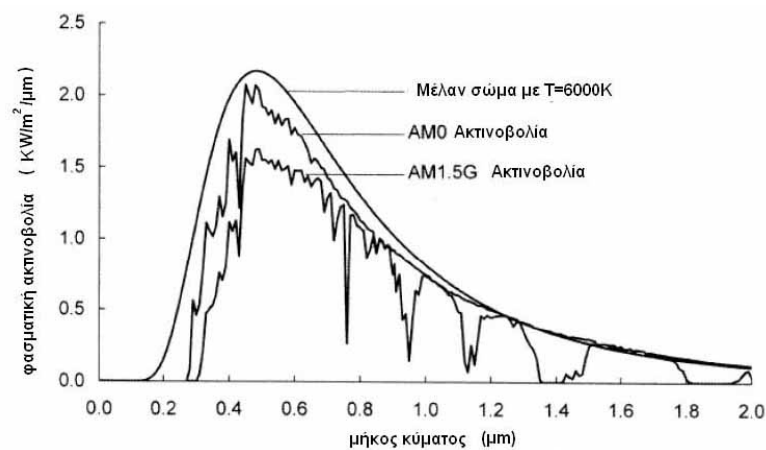
## **1.3 Ηλιακή ενέργεια και φωτοβολταϊκό φαινόμενο**

### **1.3.1 Ηλιακή ακτινοβολία**

Ο ήλιος παρέχει ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας, χωρίς την οποία δεν θα μπορούσε να υπάρχει ζωή στη Γη. Η ενέργεια που απελευθερώνεται προέρχεται από τη σύντηξη των ατόμων του υδρογόνου ( $H_2$ ) σε ήλιο ( $He$ ) και μόνο ένα μικρό μέρος αυτής (περίπου δύο εκατομμυριοστά) φθάνει τελικά στην επιφάνεια του πλανήτη μας. Το ποσό της ενέργειας αυτής είναι ισοδύναμο με περίπου 10.000 φορές τις παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες και συνεπώς αρκεί να αξιοποιηθεί μόνον το 0,01% αυτής ώστε να καλυφθεί το σύνολο των ενεργειακών αναγκών της ανθρωπότητας [1.3].

Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας έξω από την ατμόσφαιρα της Γης εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ του ήλιου και της Γης. Κατά τη διάρκεια του έτους αυτή κυμαίνεται μεταξύ  $1,47 \times 10^8$  km και  $1,52 \times 10^8$  km, με αποτέλεσμα, η ακτινοβολία  $E_Q$  να κυμαίνεται μεταξύ 1325 - 1412 W/m<sup>2</sup>. Η μέση τιμή της αναφέρεται ως η ηλιακή σταθερά:  $E_Q = 1367 \text{ W/m}^2$ .

Αυτό το επίπεδο ακτινοβολίας δεν φτάνει στην επιφάνεια της Γης. Η ατμόσφαιρα της Γης μειώνει την ηλιακή ακτινοβολία μέσω **ανάκλασης**, **απορρόφησης** από το όζον, τους υδρατμούς, το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα κ.λ.π. και **σκέδασης**, που προκαλείται από τα μόρια του αέρα, τα σωματίδια σκόνης ή τη ρύπανση [1.3].

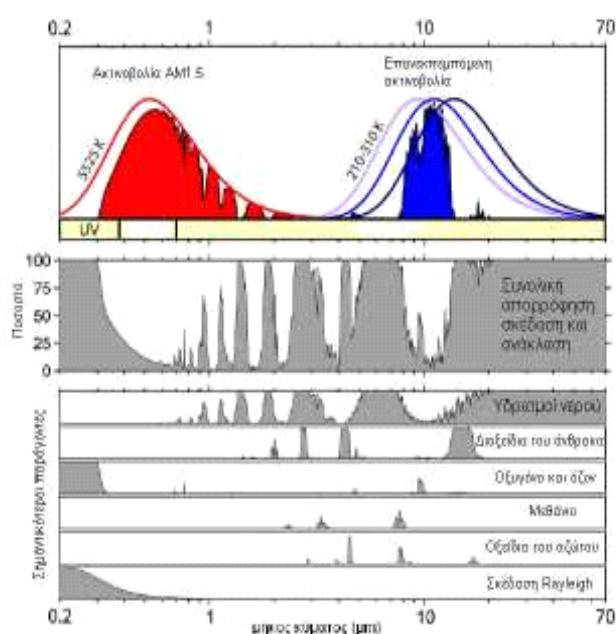


**Εικόνα 1.1:** Σύγκριση φάσματος ακτινοβολίας AM0, AM1.5

Οι τρεις (3) παραπάνω μηχανισμοί (απορρόφηση, σκέδαση και ανάκλαση) επιδρούν έτσι ώστε να τροποποιήσουν την ηλιακή ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και υψηλής ενέργειας, καθώς αυτή περνάει μέσα από την ατμόσφαιρα της Γης. Η απορρόφηση περιλαμβάνει την μετατροπή της προσπίπτουσας ενέργειας σε θερμότητα και τη μερική επανεκπομπή της ως ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος [1.6].

Όπου:

|                |                                                                                                                                    |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ΑΜΟ</b>     | Ακτινοβολία στο διάστημα ή σε μηδενική ατμόσφαιρα                                                                                  |
| <b>ΑΜ1</b>     | Αναφέρεται στον Ήλιο που βρίσκεται ακριβώς κατακόρυφα στο επίπεδο του Γήινου παρατηρητή.                                           |
| <b>Α.Μ.1.5</b> | Τυπικό ηλιακό φάσμα στην επιφάνεια της Γης σε μία ηλιόλουστη μέρα και χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τους ηλιακούς συλλέκτες. |



**Εικόνα 1.2:** Εκπεμπόμενη ακτινοβολία από την ατμόσφαιρα και οι παράγοντες που την επηρεάζουν[1.6].

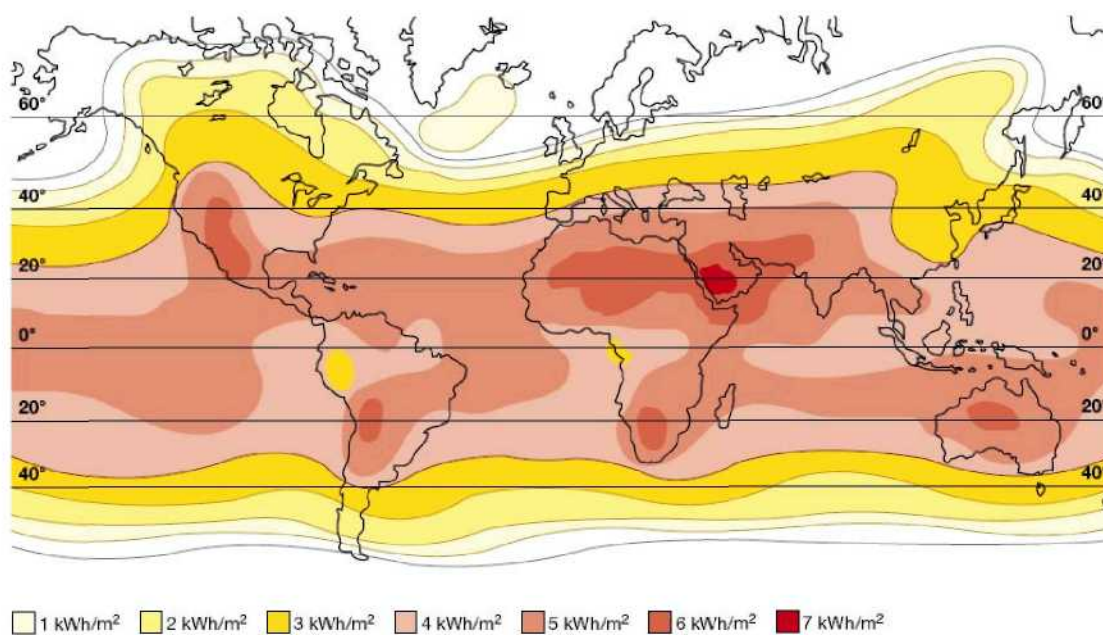
Η σκέδαση επιδρά στην αλλαγή της κατεύθυνση της ακτινοβολίας, η οποία συνδέεται και με το μήκος κύματος και προκαλείται εξαιτίας της ύπαρξης των μορίων του αέρα, των υδρατμών, αλλά και της σκόνης που αιωρείται στην ατμόσφαιρα. Η ανάκλαση που πραγματοποιείται στις διεπιφάνειες δεν έχει σημαντική επίδραση και είναι ανεξάρτητη από το μήκος κύματος, ενώ όσον αφορά την απορρόφηση, η υπεριώδης ακτινοβολία απορροφάται από το όζον και η υπέρυθη από τους υδρατμούς. Η ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος απορροφάται στην ιονόσφαιρα από το άζωτο ( $N_2$ ) και το οξυγόνο ( $O_2$ ), ενώ το μεγαλύτερο μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας απορροφάται από το όζον, με σχεδόν απόλυτη



απορρόφηση από το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{O}$  και έτσι η μετάδοση βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Ωστόσο, η συγκεκριμένη περιοχή του ηλιακού φάσματος δεν αφορά τις φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Έτσι η απορρόφηση, η σκέδαση και η ανάκλαση έχουν σαν αποτέλεσμα το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας που διατίθεται για εφαρμογές στη Γη, να βρίσκεται ανάμεσα στα  $0.29 \mu\text{m}$  και τα  $2.5 \mu\text{m}$  [1.6].

Η ηλιακή ακτινοβολία ποικίλλει σημαντικά, ανάλογα με την περιφέρεια της Γης, όπως φαίνεται στην εικόνα(1.3) [1.3]. Αν και όλη η γη δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία, η ποσότητά της που τελικά φθάνει στην επιφάνεια κάθε τόπου εξαρτάται κυρίως από τη γεωμετρική του θέση, την εποχή και τη νεφοκάλυψη (βλ. εικ. 1.3). Η έρημος π.χ. δέχεται περίπου το διπλάσιο ποσό ηλιακής ενέργειας από άλλες περιοχές [1.5].



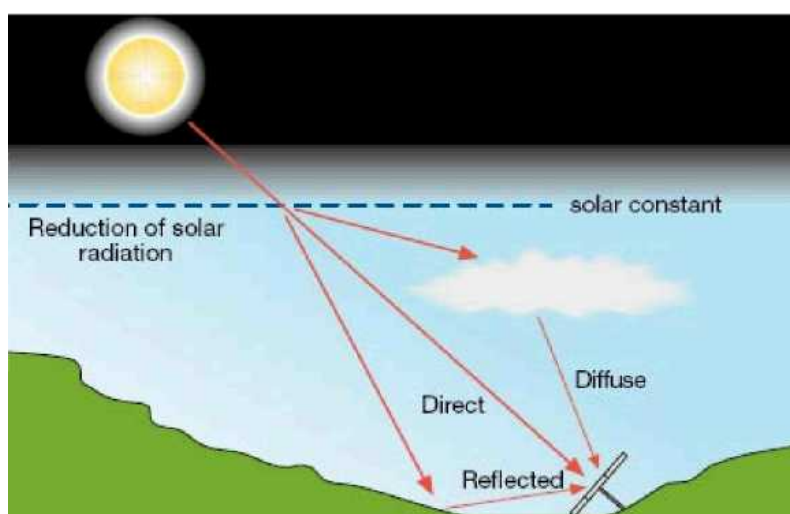
**Εικόνα 1.3:** Μέσος όρος της ηλιακής ακτινοβολίας σε κεκλιμένο επίπεδο  $30^\circ$  (νότιο) σε κάθε περιοχή του πλανήτη [ $\text{kWh}/\text{m}^2/\text{day}$ ] [1.4]

Η ολική ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω σε μια οριζόντια ή κεκλιμένη επιφάνεια, έχει δυο συνιστώσες: την **άμεση** και την **διάχυτη** ηλιακή ακτινοβολία.

**Άμεση ηλιακή ακτινοβολία** είναι αυτή η οποία φτάνει απ' ευθείας από τον ηλιακό δίσκο στην επιφάνεια του εδάφους, χωρίς να έχει υποστεί σκέδαση κατά τη διαδρομή της μέσα στην ατμόσφαιρα. Εξαρτάται από την απόσταση Ήλιου - Γης,

την ηλιακή απόκλιση ( $\delta$ ), το ηλιακό ύψος ( $\alpha$ ), το γεωγραφικό πλάτος του τόπου ( $\varphi$ ), το υψόμετρο του τόπου ( $h$ ), την κλίση της επιφάνειας επί της οποίας προσπίπτει ( $\beta$ ), καθώς και από την απορρόφηση και διάχυση την οποία υφίσταται μέσα στην ατμόσφαιρα.

**Διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία** είναι το ποσό της ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια του εδάφους μετά την ανάκλαση ή σκέδαση μέσα στην ατμόσφαιρα, αλλά και μετά από ανάκλαση πάνω στην επιφάνεια της Γης. Η διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία εξαρτάται από το ηλιακό ύψος ( $\alpha$ ), το υψόμετρο του τόπου, τη λευκαύγεια του εδάφους, το ποσό και το είδος των νεφών, καθώς και από την παρουσία διαφόρων κέντρων σκεδάσεως (αερολυμάτων, υδροσταγόνων κ.α.) που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα (εικ. 1.4). Το χειμώνα, ο ουρανός είναι συννεφιασμένος και η διάχυτη συνιστώσα είναι μεγαλύτερη από την άμεση [1.3].



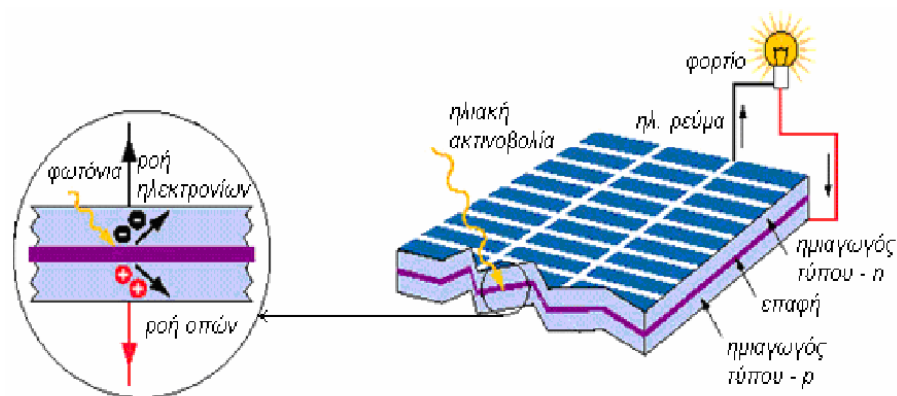
**Εικόνα 1.4:** Συνιστώσες της ηλιακής ακτινοβολίας [1.4]

Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση που διανύει η ηλιακή ακτινοβολία μέσα στην ατμόσφαιρα, τόσο μικρότερο είναι το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια της Γης. Για τον λόγο αυτό η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερη κατά την θερινή περίοδο σε σχέση με τη χειμερινή. Τέλος, όσο πιο κάθετα προσπίπτει η ηλιακή ακτινοβολία πάνω σε μια επιφάνεια στην Γη τόσο μεγαλύτερη είναι η έντασή της. Η Ελλάδα παρουσιάζει ένα ιδιαίτερα υψηλό ηλιακό δυναμικό, περίπου  $1.400 - 1.800 \text{ (kWh/(m}^2\cdot\text{yr))}$  ετησίως σε

οριζόντιο επίπεδο, ανάλογα το γεωγραφικό πλάτος και το ανάγλυφο της περιοχής[1.3].

### **1.3.2 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο**

Στην εικόνα (1.5) που ακολουθεί φαίνεται η λειτουργία του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε μία ηλιακή κυψέλη. [1.14] Πρόκειται για την απορρόφηση της ενέργειας του φωτός από τα ηλεκτρόνια των ατόμων του φωτοβολταϊκού στοιχείου και την απόδραση των ηλεκτρονίων αυτών από τις δέσμιές τους θέσεις, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρεύματος. Το ηλεκτρικό πεδίο που προϋπάρχει στην ηλιακή κυψέλη οδηγεί το ρεύμα στο φορτίο.



**Εικόνα (1.5)** Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στην ηλιακή κυψέλη [1.15]

Πιο αναλυτικά, η ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει στην εμπρόσθια όψη της ηλιακής κυψέλης, όπου είναι τοποθετημένο το μεταλλικό πλέγμα και αποτελεί το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια της κυψέλης. Εν συνεχεία, βρίσκεται η ετεροεπαφή p - n, η οποία επιτυγχάνεται με την επαφή ενός n-τύπου και ενός p-τύπου ημιαγωγού. Τέλος, στο πίσω μέρος της κυψέλης βρίσκεται το δεύτερο μεταλλικό ηλεκτρόδιο. Συμπερασματικά, μία ηλιακή κυψέλη αποτελεί μία δίοδο, που λειτουργεί απορροφώντας ηλιακή ακτινοβολία.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, συμπεριλαμβανομένου και του ηλιακού φωτός, είναι φωτόνια που μεταφέρουν συγκεκριμένα ποσά ενέργειας. Η ενέργεια ενός φωτονίου  $E$  συνδέεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας  $\nu$  (Hz) και το μήκος κύματος  $\lambda$  (m) με τη σχέση:

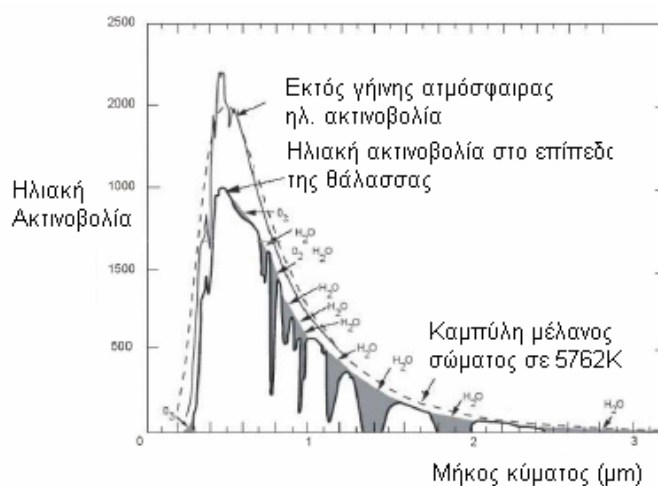
$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.1)$$

Όπου  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$  (σταθερά του Planck)

$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$  (η ταχύτητα του φωτός).

Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του p - τύπου ημιαγωγού, μπορεί να δημιουργήσει ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών και να συνεισφέρει στη διαδικασία της ενεργειακής μετατροπής. Επομένως, η φύση του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας έχει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση των ηλιακών κυψελών.

Στην εικόνα (1.6) φαίνεται το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, όπου φαίνεται η ποσότητα των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνεια της θάλασσας σε συνάρτηση με το μήκος κύματός τους.



**Εικόνα (1.6):** Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας

#### **1.4 Ιστορική εξέλιξη των φωτοβολταϊκών διατάξεων έως σήμερα**

Οι πρώτες παρατηρήσεις πάνω στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, έγιναν από τον 19χρονο τότε Γάλλο φυσικό Edmond Becquerel το 1839, ο οποίος ανακάλυψε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο καθώς πειραματιζόταν με ηλεκτρολυτικό στοιχείο αποτελούμενο από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια σε αγωγίμο υγρό στο οποίο η ροή αυξανόταν με την έκθεση στον ήλιο. Οι σημειώσεις του γύρω από το φαινόμενο είχαν φανεί πολύ ενδιαφέρουσες στην επιστημονική κοινότητα, αλλά χωρίς πρακτική εφαρμογή.

Το 1876 ο Willoughby Smith με τον μαθητή του Williams Adams παρατήρησε ένα ακόμη φαινόμενο, αυτό της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, μετά την έκθεση

σεληνίου (Se) στον ήλιο. Η απόδοση στην περίπτωση αυτή ήταν μόλις 1%, ωστόσο η συγκεκριμένη ανακάλυψη ήταν πολύ σημαντική, αφού πλέον αποδείχθηκε ότι ένα στοιχείο μπορούσε να μετατρέψει το φως σε ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς θέρμανση και χωρίς κινούμενα μέρη.

Το 1883 ο Αμερικανός εφευρέτης Charles Fritz παρήγαγε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 1 - 2% από φύλλα σεληνίου.

Μεγαλύτερη εξέλιξη σημειώθηκε κατά τη διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα, όταν αναπτύχθηκε η κβαντική θεωρία από τον Albert Einstein και έγινε κατανοητή η φύση του φωτός [1.13].

Το 1918 Ο Πολωνός Jan Czochralski κατασκεύασε το πρώτο στοιχείο μονοκρυσταλλικού πυριτίου με μία μέθοδο, η οποία χρησιμοποιείται βελτιστοποιημένη ακόμα και σήμερα.

Το 1949 οι Αμερικανοί Shockley, Bardeen και Brattain ανακάλυψαν το τρανζίστορ, διευκρινίζοντας τη φυσική των p και n ενώσεων των ημιαγώγιμων υλικών [1.11].

Όμως, το σημαντικότερο βήμα στην εξέλιξη της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας έγινε την άνοιξη του 1953. Στα εργαστήρια της εταιρείας Bell οι επιστήμονες Gerald Pearson, Daryl Chapin και Calvin Fuller, καθώς ερευνούσαν το στοιχείο πυρίτιο (Si) για πιθανές εφαρμογές στην ηλεκτρονική, εφηύραν το πρώτο φωτοβολταϊκό στοιχείο, διαπιστώνοντας παράλληλα ότι είναι πιο αποδοτικό από αυτά που είχαν κατασκευαστεί από σελήνιο. Η Bell Telephone Laboratories σχεδίασε λίγο αργότερα Φ/Β στοιχεία πυριτίου με απόδοση 4%. Έτσι, άνοιξε ο δρόμος για νέα επιτεύγματα στον κλάδο, με διαρκώς αυξανόμενες αποδόσεις, νέες μεθόδους παραγωγής Φ/Β στοιχείων και χρήση διαφορετικών υλικών από το πυρίτιο [1.13].

Το 1956 κατασκευάστηκε φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση κοντά στο 6%, ενώ αργότερα κατασκευάστηκε φωτοβολταϊκό στοιχείο από πυρίτιο, το οποίο λειτούργησε με απόδοση 10% [1.12].

Τα φωτοβολταϊκά ξεκίνησαν να εμπορευματοποιούνται, αλλά λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής τους, η εφαρμογή τους ήταν δυνατή μόνο σε ειδικές περιπτώσεις αυτόνομων συστημάτων. Η έρευνα όμως προχωρούσε και η απόδοση των Φ/Β συνεχώς βελτιωνόταν. Κυριότερος πελάτης των φωτοβολταϊκών τις δεκαετίες που ακολούθησαν ήταν η NASA.

Το 1958 στάλθηκαν στο διάστημα 108 μεμονωμένα ηλιακά στοιχεία. Η σύνδεση τους σε σειρά ξεκίνησε λίγα χρόνια αργότερα. Το 1970 η ετήσια παραγωγή φωτοβολταϊκών πλαισίων για διαστημικές εφαρμογές ήταν  $500\text{m}^2$ . Η τεχνολογία αυτή βρήκε εφαρμογή στην τροφοδότηση διαστημικών δορυφόρων, όπως το 1985 στον δορυφόρο Vanguard I (βλ. εικ. 1.7) που αποτέλεσε το πρώτο όχημα που χρησιμοποιούσε ηλεκτρική ενέργεια προερχόμενη από τον Ήλιο [1.13].

Η επίγεια χρήση ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του 1970, εξαιτίας της πετρελαϊκής κρίσης του 1973-74 και παράλληλα έδωσε ερεθίσματα για ερευνητική μελέτη. Το 1976 κατασκευάστηκαν οι πρώτες φωτοβολταϊκές κυψέλες άμορφου πυριτίου από τους David Carlson και Christopher Wronski των RCA Laboratories. Οι κυψέλες του άμορφου πυριτίου επέτρεψαν την ανάπτυξη της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων (Thin films).



**Εικόνα (1.7):** Ο δορυφόρος Vanguard I

Μέχρι το 1990, υπήρξε μειωμένο ενδιαφέρον εκ μέρους των Η.Π.Α., για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον Ήλιο και πολλές ήταν οι εταιρείες που εξαγοράστηκαν από Γερμανικά και Ιαπωνικά συμφέροντα. Όμως το 1990, ο Α΄ Πόλεμος του Κόλπου πυροδότησε εκ νέου το ενδιαφέρον των ΗΠΑ για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και στα μέσα της δεκαετίας αυτής άρχισε η ραγδαία ανάπτυξη στην αγορά των φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Από οικονομικής απόψεως, οι υψηλές τιμές στα φωτοβολταϊκά ήταν ο σημαντικότερος λόγος που δεν υπήρχε περισσότερο ενθουσιώδης αποδοχή από την αγορά. Ενδεικτικά, η τιμή των φωτοβολταϊκών ξεκινάει από τα 500\$ ανά εγκατεστημένο Watt το 1956, ενώ μετά από 14 χρόνια, το 1970 αγγίζει τα 100\$/Watt. Το 1973 οι βελτιώσεις στις μεθόδους παραγωγής φέρνουν το κόστος των φωτοβολταϊκών στα 50\$/Watt.

Η πρώτη εγκατάσταση Φ/Β που φτάνει στα επίπεδα του 1MW γίνεται στην Καλιφόρνια το 1980 από την ARCO Solar χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα και σύστημα παρακολούθησης της τροχιάς του ηλίου 2 αξόνων. Η εξέλιξη αρχίζει πλέον να γίνεται με ταχύτερους ρυθμούς και το 1983 η παγκόσμια παραγωγή Φ/Β φτάνει τα 22MW, ενώ ο συνολικός τζίρος τα 250.000.000\$.

Το 1999 η εταιρία Spectrolab σε συνεργασία με το National Renewable Energy Laboratory (NREL) των Η.Π.Α. αναπτύσσουν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 32.3%. Την ίδια χρονιά, το ρεκόρ στην απόδοση των Thin Films φτάνει στο 18.8%. Η παραγωγή όλων των τεχνολογιών των Φ/Β πλαισίων φτάνει συνολικά τα 200 MW.

Από το 2004 και μετά, η μαζική είσοδος μεγάλων εταιρειών στον χώρο των Φ/Β φέρνει την μαζική παραγωγή και αυτή με την σειρά της την τιμή των διασυνδεδεμένων συστημάτων στα 6.5 ευρώ/Wp. Γερμανία και Ιαπωνία κυριαρχούν στην κατασκευή Φ/Β πλαισίων και πλέον σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες αρχίζουν, με τον έναν (παραγωγή εξοπλισμού) ή τον άλλον τρόπο (κατασκευή φ/β εγκαταστάσεων), να υιοθετούν τις τεχνολογίες των φωτοβολταϊκών και να τις παγιώνουν στην συνείδηση των επενδυτών, αλλά και των καταναλωτών ενέργειας. Η συνολική παραγωγή το 2004 έφτασε τα 1.200 MW, ενώ ο τζίρος της ίδιας χρονιάς άγγιξε τα 6.500.000.000\$ [1.13].

Στις μέρες μας, με οικονομίες μεγάλης κλίμακας έχουν επιτευχθεί μεγάλες αποδόσεις στα κρυσταλλικά κυρίως υλικά και αρκετές χώρες, με πρωτοπόρες την Γερμανία και την Ιαπωνία, να έχουν ήδη επενδύσει τεράστια κονδύλια με σκοπό την ευρύτερη εκμετάλλευση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

### **1.5 Πλεονεκτήματα Φωτοβολταϊκής Τεχνολογίας**

Οι ηλιακές κυψέλες επιτυγχάνουν μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική με αρκετά καλή απόδοση, ενώ δύναται να παρέχουν ενέργεια σχεδόν μόνιμα, με χαμηλό κόστος λειτουργίας και χωρίς να μολύνουν ταυτόχρονα το περιβάλλον.

Όλα τα φωτοβολταϊκά συστήματα μοιράζονται τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Μηδενική ρύπανση της ατμόσφαιρας.
- Μηδενικό κόστος λειτουργίας (ελάχιστη συντήρηση).

- Αξιοπιστία και μεγάλη διάρκεια ζωής των ηλιακών στοιχείων (20 χρόνια λειτουργία στο ονομαστικό σημείο).
- Αθόρυβη λειτουργία
- Απεξάρτηση από την τροφοδοσία καυσίμων για τις απομακρυσμένες περιοχές.
- Χαμηλό μεταφορικό κόστος.
- Δυνατότητα επέκτασης του συστήματος ανάλογα με τις ανάγκες.
- Δυνατότητα ενσωμάτωσής τους σε προσόψεις και οροφές κτηρίων [1.1].

Η εγκατάσταση και χρήση των φωτοβολταϊκών διατάξεων προσδίδουν οφέλη τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην κοινωνία: για τον καταναλωτή, για τις αγορές ενέργειας και για τη βιώσιμη ανάπτυξη.

Τα φωτοβολταϊκά είναι μία από τις πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες της νέας εποχής που ανατέλλει στο χώρο της ενέργειας, που θα χαρακτηρίζεται ολοένα και περισσότερο από τις μικρές αποκεντρωμένες εφαρμογές σε ένα περιβάλλον απελευθερωμένης αγοράς. Τα μικρά, ευέλικτα συστήματα που μπορούν να εφαρμοστούν σε επίπεδο κατοικίας, εμπορικού κτιρίου ή μικρού σταθμού ηλεκτροπαραγωγής (όπως π.χ. τα φωτοβολταϊκά, τα μικρά συστήματα συμπαραγωγής, οι μικροτουρμπίνες και οι κυψέλες καυσίμου) αναμένεται να κατακτήσουν ένα σημαντικό μερίδιο της ενεργειακής αγοράς στα επόμενα χρόνια.

Η ηλιακή ενέργεια είναι καθαρή, ανεξάντλητη, ήπια και ανανεώσιμη. Η ηλιακή ακτινοβολία δεν ελέγχεται από κανέναν και αποτελεί ένα ανεξάντλητο εγχώριο ενεργειακό πόρο, που παρέχει ανεξαρτησία, προβλεψιμότητα και ασφάλεια στην ενεργειακή τροφοδοσία.

Τα φωτοβολταϊκά παρέχουν τον απόλυτο έλεγχο στον καταναλωτή και άμεση πρόσβαση στα στοιχεία που αφορούν την παραγόμενη και καταναλισκόμενη ενέργεια. Τον καθιστούν έτσι πιο προσεκτικό στην κατανάλωση της ενέργειας και συμβάλλουν με τον τρόπο αυτό στην ορθολογική χρήση και εξοικονόμηση αυτής. Δεδομένου ότι η παραγωγή και η κατανάλωση του ηλιακού ηλεκτρισμού γίνεται τοπικά, αποφεύγονται οι σημαντικές απώλειες της μεταφοράς και διανομής



του, επιτυγχάνοντας εξοικονόμηση της τάξης του 10% σε σχέση με τη συμβατική παροχή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω του δικτύου.

Τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών είναι αδιαμφισβήτητα. Κάθε kWh που παράγεται από φωτοβολταϊκά, και όχι από συμβατικά καύσιμα, συνεπάγεται την αποφυγή έκλυσης  $\sim 1 \text{ kg CO}_2$  στην ατμόσφαιρα (με βάση το σημερινό ενεργειακό μείγμα στην Ελλάδα και τις μέσες απώλειες του δικτύου). 1 kW που παράγεται από φωτοβολταϊκά αποτρέπει κάθε χρόνο την έκλυση 1,3 tn  $\text{CO}_2$ , για την απορρόφηση του οποίου χρειάζονται 2 στρέμματα δάσους ή περίπου 100 δέντρα. Για να παραχθεί ίδιας ποσότητας ηλεκτρική ενέργεια από πετρέλαιο, απαιτούνται 2,2 βαρέλια κάθε χρόνο. Από περιβαλλοντικής άποψης, αποφεύγοντας 1.300 kg  $\text{CO}_2$  ετησίως είναι σαν να διανύει ένα μέσο αυτοκίνητο 7.000 km λιγότερα κάθε χρόνο.

Επιπλέον, η υποκατάσταση ρυπογόνων καυσίμων από φωτοβολταϊκά συνεπάγεται λιγότερες εκπομπές άλλων επικίνδυνων ρύπων (όπως τα αιωρούμενα μικροσωματίδια, τα οξείδια του αζώτου, οι ενώσεις του θείου, κ.λπ.). Οι εκπομπές  $\text{CO}_2$  πυροδοτούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και αλλάζουν το κλίμα της Γης, ενώ η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον [1.1],[1.2].



**Εικόνα (1.8):** Αντιστοίχιση φωτοβολταϊκής και παραγόμενης από πετρέλαιο ενέργειας [1.1]

Η βαθμιαία αύξηση των μικρών ηλεκτροπαραγωγών μπορεί να καλύψει αποτελεσματικά τη διαρκή αύξηση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία σε διαφορετική περίπτωση θα έπρεπε να καλυφθεί με μεγάλες επενδύσεις για σταθμούς

ηλεκτροπαραγωγής. Η παραγωγή ηλεκτρισμού από μικρούς παραγωγούς μπορεί να περιορίσει επίσης την ανάγκη επενδύσεων σε νέες γραμμές μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας. Το κόστος μιας νέας γραμμής μεταφοράς είναι πολύ υψηλό, αν λάβουμε υπόψη μας πέρα από τον τεχνολογικό εξοπλισμό και θέματα που σχετίζονται με τις αλλαγές στις χρήσεις της γης.

Οι διάφοροι μικροί παραγωγοί "πράσινης" ηλεκτρικής ενέργειας αποτελούν ιδανική λύση για τη μελλοντική παροχή ηλεκτρικής ενέργειας στις περιπτώσεις όπου αμφισβητείται η ασφάλεια της παροχής. Η τοπική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας δεν έχει τις δαπανηρές ενεργειακές απώλειες που παρουσιάζει το ηλεκτρικό δίκτυο (στην Ελλάδα *ανέρχονται σε 10% κατά μέσο όρο*). Από την άλλη, η μέγιστη παραγωγή ηλιακού ηλεκτρισμού συμπίπτει χρονικά με τις ημερήσιες αιχμές της ζήτησης, ιδίως τους καλοκαιρινούς μήνες, βοηθώντας έτσι στην εξομάλυνση των αιχμών φορτίου, την αποφυγή black-out και στη μείωση του συνολικού κόστους της ηλεκτροπαραγωγής, δεδομένου ότι η κάλυψη αυτών των αιχμών είναι ιδιαίτερα δαπανηρή. Σημειωτέον ότι, κάθε ώρα black-out κοστίζει στην εθνική οικονομία 25 - 40 εκατ. ευρώ. Μελέτες σε περιοχές με αντίστοιχες κλιματικές συνθήκες με την Ελλάδα έδειξαν ότι κάθε MW φωτοβολταϊκών αντικαθιστά έως και 0,8 MW συμβατικών μονάδων ηλεκτροπαραγωγής κατά τις καλοκαιρινές ώρες αιχμής. Ο μέσος συντελεστής εγγυημένης ισχύος (capacity credit) των φωτοβολταϊκών σε ετήσια βάση είναι, σε περιοχές σαν τη δική μας, 64% και ανέρχεται σε 80% τις καλοκαιρινές ώρες αιχμής [1.1]

Το κόστος είναι ανάλογο με άλλες μικρές πηγές ενέργειας, όπως γεννήτριες diesel. Το μόνο μειονέκτημα είναι το μεγάλο κεφάλαιο που απαιτείται για μία τέτοια επένδυση. Για το λόγο αυτό αναπτύσσονται διάφοροι μηχανισμοί χρηματοδότησης ή φοροαπαλλαγών για τέτοιου είδους επενδύσεις.

Όμως, επειδή η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών συγκρινόμενη με τις συμβατικές πηγές ενέργειας υστερεί ακόμα σε απόδοση, θα πρέπει να εξελιχθεί ακόμα περισσότερο και να γίνει ακόμα πιο ανταγωνιστική, γεγονός που έχει στρέψει την επιστήμη στην έρευνα για νέα υλικά και τρόπους εφαρμογής αυτών στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία[1.13].

### **1.6 Παράγοντες ανάπτυξης των φωτοβολταϊκών στην Ελλάδα**

Η Ελλάδα παρουσιάζει αξιοσημείωτες προϋποθέσεις για ανάπτυξη και εφαρμογή των Φ/Β συστημάτων. Οι λόγοι για την προώθηση της Φ/Β τεχνολογίας, της έρευνας και των εφαρμογών στην Ελλάδα συνοψίζονται ως ακολούθως:

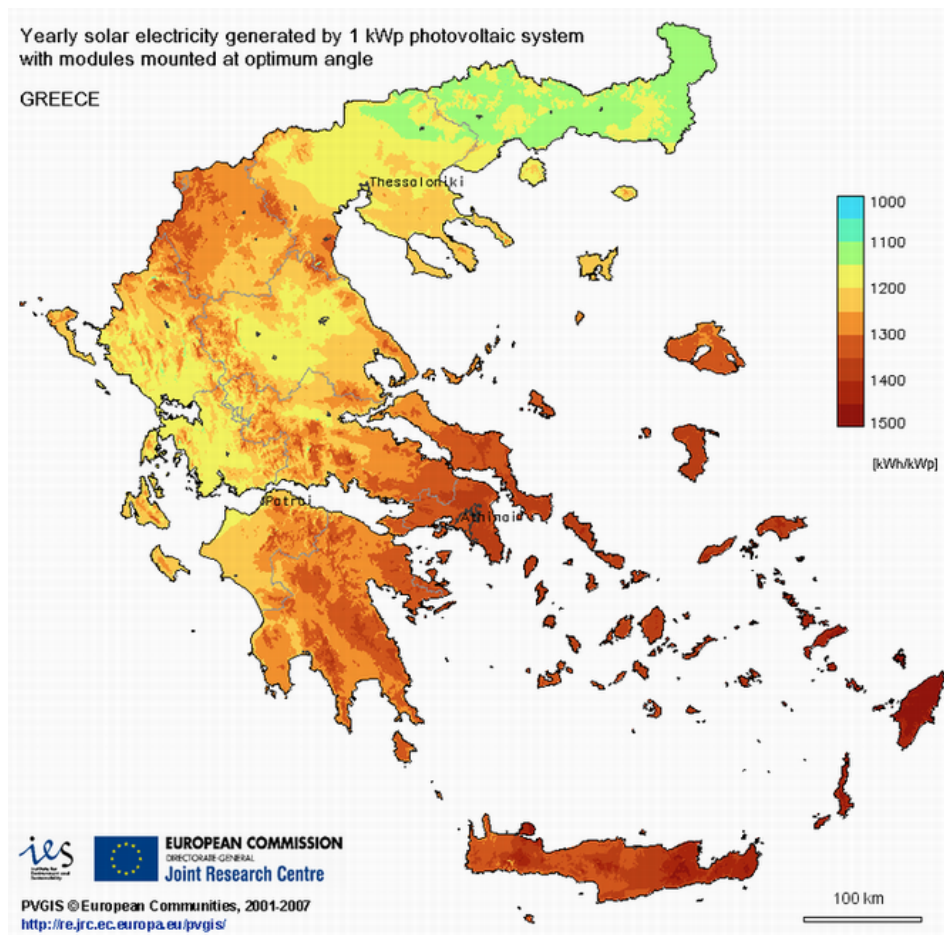
- ♦ Αξιοποίηση μιας εγχώριας και ανανεώσιμης πηγής ενέργειας που είναι σε αφθονία, με συμβολή στην ασφάλεια παροχής ενέργειας.
- ♦ Υποστήριξη του τουριστικού τομέα για ανάπτυξη φιλική προς το περιβάλλον και οικολογικό τουρισμό, ιδιαίτερα στα νησιά. Η ενεργειακή εξάρτηση των νησιωτικών σταθμών παραγωγής ενέργειας από το πετρέλαιο και το τεράστιο κόστος μεταφοράς της, έχουν άμεσο αρνητικό αντίκτυπο στην ποιότητα ζωής των κατοίκων, στην τουριστική ανάπτυξη και στο κόστος παραγωγής ενέργειας, το οποίο τελικώς χρεώνεται η ΔΕΗ.
- ♦ Ενίσχυση του ηλεκτρικού δικτύου τις ώρες των μεσημβρινών αιχμών, όπου τα Φ/Β παράγουν το μεγάλο μέρος ηλεκτρικής ενέργειας, ιδιαίτερα κατά τη θερινή περίοδο που παρατηρείται έλλειψη ή πολύ υψηλό κόστος ενέργειας.
- ♦ Μείωση των απωλειών του δικτύου, με την παραγωγή ενέργειας στον τόπο της κατανάλωσης, ελάφρυνση των γραμμών και χρονική μετάθεση των επενδύσεων στο δίκτυο.
- ♦ Περιορισμός του ρυθμού ανάπτυξης νέων κεντρικών σταθμών ισχύος συμβατικής τεχνολογίας.
- ♦ Συμβολή στη μείωση των διακοπών ηλεκτροδότησης λόγω υπερφόρτωσης του δικτύου ΔΕΗ.
- ♦ Σταδιακή απεξάρτηση από το πετρέλαιο και κάθε μορφής εισαγόμενη ενέργεια και εξασφάλιση της παροχής ενέργειας μέσω αποκεντρωμένης παραγωγής.
- ♦ Κοινωνική προσφορά του παραγωγού / καταναλωτή και συμβολή στην αειφόρο ανάπτυξη, την ποιότητα ζωής και προστασία του περιβάλλοντος στα αστικά κέντρα και στην περιφέρεια.
- ♦ Ανάπτυξη οικονομικών δραστηριοτήτων με σημαντική συμβολή σε αναπτυξιακούς και κοινωνικούς στόχους.

- ♦ Ανάπτυξη της Ελληνικής Βιομηχανίας Φ/Β Συστημάτων με άριστες προοπτικές για πλήρη κάλυψη της Ελληνικής αγοράς και εξαγωγικές δραστηριότητες. Δημιουργία νέων θέσεων εργασίας και ανάπτυξη Ελληνικής τεχνογνωσίας [1.9].

Σε συνδυασμό με το νέο αναπτυξιακό νόμο θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών στην Ελλάδα, εκμεταλλευόμενη την προνομιακή γεωγραφική θέση που κατέχει η χώρα μας και τις μεγάλες περιόδους ηλιοφάνειας, όπως φαίνεται και από τον χάρτη που ακολουθεί στον οποίο παρατηρούμε ότι ολόκληρη η επικράτεια βρίσκεται σε ζώνες με ηλεκτροπαραγωγή μεγαλύτερη των 1.100 Kwh/Kwp. (εικ. 1.9).

Στο μεγαλύτερο τμήμα της χώρα μας η ηλιοφάνεια διαρκεί περισσότερες από 2700 ώρες το χρόνο. Στη Δυτική Μακεδονία και την Ήπειρο εμφανίζει τις μικρότερες τιμές, κυμαινόμενη από 2200 ως 2300 ώρες, ενώ στη Ρόδο και τη νότια Κρήτη ξεπερνά τις 3100 ώρες ετησίως. Συνεπώς η Ελλάδα αποτελεί μία από τις κατεξοχήν κατάλληλες περιοχές της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) για εφαρμογές εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας [1.5].

Στον πίνακα 1.1 φαίνεται η ετήσια πυκνότητα της ηλιακής ακτινοβολίας για διάφορα κεκλιμένα επίπεδα και διαφορετικές πόλεις της Ελλάδας.



**Εικόνα (1.9):** Απεικονίζεται η ηλεκτρική ενέργεια που θα παρήγαγε ένα φωτοβολταϊκό σύστημα ισχύος 1 kWp σε ένα έτος έχοντας βέλτιστο προσανατολισμό.

|                    | 0°   | 30°  | 45°  | 60°  | 90°  |
|--------------------|------|------|------|------|------|
| <b>Αθήνα</b>       | 1581 | 1730 | 1680 | 1549 | 1090 |
| <b>Θεσσαλονίκη</b> | 1403 | 1544 | 1505 | 1395 | 1000 |
| <b>Κόρινθος</b>    | 1526 | 1666 | 1617 | 1490 | 1050 |
| <b>Πάρος</b>       | 1629 | 1751 | 1685 | 1538 | 1058 |
| <b>Πάτρα</b>       | 1479 | 1611 | 1563 | 1441 | 1018 |
| <b>Χανιά</b>       | 1630 | 1738 | 1667 | 1517 | 1033 |

**Πίνακας 1.1:** Συνολική ετήσια ηλιακή ακτινοβολία ( $kWh/m^2$ ) σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας, σε επίπεδα με κλίση 0°, 30°, 45°, 60° και 90° και προσανατολισμό προς το Νότο[1.8]

## 1.7 Στατιστικά στοιχεία φωτοβολταϊκών συστημάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό θα αναφερθούν κάποια σημαντικά στατιστικά στοιχεία σε σχέση με τα φωτοβολταϊκά συστήματα, τόσο σε εγχώριο όσο και σε διεθνές επίπεδο. Έτσι, θα μπορέσουμε να αποκομίσουμε μία γενική εικόνα για το πώς κινείται η αγορά των φωτοβολταϊκών μέχρι σήμερα.

### 1.7.1 Εγχώρια στοιχεία

| 2010                            | Διασυνδεδεμένα | Αυτόνομα | Σύνολο |
|---------------------------------|----------------|----------|--------|
| Ετήσια εγκατ. ισχύς Φ/Β (MWh)   | 150,3          | 0,1      | 150,4  |
| Συνολική εγκατ. ισχύς Φ/Β (MWh) | 198,5          | 6,9      | 205,4  |

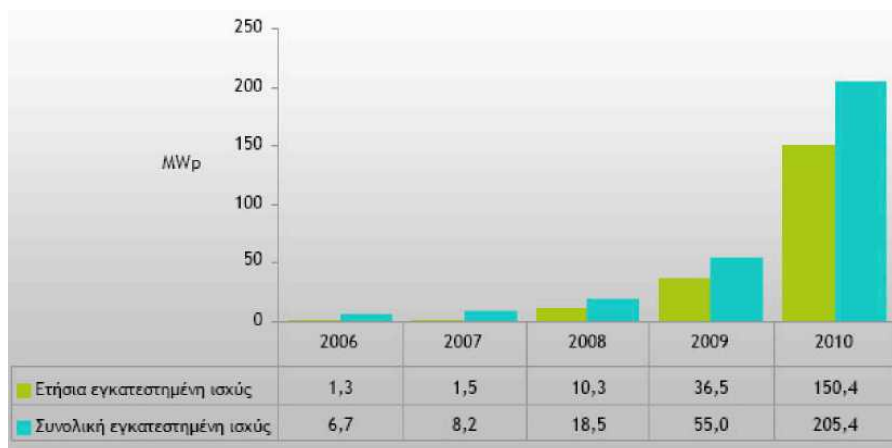
*Πίνακας 1.2: Εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκών συστημάτων στην Ελλάδα το 2010*

| Διασυνδεδεμένα Συστήματα 2010 (KWp) | Στέγες<10 | <20  | 20-150 | >150 |
|-------------------------------------|-----------|------|--------|------|
| Συνολική εγκατ. ισχύς Φ/Β (MWh)     | 7,4       | 22,6 | 117,0  | 51,5 |

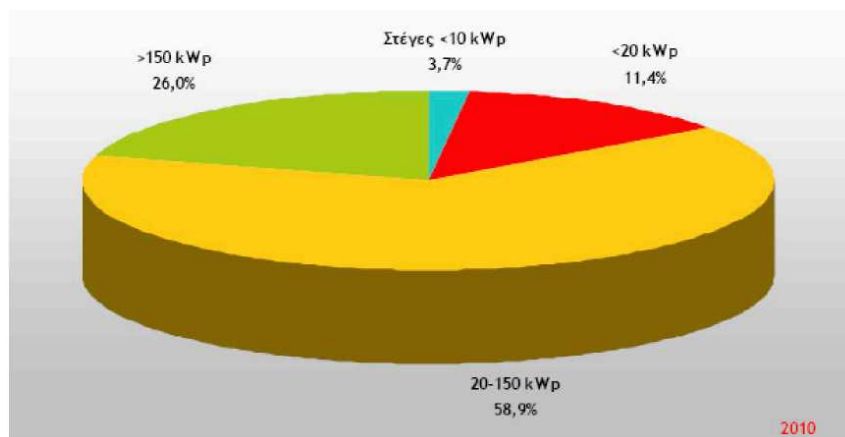
*Πίνακας 1.3: Κατανομή διασυνδεδεμένων συστημάτων στην Ελλάδα το 2010*

Κατά το έτος 2010 η εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκών συστημάτων που προστέθηκε ήταν τριπλάσια από την συνολικά εγκατεστημένη εγχώρια ισχύ που υπήρχε ως το 2009, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2 και στην εικόνα (1.10). Επίσης, όπως παρατηρείται στον πίνακα 1.3 και στην εικόνα (1.11), μεγαλύτερο μερίδιο από πλευράς εγκατεστημένης ισχύος στην ελληνική αγορά φωτοβολταϊκών καταλαμβάνουν τα συστήματα σε γήπεδα και αγροτικές εκτάσεις. Είναι σημαντικό δε να σημειωθεί ότι η αύξηση στις επενδύσεις στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία είναι άμεση συνέπεια των ευνοϊκών για την ηλιακή ενέργεια νόμων του 2009 και 2010.

**Νόμος 3851/2010:** «Επιτάχυνση της ανάπτυξης των Α.Π.Ε. για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και άλλες διατάξεις σε θέματα αρμοδιότητας του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής». [1.23]

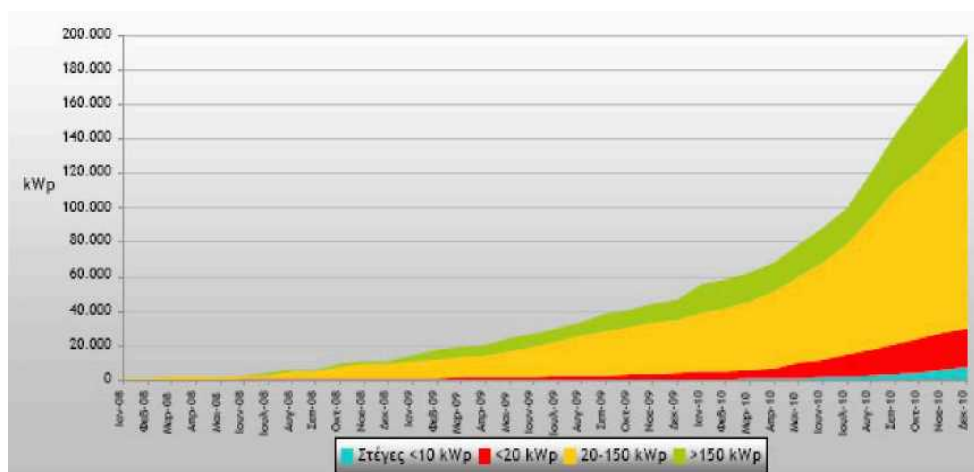


**Εικόνα (1.10):** Ελληνική αγορά φωτοβολταϊκών ανά έτος [1.24]



**Εικόνα (1.11):** Κατανομή διασυνδεδεμένων συστημάτων στην Ελλάδα (ανά ισχύ) [1.24]

Στην εικόνα (1.12) φαίνεται ότι η αύξηση της εγκατεστημένης ισχύος στην Ελλάδα ακολουθεί, κατά τους τελευταίους μήνες, εκθετική πορεία. Από την άλλη τα επιτρεπόμενα όρια ανάπτυξης της φωτοβολταϊκής ενέργειας για τα επόμενα χρόνια εκτιμάται ότι θα μπορούσαν να είναι μεγαλύτερα.



**Εικόνα (1.12)** Ανάπτυξη διασυνδεδεμένων συστημάτων στην Ελλάδα [1.24]

Το ευνοϊκότερο νομικό πλαίσιο χαίρουν τα μικρά συστήματα σε οικιακές και εμπορικές στέγες ως 10 KWp. Όπως φαίνεται και στις εικόνες (1.13) και (1.14), ο αριθμός των αιτήσεων για εγκατάσταση τέτοιων συστημάτων αυξάνεται διαρκώς, γεγονός που αντικατοπτρίζει το μεγάλο ενδιαφέρον που υπάρχει για το νέο και εύελικτο αυτό τύπο επενδύσεων.



**Εικόνα (1.13):** Ανάπτυξη συστημάτων (αριθμός) για ηλιακές στέγες < 10 KWp το 09-10 στην Ελλάδα [1.24]





**Εικόνα (1.14):** Ανάπτυξη συστημάτων (ισχύς) για ηλιακές στέγες <10 KWp το 2009-2010 στην Ελλάδα [1.24]

Λόγω του ενδιαφέροντος για νέες επενδύσεις στον τομέα των φωτοβολταϊκών συστημάτων, αρχίζουν να δραστηριοποιούνται περισσότερες εταιρίες. Η πλειονότητα τους είτε αναλαμβάνει την μελέτη και εγκατάσταση του φωτοβολταϊκού συστήματος, είτε εισάγει τον εξοπλισμό από χώρες του εξωτερικού (κυρίως Γερμανία και Κίνα) και τον μεταπωλεί στις προαναφερθείσες εταιρίες. Δεν απουσιάζουν, παρόλα αυτά, και οι ελληνικές εταιρίες παραγωγής, τόσο μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών πλαισίων, όσο και των λιγότερο διαδεδομένων πλαισίων τύπου thin film. Στον πίνακα 1.4 αναφέρονται οι ελληνικές εταιρίες κατασκευής φωτοβολταϊκών, καθώς και κάποια συνοπτικά στοιχεία για αυτές.

| Μονάδες παραγωγής Φ/Β     | Προϊόντα                  | Περιοχή | Ετήσια δυναμικότητα | Παραγωγή 2010 | Αριθμός εργαζομένων |
|---------------------------|---------------------------|---------|---------------------|---------------|---------------------|
| <b>Exel Group</b>         | Φ/Β πλαίσια               | Κυκλίκ  | 50 MW               | 8             | 120                 |
| <b>Heliosphera</b>        | Thin Film                 | Τρίπολη | 60 MW               | 24            | 197                 |
| <b>Silcio/Piritium</b>    | Cells, Φ/Β πλαίσια        | Πάτρα   | 29/9,5 MW           | 20,2 / 7,76   | 122                 |
| <b>Solar Cells Hellas</b> | Wafers, Cells Φ/Β πλαίσια | Πάτρα   | 80/80/80 MW         | 50/48/10      | 320                 |
| <b>Stel Solar</b>         | Φ/Β πλαίσια               | Κυκλίκ  | 10 MW               | 1,3           | 25                  |

**Πίνακας 1.4:** Ελληνικές εταιρίες παραγωγής Φ/Β πλαισίων [1.24]



**Εικόνα (1.15):** Παραδείγματα θέσεων εργασίας στον τομέα των φωτοβολταϊκών [1.24]

Υπολογίζεται ότι στον τομέα των φωτοβολταϊκών συστημάτων στην Ελλάδα αντιστοιχούν περίπου 4.250 θέσεις εργασίας.

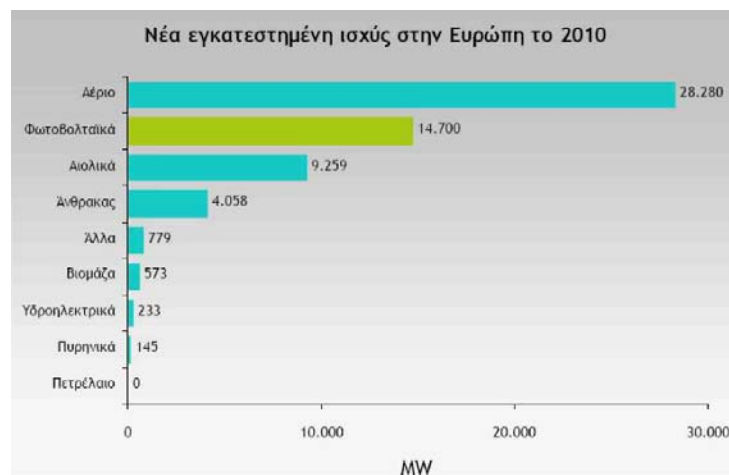
### 1.8.2 Διεθνή στοιχεία



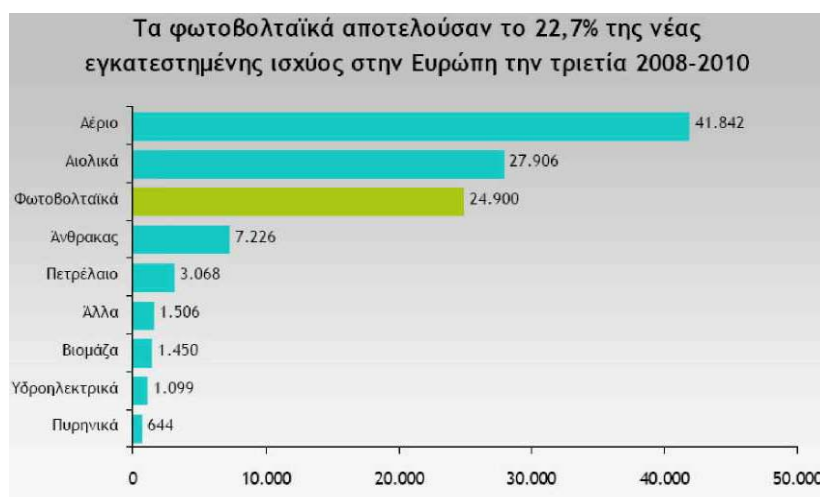
**Εικόνα (1.16):** Εξέλιξη διεθνούς αγοράς φωτοβολταϊκών την τελευταία δεκαετία [1.25]

Στην εικόνα (1.16) φαίνεται η εξέλιξη της διεθνούς αγοράς φωτοβολταϊκών συστημάτων την τελευταία δεκαετία. Το 2010 η συνολική εγκατεστημένη ισχύς υπερδιπλασιάστηκε σε σχέση με το 2009, φτάνοντας τα 40 GWp. Στην εικόνα (1.17) φαίνεται η νέα εγκατεστημένη ισχύς από κάθε ενεργειακή πηγή στην Ευρώπη το 2010. Σε αυτό τον τομέα, τα φωτοβολταϊκά καταλαμβάνουν τη δεύτερη θέση (μετά το φυσικό αέριο), ενώ στην τρίτη έρχεται η ατομική ενέργεια.

Αντίστοιχα στην τριετία 2008 ως 2010, η νέα εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκών συστημάτων στην Ευρώπη κατέχει την τρίτη θέση μετά το φυσικό αέριο και την αιολική ενέργεια, όπως φαίνεται στην εικόνα (1.18). Από τις παραπάνω εικόνες γίνεται εμφανές ότι οι επενδύσεις στις εναλλακτικές πηγές ενέργειας (κυρίως αιολική και ηλιακή) κερδίζουν ολοένα και μεγαλύτερο έδαφος σε σχέση με τις επενδύσεις σε συμβατικές πηγές, κυρίως λόγω των προβλημάτων ρύπανσης και εξάντλησης των τελευταίων[1.2].



**Εικόνα (1.17):** Νέα εγκατεστημένη ισχύς από όλες τις ενεργειακές πηγές στην Ευρώπη το 2010 [1.25].



**Εικόνα (1.18):** Εγκατεστημένη ισχύς Φ/Β συστημάτων στην Ευρώπη στην τριετία 2008 – 2010 [1.25].

### **1.8 Βασικοί τύποι φωτοβολταϊκών συστημάτων**

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- ♦ αυτόνομα
- ♦ διασυνδεδεμένα

#### **1.8.1 Αυτόνομα συστήματα**

Αυτόνομα συστήματα είναι τα συστήματα που δεν είναι συνδεδεμένα με το κεντρικό δίκτυο και αποτελούνται από φωτοβολταϊκά πλαίσια και ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας (μπαταρίες) που εγγυώνται την παροχή ηλεκτρισμού ακόμα και όταν ο φωτισμός είναι ασθενής ή έχει σκοτάδι. Εφόσον η φωτοβολταϊκή γεννήτρια παράγει συνεχές ρεύμα, αν ο χρήστης του συστήματος επιθυμεί εναλλασσόμενο, τότε είναι απαραίτητη η χρήση αντιστροφέα.

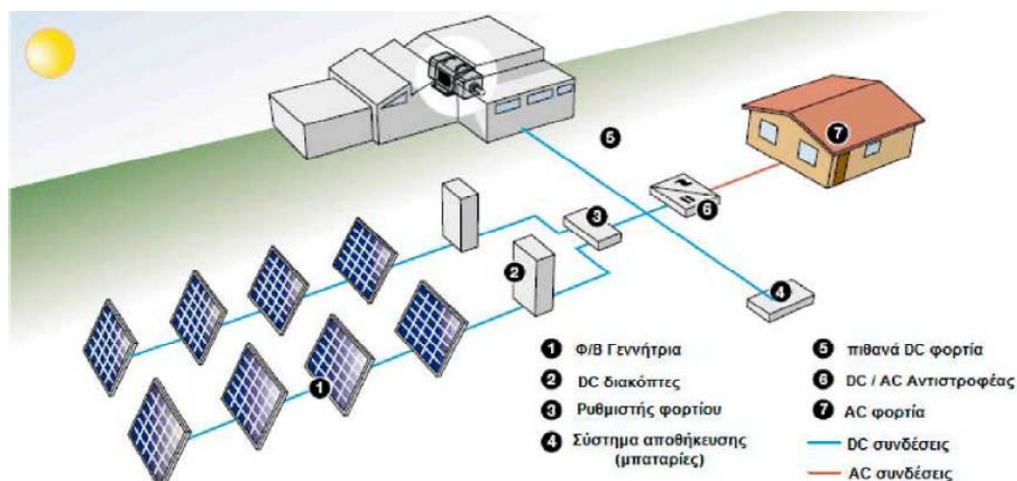
Αυτά τα συστήματα είναι πλεονεκτικά από τεχνικής και οικονομικής άποψης όταν δεν υπάρχει ηλεκτρικό δίκτυο ή όταν η σύνδεση με αυτό δεν είναι αρκετά εύκολη. Συνήθως βρίσκουν εφαρμογή σε:

- ❖ ραδιοφωνικούς αναμεταδότες, παρατηρητήρια καιρικών και σεισμικών συνθηκών και σταθμούς μετάδοσης δεδομένων
- ❖ συστήματα σήμανσης και φωτισμού σε δρόμους, λιμάνια και αεροδρόμια
- ❖ διαφημιστικές εγκαταστάσεις
- ❖ καταφύγια σε μεγάλα υψόμετρα
- ❖ κάμπινγκ



**Εικόνα (1.19):** Τυπικές εφαρμογές αυτόνομου Φ/Β συστήματος [1.26]

Στην εικόνα (1.19) παρουσιάζονται κάποιες τυπικές εφαρμογές αυτόνομων Φ/Β συστημάτων, ενώ στην εικόνα (1.20) φαίνεται μία τυπική διάταξη ενός τέτοιου συστήματος. Η φωτοβολταϊκή γεννήτρια παράγει DC ρεύμα το οποίο τροφοδοτεί τυχόν DC φορτία. Κατ'όπιν ο αντιστροφέας μετατρέπει το DC ρεύμα σε AC με αποτέλεσμα να τροφοδοτούνται τα συνηθισμένα AC φορτία που χρήστη (π.χ. οικιακά).



**Εικόνα (1.20):** Αυτόνομο Φ/Β σύστημα [1.4]

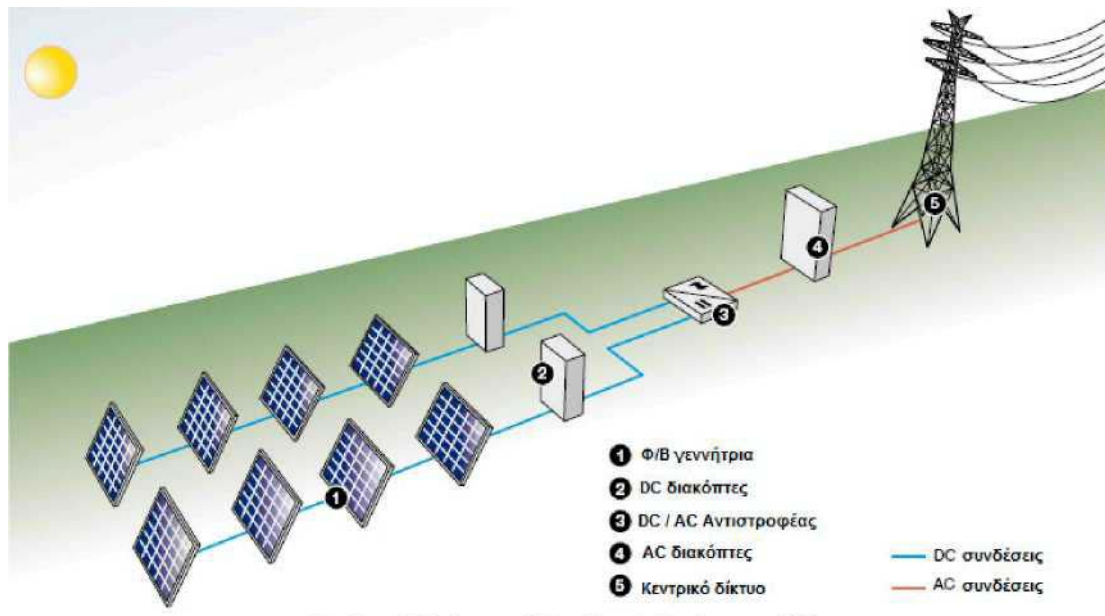
### 1.8.2 Διασυνδεδεμένα συστήματα

Αποτελείται από μία συστοιχία Φ/Β στοιχείων, η οποία μέσω ενός αντιστροφέα είναι διασυνδεδεμένη με το ηλεκτρικό δίκτυο. Συνήθως σε εφαρμογές μικρής εγκατεστημένης ισχύος, όπου τα φωτοβολταϊκά πρέπει να καλύψουν συγκεκριμένο φορτίο, το δίκτυο χρησιμοποιείται ως μέσο για την προσωρινή αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας. Σε κεντρικά συστήματα μεγάλης εγκατεστημένης ισχύος, η παραγόμενη από τα Φ/Β ενέργεια παρέχεται απευθείας στο ηλεκτρικό δίκτυο.

Το σύστημα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προσωπική όπως και για επαγγελματική χρήση (ιδιωτικές κατοικίες, γραφεία, εργοστάσια, σταθμούς παραγωγής ρεύματος κ.λ.π) [1.27].

Στην εικόνα (1.21) φαίνεται μια τυπική διάταξη ενός διασυνδεδεμένου συστήματος. Ο αντιστροφέας μετατρέπει το DC ρεύμα σε AC, το οποίο ικανοποιεί

τις απαιτήσεις του ηλεκτρικού δικτύου (σε ένταση, συχνότητα κ.λ.π). Στη συνέχεια τροφοδοτείται, μέσω κατάλληλων διακοπών, στο κεντρικό δίκτυο, είτε σε επίπεδο διανομής για τα μικρά, οικιακά έργα, είτε στη μέση τάση για τα μεγαλύτερα έργα σε γήπεδα και αγροτεμάχια.



**Εικόνα (1.21): Διασυνδεδεμένο Φ/Β σύστημα [1.4]**



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>:**

### **Η ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ – ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ZnO**

#### **2.1 Εισαγωγή**

Η αρχή πάνω στην οποία στηρίζεται η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Πρόκειται για απ' ευθείας μετατροπή που πραγματοποιείται σε ατομικό επίπεδο στο ημιαγωγίμο Φ/Β υλικό.

Η πρόσπτωση του φωτός στο Φ/Β στοιχείο ακολουθείται από ανάκλαση, απορρόφηση ή διάθλασή του μέσα από αυτό. Όμως, μόνο το μέρος εκείνο της ηλιακής ακτινοβολίας που απορροφάται από το Φ/Β στοιχείο συνεισφέρει στο φαινόμενο μετατροπής. Η ενέργεια των φωτονίων του φωτός που απορροφάται, μεταφέρεται στα ηλεκτρόνια των ατόμων του στοιχείου, με αποτέλεσμα αυτά να εγκαταλείπουν τις κανονικές τους θέσεις και να κινούνται σ' ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα, δημιουργώντας ρεύμα.

Παρακάτω θα εξηγήσουμε με ποιον τρόπο και βάση ποιων αρχών λειτουργεί η ηλιακή κυψέλη.

#### **2.2 Ημιαγωγοί- Ιδιότητες Ημιαγωγών**

Οι ηλιακές κυψέλες-(κύτταρα) είναι ως επί των πλείστον κατασκευασμένες από πυρίτιο(Si)-κρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό και άμορφο και από άλλα ημιαγωγίμα υλικά όπως GaAs, GaInP, Cu(InGa)Se<sub>2</sub>, και CdTe. Η επιλογή αυτών των υλικών σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την απορροφητική τους ικανότητα και το κόστος κατασκευής τους.

Η κατανόηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών και της λειτουργίας των ηλιακών κυψελών απαιτεί την κατανόηση βασικών εννοιών της φυσικής στερεάς κατάστασης των ημιαγωγών και ειδικότερα ορισμένες βασικές έννοιες πάνω στη θεωρία των ζωνών [2.1]-[2.5].

Ημιαγωγοί (semiconductors) είναι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν σε αγωγούς και μονωτές και η οποία αυξάνεται με

αύξηση της θερμοκρασίας. Αντιπροσωπευτικά υλικά είναι στερεά ιοντικής και ομοιοπολικής κατασκευής καθώς και ορισμένα στερεά μοριακής κατασκευής [2.6].

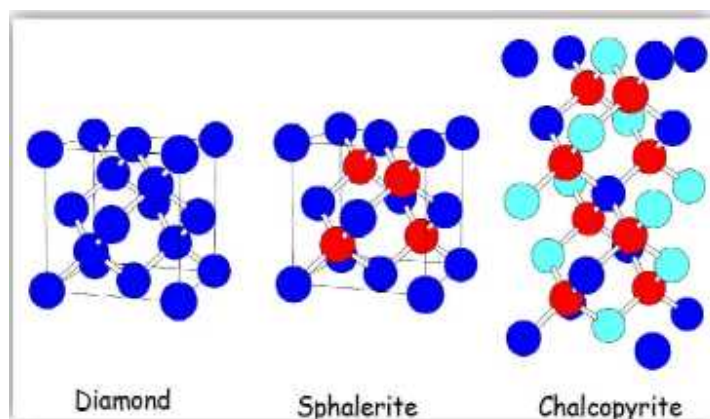
### 2.2.1 Κρυσταλλική δομή

Τα άτομα των ημιαγωγών τους είναι περιοδικά διατεταγμένα στο χώρο ως κρυσταλλικά υλικά. Αυτή η περιοδικότητα σε συνδυασμό με τις ατομικές ιδιότητες των στοιχείων, είναι αυτό που προσδίδει στους ημιαγωγούς τις ιδιαίτερες αυτές ηλεκτρονικές ιδιότητες. Στον Πιν. 2.1. δίδεται μια συντομογραφία του περιοδικού πίνακα των στοιχείων.

| I  | II | III | IV | V  | VI |
|----|----|-----|----|----|----|
|    |    | B   | C  | N  | O  |
|    |    | Al  | Si | P  | S  |
| Cu | Zn | Ga  | Ge | As | Se |
| Ag | Cd | In  | Sn | Sb | Te |

**Πίνακας 2. 1:** Συντομογραφία του περιοδικού πίνακα των στοιχείων

Το γεγονός ότι το πυρίτιο(Si), για παράδειγμα, βρίσκεται στη στήλη IV, σημαίνει ότι έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην ζώνη σθένους του. Το πυρίτιο(Si) κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, στη δομή του διαμαντιού. Μια παρόμοια χωρική διάταξη παρουσιάζουν και οι διμερείς ημιαγωγοί III-V (GaAs) και II-VI (CdTe) που κρυσταλλώνονται στην κυβική δομή του σφαλερίτη (zincblende). Οι τριμερείς ημιαγωγοί της κατηγορίας I III VI, που κρυσταλλώνονται αντιστοίχως σε δομή χαλκοπυρίτη, η οποία είναι υπερπλέγμα της δομής του σφαλερίτη (Εικ. 2.1.) [2.7].



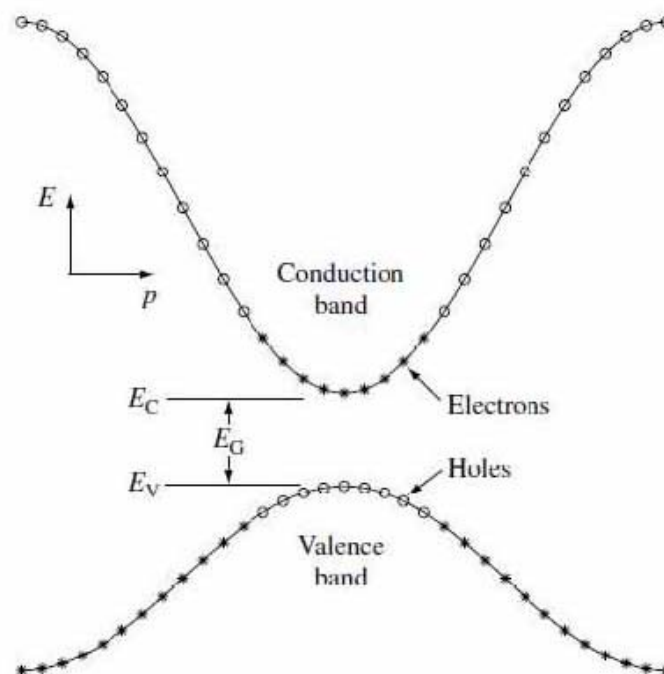
**Εικόνα (2.1):** Συνήθεις κρυσταλλικές δομές των ημιαγωγών



### 2.2.2 Δομή ηλεκτρονιακών – ενεργειακών ζωνών

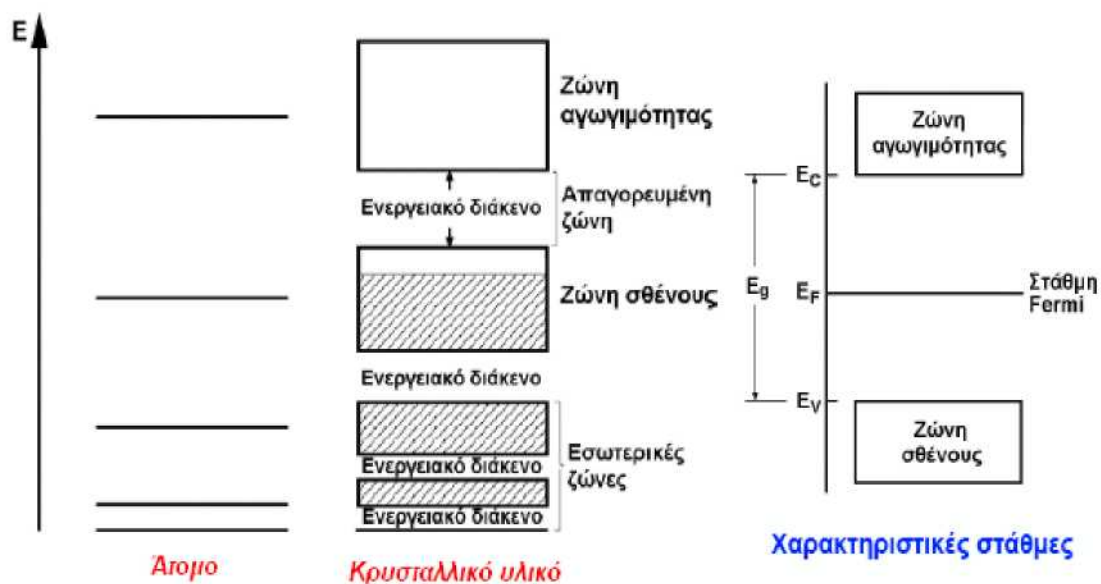
Στην Εικ. (2. 2) παρουσιάζεται μια απλοποιημένη αναπαράσταση της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών των ημιαγωγών. Στους ημιαγωγούς κάποια θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια (\*), έχουν εγκαταλείψει τα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα της ζώνης σθένους και έχουν μεταβεί στα κατώτερες ενεργειακά επίπεδα της ζώνης αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω τους κενές θέσεις. Οι κενές αυτές θέσεις θεωρούνται ως θετικοί φορείς και καλούνται οπές (ο). Το κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους, έχουν περίπου παραβολικό σχήμα και ως εκ τούτου, η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου ( $m_n^*$ ) και της οπής ( $m_p^*$ ) αντιστοίχως είναι σταθερές.

Όταν το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους ενός ημιαγωγού, βρίσκονται εκατέρωθεν ευθυγραμμισμένοι, τότε ο ημιαγωγός θεωρείται **άμεσου ενεργειακού χάσματος**. Σε αντίθετη περίπτωση ο ημιαγωγός καλείται **έμμεσου ενεργειακού χάσματος**. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από έναν ημιαγωγό και αναλύεται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου [2.8].



**Εικόνα (2.2):** Απλοποιημένη αναπαράσταση της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών ημιαγωγού άμεσου ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) σε  $T > 0$  [2.8].

Επίσης στην εικόνα (2.3) παρουσιάζεται μία απλοποιημένη αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών και των ενεργειακών σταθμών ενός κρυσταλλικού υλικού.



**Εικόνα (2.3):** Ενεργειακές ζώνες και ενεργειακές στάθμες κρυσταλλικού υλικού

Η ζώνη που αντιστοιχεί στην εξώτατη στιβάδα του ατόμου και περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους καλείται **ζώνη σθένους** και μπορεί να είναι πλήρως ή μερικά κατειλημμένη.

Οι κατώτερες ζώνες αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών στιβάδων του ατόμου, είναι πλήρως κατειλημμένες, δεν επικαλύπτονται και ονομάζονται **εσωτερικές ζώνες**.

Η πρώτη μη κατειλημμένη ζώνη πάνω από τη ζώνη σθένους ονομάζεται **ζώνη αγωγιμότητας** και περιλαμβάνει τις πιθανές ενεργειακές καταστάσεις που μπορούν να καταλάβουν διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους.

Μεταξύ γειτονικών ζωνών υπάρχουν περιοχές ενεργειών που δεν μπορούν να αποκτηθούν από τα ηλεκτρόνια και ονομάζονται **ενεργειακά διάκενα**.

Η περιοχή που παρεμβάλλεται μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται **απαγορευμένη ζώνη**. Το εύρος της

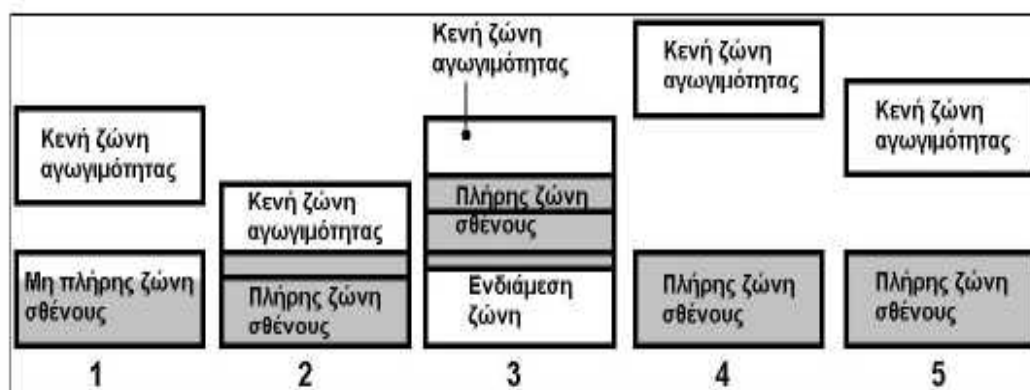
απαγορευμένης ζώνης ονομάζεται **ενεργειακό διάκενο ( $E_g$ )** και καθορίζει την ηλεκτρονική συμπεριφορά των υλικών.

Διακρίνουμε επίσης τα ακόλουθα χαρακτηριστικά ενεργειακά μεγέθη:

- $E_c$ . Κατώτερη τιμή ενέργειας στη ζώνη αγωγιμότητας.
- $E_v$ . Ανώτερη τιμή ενέργειας στη ζώνη σθένους.
- $E_F$  Ενέργεια Fermi (αντιστοιχεί στη μέση τιμή περίπου των δύο παραπάνω ενεργειών)
- $E_g = (E_c - E_v)/2$ . Ενεργειακό διάκενο

### 2.2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα με βάση τη θεωρία ζωνών

Η σχετική διάταξη των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τα διάφορα είδη υλικών έχει όπως φαίνεται στην εικόνα (2.4.):



**Εικόνα (2.4):** Εξήγηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υλικών με χρήση των ενεργειακών ζωνών. 1,2,3: Αγωγοί, 4: Μονωτής, 5: Ημιαγωγός.

Οι ενδιάμεσες ζώνες είναι πλήρως κατειλημμένες, οπότε τα ηλεκτρόνια τους δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού, δηλαδή δεν μπορούν να πάρουν ενέργεια από εξωτερική πηγή ή ηλεκτρικό πεδίο και να κινηθούν, εφόσον δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις συμπληρωμένες. Έτσι, η αγωγιμότητα του κάθε υλικού οφείλεται μόνο στα ηλεκτρόνια της τελευταίας ζώνης, δεδομένου ότι αυτή δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Είναι προφανές ότι η τελευταία μη πλήρως κατειλημμένη ζώνη θα είναι η ζώνη αγωγιμότητας, ενώ η αμέσως χαμηλότερη, πλήρως κατειλημμένη ζώνη, θα είναι η ζώνη σθένους.

Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη του στερεού είναι πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη, τα υλικά διακρίνονται σε **μονωτές**, **αγωγούς** (μέταλλα) και **ημιαγωγούς**.

Όπως παρατηρούμε, ειδικά για τους ημιαγωγούς, η ηλεκτρονική τους διάταξη που φαίνεται στην εικόνα (2.4.) - περίπτωση 5, είναι όμοια με εκείνη των μονωτών με τη διαφορά ότι το ενεργειακό διάκενο είναι πολύ μικρότερο (0,5 - 2 eV). Έτσι, ενώ σε θερμοκρασία  $T = 0\text{K}$  οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, αρκετά ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν θερμικά στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό να συμπεριφέρεται ως αγωγίμο.

## 2.2.4 Αγωγιμότητα Ημιαγωγών

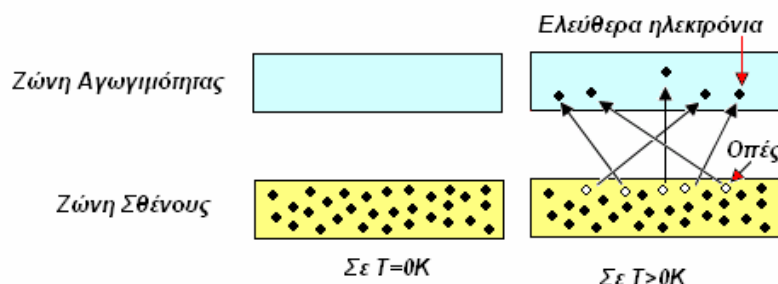
Η ηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγικών υλικών δεν είναι τόσο υψηλή όσο αυτή των αγωγών. Στους ημιαγωγούς το ενεργειακό διάκενο είναι μη μηδενικό και υπερκαλύπτεται από τα ηλεκτρόνια με σχετικά μικρή προσφορά ενέργειας. Γενικά σε χαμηλές θερμοκρασίες συμπεριφέρονται ως μονωτές, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ως αγωγοί.

Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, η διαθέσιμη ενέργεια είναι αρκετή, ώστε να προκαλέσει μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι κενές θέσεις που αφήνουν ονομάζονται **οπές** και μπορούν να καταλαμβάνονται από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και να συνεισφέρουν έτσι στην αγωγιμότητα του υλικού (βλ. εικ.(2.5)). Δηλαδή, στους ημιαγωγούς σημειώνεται αγωγιμότητα και στη ζώνη σθένους.

Για την περιγραφή της αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους βολεύει να μην χρησιμοποιείται η κίνηση των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τις οπές, αλλά η κίνηση των ίδιων των οπών (ως αποτέλεσμα της μετακίνησης ηλεκτρονίων). Οι οπές αλληλεπιδρούν με εξωτερικό πεδίο σαν να ήταν θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Συνεπώς, στους **ημιαγωγούς** υφίστανται δύο ειδών φορείς αγωγιμότητας: **ελεύθερα ηλεκτρόνια** στη ζώνη αγωγιμότητας και **οπές** στη ζώνη σθένους. Προφανώς, σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών

Όσον αφορά την εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, στους ημιαγωγούς παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία, αφού αυξάνεται το πλήθος των ηλεκτρονίων και των οπών που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.



**Εικόνα (2.5):** Μηχανισμός ανάπτυξης ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών σε ημιαγωγό

## 2.2.5 Είδη Ημιαγωγών

### 2.2.5.1. Ενδογενής ημιαγωγοί:

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί (*intrinsic semiconductors*) είναι εκείνοι στους οποίους η ηλεκτρική συμπεριφορά βασίζεται στην ενυπάρχουσα ηλεκτρονιακή δομή των καθαρών υλικών.

Χαρακτηρίζονται από τη δομή ηλεκτρονιακών ζωνών της περίπτωσης 5 της εικόνας (2.4.).

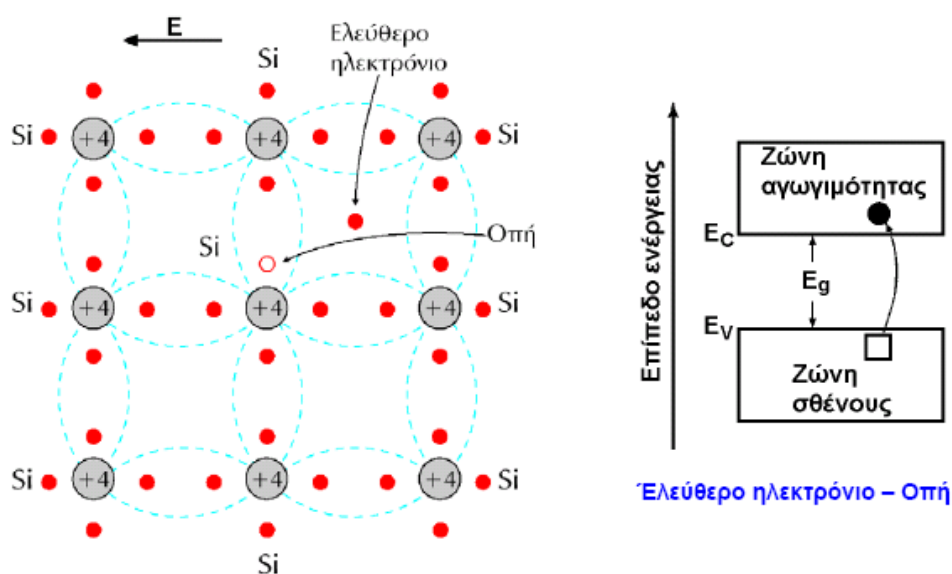
Το ενεργειακό τους διάκενο είναι μικρότερο από 2 eV π χ στο καθαρό Ge είναι 0.66 eV και στο καθαρό Si 1.12 eV.

Ενδογενή ημιαγώγιμα υλικά είναι τα δύο (2) φυσικά ημιαγώγιμα στοιχεία, Si (πυρίτιο) και Ge (γερμάνιο), της IVA ομάδας του περιοδικού πίνακα (βλ. εικ. (2.6), τα οποία έχουν σθένος 4 και τα άτομα τους συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται στην εικόνα (2.7.).

- Ενώσεις μεταξύ των στοιχείων των ομάδων IIA και VA, γνωστές και ως ενώσεις III-V, π.χ. αρσενικούχο γάλλιο (GaAs), αντιμονιούχο ίνδιο (InSb).
- Ενώσεις μεταξύ των στοιχείων των ομάδων IIB και III-V, π.χ. θειούχο κάδμιο (CdS), τελλουριούχος ψευδάργυρος (ZnTe).

|          |   | Ομάδα    |          |          |          |          |          |
|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|          |   | IIB      | IIIA     | IVΑ      | VΑ       | VIΑ      | VIIΑ     |
| Περίοδος | 2 |          | 5<br>B   | 6<br>C   | 7<br>N   | 8<br>O   | 9<br>F   |
|          | 3 |          | 13<br>Al | 14<br>Si | 15<br>P  | 16<br>S  | 17<br>Cl |
|          | 4 | 30<br>Zn | 31<br>Ga | 32<br>Ge | 33<br>As | 34<br>Se | 35<br>Br |
|          | 5 | 48<br>Cd | 49<br>In | 50<br>Sn | 51<br>Sb | 52<br>Te | 53<br>I  |
|          | 6 | 80<br>Hg | 81<br>Tl | 82<br>Pb | 83<br>Bi | 84<br>Po | 85<br>At |

Εικόνα (2.6): Περιοδικός πίνακας



Εικόνα (2.7): Σχηματική παράσταση του μηχανισμού μεταπήδησης ηλεκτρονίου και σχηματισμού οπής στον ημιαγωγό Si.

Σε αυτή την περίπτωση, η ηλεκτρική ουδετερότητα είναι αυτόματη και ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων ( $n$ ) ισούται με τον αριθμό των οπών ( $p$ ):  $n=p$ , ενώ η  $E_F$  είναι πρακτικά στη μέση του ενεργειακού χάσματος.

### 2.2.5.2 Εξωγενείς ημιαγωγοί:

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι πολύ μικρή. Υπάρχει η δυνατότητα να βελτιωθεί η αγωγιμότητα τους με ελεγχόμενη προσθήκη προσμίξεων (εμπλουτισμός). Η διαδικασία εμπλουτισμού του ενδογενούς ημιαγωγού ονομάζεται *νόθευση* (*doping*) και τα παραγόμενα προϊόντα *εξωγενείς ημιαγωγοί ή ημιαγωγοί προσμίξεων* (*extrinsic semiconductors*).

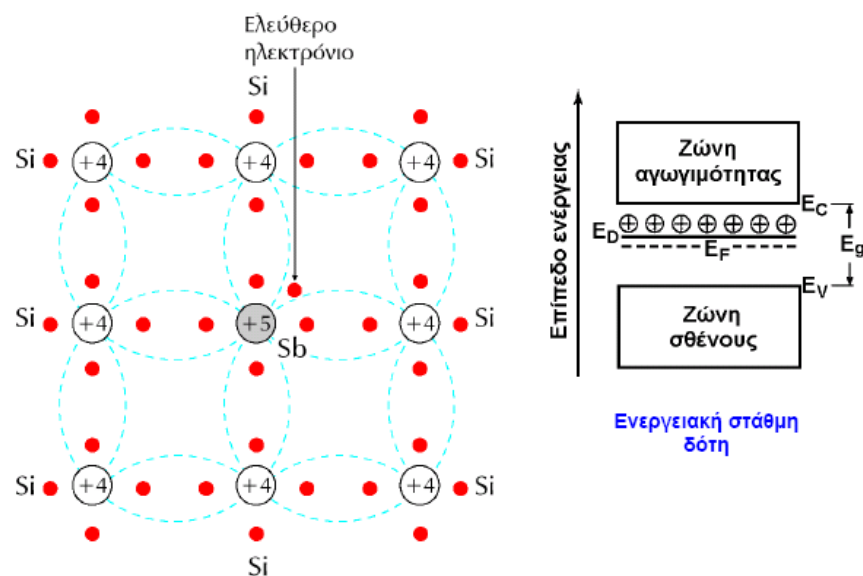
Υπάρχουν δύο τρόποι νόθευσης ημιαγωγού που αποτελείται από άτομα σθένους A:

- Προσθήκη ατόμων σθένους A+1.
- Προσθήκη ατόμων σθένους A-1.

#### α) Ημιαγωγοί Τύπου n:

Στην εικόνα (2.8) περιγράφεται η περίπτωση εισαγωγής στο κρυσταλλικό πλέγμα του Si ενός πεντασθενούς ατόμου (P, As, Sb). Τα 4 ηλεκτρόνια του ημιαγωγού σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο, που ονομάζεται **δότης** (*donor*) και μένει ένα "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο του δότη, το οποίο έχει ενέργεια  $E_D$  κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόνιο αυτό με μικρή θερμοκρασιακή διέγερση, μπορεί να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να γίνει ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, το δε άτομο-δότης μεταπίπτει σε θετικό ιόν (κατιόν).

Οι ημιαγωγοί με τέτοιου είδους εμπλουτισμό ονομάζονται **τύπου n** (negative) και οδηγούνται σε αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων. Συνεπώς, στους ημιαγωγούς-n, οι φορείς φορτίου πλειονότητας (φορείς αγωγιμότητας) είναι τα ηλεκτρόνια, ενώ οι φορείς φορτίου μειονότητας είναι οι οπές.



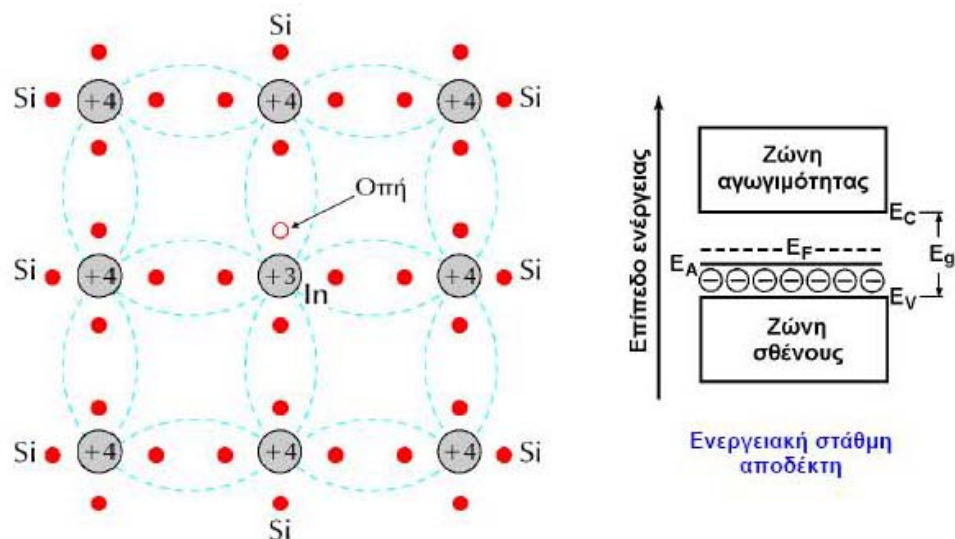
**Εικόνα (2.8): Παραγωγή ημιαγωγού τύπου n**

### **β) Ημιαγωγοί Τύπου p:**

Στη εικόνα (2.9.) παρουσιάζεται η περίπτωση εισαγωγής στο κρυσταλλικό πλέγμα του Si ενός τρισθενούς ατόμου (B, Al, Ga, In). Τα 3 ηλεκτρόνια του ημιαγωγού σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο, το οποίο ονομάζεται αποδέκτης (acceptor), δεδομένου ότι εισάγει μία οπή που μπορεί να δεχθεί ένα "αδέσμευτο" ένα ηλεκτρόνιο του ημιαγωγού, ο δε αποδέκτης μεταπίπτει σε αρνητικό ιόν (ανιόν). Δηλ. η προσθήκη του ξένου ατόμου-αποδέκτη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης  $E_A$  μέσα στο χάσμα, κοντά στη ζώνη σθένους, την οποία καταλαμβάνει το "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους, αφήνοντας έτσι νέα οπή στη ζώνη σθένους, η οποία με τον τρόπο αυτό συνεισφέρει στην αγωγιμότητα.

Οι ημιαγωγοί με τέτοιου είδους εμπλουτισμό ονομάζονται **τύπου p** (positive) και οδηγούνται σε αύξηση της συγκέντρωσης οπών. Συνεπώς, στους ημιαγωγούς-p, οι φορείς φορτίου πλειονότητας (φορείς αγωγιμότητας) είναι οπές, ενώ οι φορείς φορτίου μειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια.

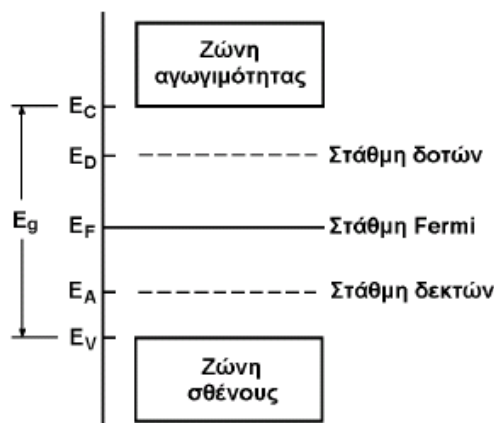
Τυπικές τιμές πυκνότητας εμπλουτισμού που χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές είναι  $10^9 - 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ . (Να σημειωθεί ότι η τυπική πυκνότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων στα συνήθη μέταλλα είναι της τάξης  $\sim 10^{24} \text{ cm}^{-1}$ ). [2.9]



**Εικόνα (2.9):** Παραγωγή ημιαγωγού τύπου p

Η συνολική ενεργειακή εικόνα των εξωγενών ημιαγωγών παρουσιάζεται στην εικόνα (2.10).



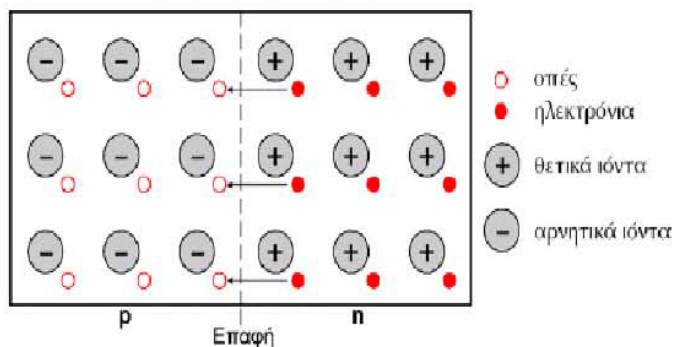


**Εικόνα (2.10):** Ενεργειακές στάθμες εξωγενών ημιαγωγών.

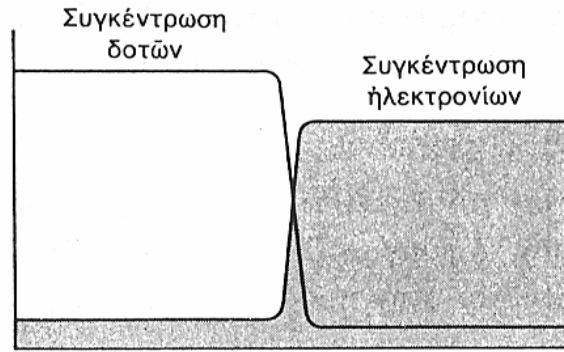
Η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω αποτελεί τη βάση για την κατασκευή όλων των ημιαγωγικών διατάξεων, συμπεριλαμβανομένων και των ηλιακών κυψελών. Ωστόσο, όταν σε έναν ημιαγωγό εισάγεται μεγάλη συγκέντρωση προσμίξεων, αυτός διαταράσσεται σημαντικά και θα πρέπει να εξετάζονται οι επιπτώσεις που έχει αυτή στην ενεργειακή του δομή. Συνήθως, το υψηλό ποσοστό προσμίξεων προκαλεί μείωση του ενεργειακού χάσματος  $E_G$  και κατά συνέπεια, αύξηση της συγκέντρωσης των ενδογενών φορέων. Η μείωση αυτή του ενεργειακού χάσματος έχει αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση των ηλιακών κυψελών [2.10].

### 2.2.6 Ετεροεπαφή p-n

Όταν φέρουμε σε επαφή δύο ημιαγωγούς, έναν τύπου-n και έναν τύπου-p, δεδομένου ότι στον κάθε ένα υπάρχει διαφορετική συγκέντρωση φορέων (ηλεκτρονίων και οπών), σημειώνεται διάχυση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό τύπου-n προς τον τύπου-p για να επανασυνδεθούν με τις οπές και αντίστροφα, όπως φαίνεται στην εικόνα (2.11)

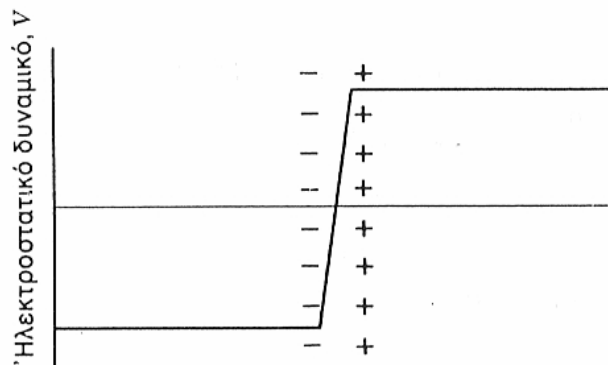


**Εικόνα (2.11):** Επαφή p-n



**Εικόνα (2.12):** Μεταβολή των συγκεντρώσεων οπών και ηλεκτρονίων κατά μήκος μίας επαφής στην οποία δεν εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού

Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η αλληλοεξουδετέρωση των φορέων και η δημιουργία εκατέρωθεν της επαφής δύο τμημάτων «απογυμνωμένων» από τους φορείς τους, δηλ. ένα τμήμα στον ημιαγωγό-n με θετικά ιόντα μόνο, χωρίς ηλεκτρόνια και ένα τμήμα στον ημιαγωγό-p με αρνητικά ιόντα μόνο, χωρίς οπές.

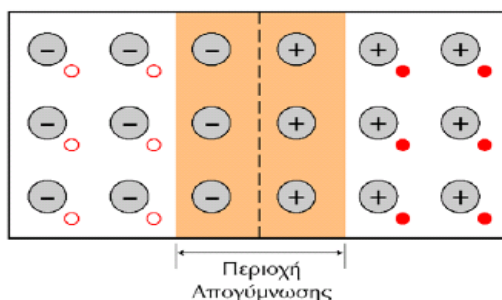


**Εικόνα (2.13):** Ηλεκτροστατικό δυναμικό από τα ιόντα των δεκτών (-) και δοτών (+) κοντά στην επαφή [2.11]

Σε αντίθεση με τους ευκίνητους φορείς των ημιαγωγών (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) που τείνουν να διαχέονται προς τις περιοχές με τη μικρότερη συγκέντρωσή τους, η συγκέντρωση των αρνητικών ιόντων στα οποία μετατράπηκαν οι αποδέκτες του τμήματος τύπου p και η συγκέντρωση των θετικών ιόντων στα οποία μετατράπηκαν οι δότες στο τμήμα τύπου n, παραμένουν αμετάβλητες, αφού τα ιόντα μένουν ακίνητα στο πλέγμα (βλ. εικ. (2.12)). Έτσι, το υλικό χάνει τοπικά την ηλεκτρική του ουδετερότητα και οι πλευρές της ένωσης φορτίζονται με αντίθετα ηλεκτρικά φορτία, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως

0.6-0.8 Volts), της οποίας το ηλεκτροστατικό πεδίο εμποδίζει την παραπέρα διάχυση των φορέων προς το απέναντι τμήμα της ένωσης (βλ. εικ. (2.13)).

Τα δύο αυτά τμήματα συνιστούν την *περιοχή απογύμνωσης* (*depletion region*), (βλ. εικόνα (2.14)). Έξω από την περιοχή απογύμνωσης η δομή των ημιαγωγών παραμένει ως είχε.



**Εικόνα (2.14):** Σχηματισμός ζώνης απογύμνωσης

Η ζώνη απογύμνωσης δημιουργεί φραγμό στη μετακίνηση ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής. Το ελάχιστο δυναμικό  $V_0$  που πρέπει να επιβληθεί για να υπερπηδηθεί η ζώνη απογύμνωσης από τα ηλεκτρόνια ονομάζεται **δυναμικό φραγμού** [2.9]

### 2.3 Αρχή λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης

Στην Εικ. 2. 15 απεικονίζεται σχηματικά μια τυπική δομή ηλιακής κυψέλης. Το κύριο μέρος της αποτελείται από την ετεροεπαφή p-n, με πολύ λεπτή και έντονα προσμεμιγμένη περιοχή n, από την πλευρά της οποίας γίνεται και η ακτινοβολήση. Η περιοχή απογύμνωσης (W) εκτείνεται κατά κύριο λόγο στην περιοχή p. (Προκειμένου να ισχύει η ηλεκτρική ουδετερότητα, θα πρέπει το φορτίο που βρίσκεται στην περιοχή n να ισούται με αυτό στην περιοχή p. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση των δοτών είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των αποδεκτών, η περιοχή απογύμνωσης εκτείνεται περισσότερο στην περιοχή p.) Στην περιοχή απογύμνωσης υπάρχει ένα εσωτερικό πεδίο  $E_0$ . Τα ηλεκτρόδια που είναι συνδεδεμένα στην περιοχή n πρέπει να επιτρέπουν στην ακτινοβολία να διέρχεται στην διάταξη, διατηρώντας παράλληλα χαμηλή εν σειρά αντίσταση. Στην επιφάνεια ακόμη τοποθετείται μια αντανάκλαστική επικάλυψη για να μειώνει την ανάκλαση της ακτινοβολίας.



μπορούν εύκολα να διαχυθούν μέχρι εκεί. Από την περιοχή αυτή και μετά ολισθαίνουν λόγω του πεδίου,  $E_0$ , και μεταβαίνουν στην n-περιοχή. Συνεπώς, φαίνεται ότι μόνο τα φωτοδημιουργούμενα ZHO που βρίσκονται σε απόσταση μήκους διάχυσης  $L_e$  των φορέων μειονότητας, από το στρώμα απογύμνωσης συνεισφέρουν στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Μόλις ένα ηλεκτρόνιο διαχυθεί μέχρι την περιοχή απογύμνωσης, σαρώνεται προς την n-περιοχή από το πεδίο  $E_0$  δίνοντας ένα επιπλέον αρνητικό φορτίο. Οι οπές που βρίσκονται στην p-περιοχή δημιουργούν ένα συνολικό θετικό φορτίο στην περιοχή. Τα ZHO που δημιουργούνται σε απόσταση από την περιοχή απογύμνωσης μεγαλύτερη του μήκους διάχυσης  $L_e$ , χάνονται λόγω επανασύνδεσης. Οι ίδιες αρχές ισχύουν και για τα ZHO που δημιουργούνται στην n-περιοχή λόγω της απορρόφησης φωτονίων μικρού μήκους κύματος. Οι οπές που δημιουργούνται εντός απόστασης μικρότερης του μήκους διάχυσης,  $L_h$ , μπορούν να φτάσουν μέχρι το στρώμα απογύμνωσης όπου και σαρώνονται στην p-περιοχή. Επομένως, η φωτοδιέγερση των ZHO που συνεισφέρει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο λαμβάνει χώρα στην περιοχή μήκους  $L_h + W + L_e$ .

Αν οι ακροδέκτες της διάταξης είναι βραχυκυκλωμένοι, όπως στην Εικ. 2.16, τότε τα επιπλέον ηλεκτρόνια της n-περιοχής μπορούν να ρέυσουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και να εξουδετερώσουν τις οπές στην p-περιοχή. Το ρεύμα που οφείλεται στη ροή των φωτοδιεγερμένων φορέων ονομάζεται φωτόρευμα  $I_L$  και η τιμή του θα είναι ανάλογη προς τα ενεργά φωτόνια που απορροφά το στοιχείο. Για την πυκνότητα του φωτορεύματος, ισχύει ικανοποιητικά η σχέση:

$$I_L = e \cdot g \cdot (L_e + L_h) \quad (2.1)$$

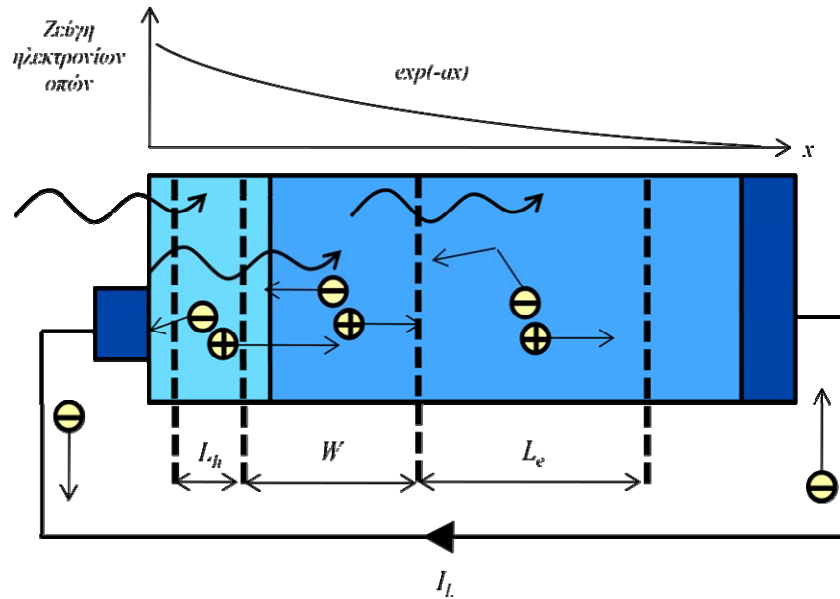
όπου:

$e$ : το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

$g$ : ο ρυθμός δημιουργίας ζεύγων φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας

$L_e$  : το μέσο μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων

$L_h$  : το μέσο μήκος διάχυσης των οπών

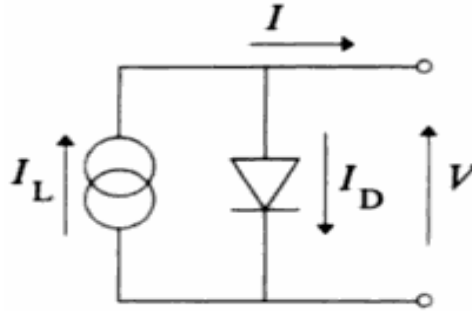


**Εικόνα (2. 16):** Οι φορείς που φωτοδιεγείρονται εντός της περιοχής μήκους  $L_h + W + L_e$  δημιουργούν το φωτόρρευμα  $I_L$ . Απεικονίζεται επίσης η διακύμανση της συγκέντρωσης των φωτοδιεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων οπών με την απόσταση,  $\alpha$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης στο εκάστοτε μήκος κύματος

Τα ΖΗΟ που φωτοδιεγείρονται λόγω της απορρόφησης των ενεργητικών φωτονίων στην n-περιοχή, κοντά στην επιφάνεια ή εκτός της περιοχής που απέχει από την περιοχή απογύμνωσης απόσταση μεγαλύτερη του μήκους διάχυσης,  $L_h$ , χάνονται λόγω επανασύνδεσης, αφού ο χρόνος ζωής στην n-περιοχή είναι πολύ μικρός (λόγω έντονης νόθευσης) [2.12].

### 2.3.1 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ηλιακών κυττάρων - Ισοδύναμο κύκλωμα

Η λειτουργία ενός ηλιακού κυττάρου μπορεί να προσομοιωθεί με το ισοδύναμο κύκλωμα της Εικ. (2. 17). Κύριο στοιχείο του κυκλώματος αυτού είναι η ιδανική πηγή τάσης, η οποία ελέγχεται από μία *δίοδο* και απεικονίζει την λειτουργία ηλιακής κυψέλης.



**Εικόνα (2.17):** Προσομοίωση της λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης – Ισοδύναμο κύκλωμα.

Όταν μια ηλιακή κυψέλη είναι συνδεδεμένη με ένα εξωτερικό φορτίο και ακτινοβολείται, δημιουργείται διαφορά δυναμικού στα άκρα του φορτίου, ενώ το κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα. Το ρεύμα που διαρρέει το εξωτερικό κύκλωμα δίδεται από τη σχέση.

$$I = I_L - I_D(V) \quad (2.2)$$

Όπου:

$I_L$ : το φωτόρευμα, που οφείλεται στη δημιουργία των ελεύθερων φορέων λόγω φωτοδιέγερσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του φωτός, τόσο μεγαλύτερος θα είναι και ο ρυθμός της φωτοδημιουργίας και επομένως τόσο μεγαλύτερο θα είναι και το  $I_L$ .

$I_D$ : το ορθό ρεύμα της διόδου, που οφείλεται στην επανασύνδεση των φορέων λόγω της αναπτυσσόμενης εξωτερικής τάσης. Η τάση αυτή μειώνει το εσωτερικό δυναμικό της ετεροεπαφής p-n και προκαλεί την έκχυση φορέων μειονότητας και τη διάχυσή τους. Η τάση αυτή απαιτείται ώστε να μεταφερθεί η ισχύς στο εξωτερικό φορτίο [2.13].

Αφού το  $I_D$  οφείλεται στην κανονική λειτουργία της διόδου p-n, θα δίδεται από την χαρακτηριστική της διόδου.

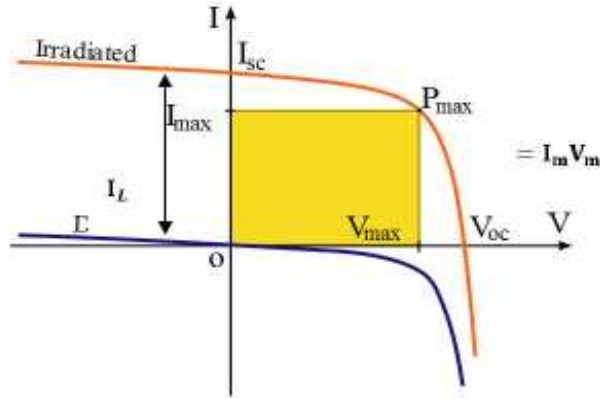
$$I_D = I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (2.3)$$

όπου,  $I_0$  είναι το ανάστροφο ρεύμα κορεσμού και  $\eta$  είναι ο συντελεστής ποιότητας που κυμαίνεται από 1 μέχρι 2.

Συνεπώς, το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την ηλιακή κυψέλη είναι:

$$I = I_L - I_o \left[ \exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) \right] - 1 \quad (2.4)$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει την χαρακτηριστική καμπύλη I-V μιας ηλιακής κυψέλης (βλ. εικ. 2.18).



**Εικόνα (2.18):** Χαρακτηριστική καμπύλη I-V μιας ηλιακής κυψέλης

Υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (δεν συνδέεται φορτίο στα άκρα του κυκλώματος), το συνολικό ρεύμα που το διαρρέει είναι μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι το φωτόρευμα  $I_L$ , προκαλεί τη δημιουργία τέτοιας τάσης  $V_{oc}$  ώστε να προκαλέσει ρεύμα στη δίοδο  $I_L = I_D$ . Αντιστοίχως όταν το ηλιακό κύτταρο βραχυκυκλωθεί δηλαδή  $V = 0$  το ρεύμα βραχυκύκλωσης ισούται με το φωτόρευμα  $I_{sc} = I_L$ .

Η  $V_{oc}$  είναι η μέγιστη δυνατή τάση και το  $I_{sc}$  είναι το μέγιστο δυνατό ρεύμα που μπορούν να αναπτυχθούν στην ηλιακή κυψέλη (Εικ. 2.18). Η μέγιστη δυνατή τιμή τάσης εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα του υλικού και μπορεί να υπολογιστεί από το λόγο του ενεργειακού χάσματος προς το φορτίο ενός ηλεκτρονίου  $(E_g/e)l$ . Λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων οπών η τάση λειτουργίας ενός ηλιακού κυττάρου είναι σημαντικά μικρότερη. Η μέγιστη δυνατή τιμή του ρεύματος είναι το φωτόρευμα [2.13].

Προφανώς, υπάρχει κάποια τιμή της αντίστασης φορτίου, η οποία μεγιστοποιεί την παραγόμενη ισχύ του ηλιακού κυττάρου. Για την τιμή αυτή της αντίστασης, η μέγιστη ισχύς  $P_m$ , δίνεται από την σχέση:

$$P_m = I_m V_m \quad (2.5)$$

Η μέγιστη ισχύς ισούται με το εμβαδόν του σκιαγραφημένου ορθογωνίου (βλ. εικ.(2.18)) και αναφέρεται και ως ονομαστική ισχύς της κυψέλης.



Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος  $P_m$ , προς το γινόμενο της έντασης βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτοκύκλωσης του ηλιακού κυττάρου, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor) και αποτελεί την εικόνα της απόδοσης της κυψέλης. Άρα:

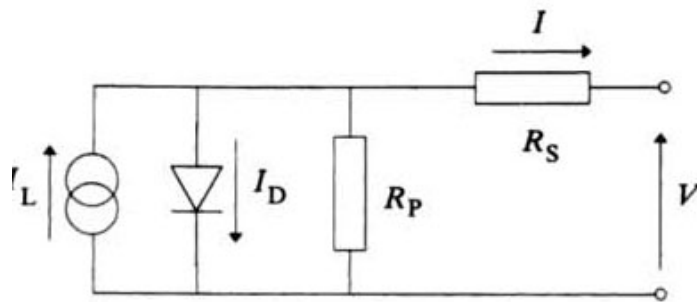
$$FF = \frac{P_m}{I_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{I_m V_m}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2.6)$$

Οι πιο βασικοί παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας του ηλιακού κυττάρου είναι ο συντελεστής πλήρωσης ( $FF$ ), το ρεύμα βραχυκυκλώσεως ( $I_{SC}$ ) και η τάση ανοιχτοκυκλώσεως ( $V_{OC}$ )- Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν την απόδοση των ηλιακών κυττάρων, η οποία ισούται με τον λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ, ανά μονάδα επιφάνειας. Έτσι ο συντελεστής απόδοσης μιας κυψέλης υπολογίζεται από την σχέση:

$$\eta = \frac{I_m \cdot V_m}{P_L} = \frac{FF \cdot I_{SC} V_{OC}}{P_L} \quad (2.7)$$

όπου  $P_L$  : (η ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια της κυψέλης) x (εμβαδόν της επιφάνειας της κυψέλης) [2.13].

Κατά τη λειτουργία του ηλιακού κυττάρου σε πραγματικές συνθήκες υπάρχουν και κάποιες άλλες εξωτερικές επιδράσεις, που δεν περιγράφονται στην εξίσωση (2.4.) και που επηρεάζουν όμως σημαντικά την λειτουργία του. Συνεπώς το απλοποιημένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ηλιακού κυττάρου που παρατέθηκε ανωτέρω, μπορεί να αναπροσαρμοστεί στο κύκλωμα που φαίνεται στην εικ. (2.19).



**Εικόνα (2.19):** Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ηλιακής κυψέλης που περιλαμβάνει την εν σειρά αντίσταση  $R_S$  καθώς και την παράλληλη αντίσταση  $R_P$ .

Στο κύκλωμα συμπεριλαμβάνεται μία παρασιτική αντίσταση σε σειρά ( $R_s$ ), που εκφράζει τις αντιστάσεις που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο μπροστινό επιφανειακό τμήμα του) και στις επαφές με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Πέραν της αντίστασης ( $R_s$ ), το κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση ( $R_p$ ), η οποία παρεμβάλλει τις αναπόφευκτες διαρροές ρεύματος διαμέσου της διόδου, λόγω κατασκευαστικών ατελειών της τελευταίας [2.14].

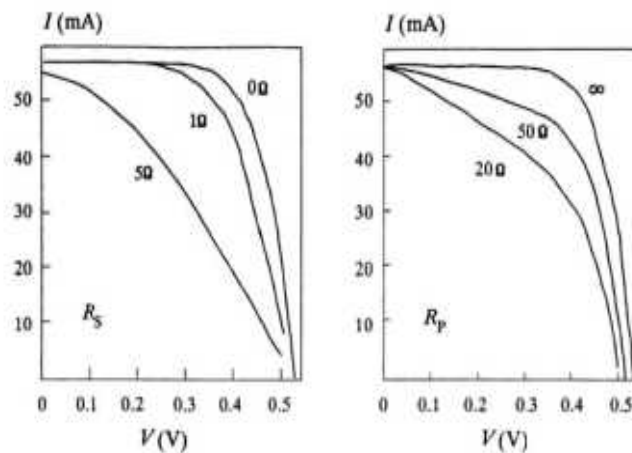
Συνεπώς, αν η τάση στα άκρα του κυκλώματος είναι  $V$  και το ρεύμα που το διαρρέει είναι  $I$ , ισχύει η σχέση:

$$I = I_L - I_D - I_p \quad (2.8)$$

Άρα το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την ηλιακή κυψέλη είναι:

$$I = I_L - I_0 \left[ \exp \left( \frac{e(V + IR_s)}{\eta kT} \right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (2.9)$$

Η επίδραση της  $R_s$  και της  $R_p$  στην συμπεριφορά της ηλιακής κυψέλης φαίνεται στην Εικ. (2. 20). Από την εικόνα αυτή παρατηρείται ότι η αύξηση της εν σειρά αντίστασης  $R_s$  μειώνει τον συντελεστή πλήρωσης ( $FF$ ) και το ρεύμα βραχυκυκλώσεως ( $I_{SC}$ ), ενώ δεν επηρεάζει την τάση ανοιχτοκυκλώσεως ( $V_{oc}$ ). Αντίστοιχα η μείωση της παράλληλης αντίστασης  $R_p$  μειώνει την τάση ανοιχτοκυκλώσεως ( $V_{oc}$ ) και τον συντελεστή πλήρωσης ( $FF$ ) [2.15]. Συνεπώς ένα αποδοτικό ηλιακό κύτταρο-κυψέλη θα πρέπει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη  $R_s$  και όσο το δυνατόν μεγαλύτερη  $R_p$  [2.14].



**Εικόνα (2.20):** Η επίδραση της εν σειρά ( $R_s$ ) και της παράλληλης αντίστασης ( $R_p$ ) στην χαρακτηριστική καμπύλη  $I$ - $V$  της ηλιακής κυψέλης.

## 2.4 Μεταλλικά Οξείδια - Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

Το οξείδιο του Ψευδάργυρου (ZnO) που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία, ανεξάρτητα από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται, έχει κάποιες κοινές ιδιότητες, με όλα τα κρυσταλλικά ημιαγώγιμα μεταλλικά οξείδια. Κρίνεται απαραίτητο επομένως να δοθούν κάποιοι βασικοί ορισμοί και χαρακτηριστικά των υλικών αυτών, γενικά, αλλά και πιο συγκεκριμένα για το ZnO.

### 2.4.1 Κοινές ιδιότητες

Ο διαχωρισμός σε **μονωτές** και **ημιαγωγούς** έχει γίνει στο προηγούμενο κεφάλαιο και εδώ δίδονται ορισμοί και περιγράφεται η κρυσταλλική δομή που αφορά το ημιαγώγιμο μεταλλικό οξείδιο της εργασίας αυτής, Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO).

#### 2.4.1.1 Οξείδια Μετάλλων

Τα οξείδια των μετάλλων διακρίνονται σε δύο κατηγορίες [2.16] :

α) **Τα οξείδια ημιαγωγούς**, δηλαδή τους ενδογενείς, τα μη στοιχειομετρικά οξείδια και τους ημιαγωγούς προσθήκης, όπως τα  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  και άλλα, δηλαδή οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης και των αμέσως επόμενων ομάδων.

β) **Τα στοιχειομετρικά οξείδια**, τους μονωτές, όπως τα  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

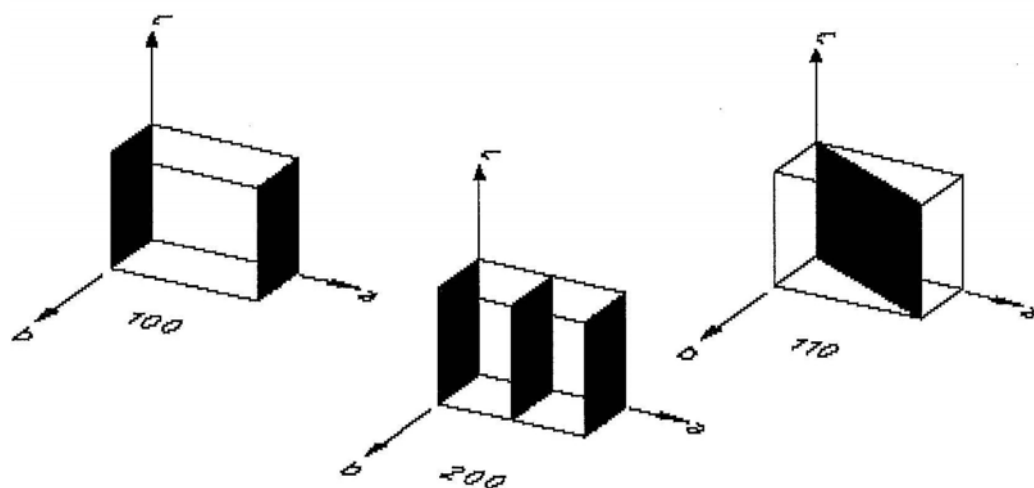
Το οξείδιο που αφορά την παρούσα εργασία (ZnO) ανήκει προφανώς στην πρώτη κατηγορία.

#### 2.4.1.2 Κρυσταλλικότητα

Η στερεά κατάσταση της ύλης περιέχει υλικά που χαρακτηρίζονται **κρυσταλλικά** και υλικά που χαρακτηρίζονται **άμορφα**. Για τα άμορφα υλικά δε μπορεί να προβλεφθεί η θέση των ατόμων που τα αποτελούν και επομένως είναι αδύνατον να καθοριστεί επακριβώς η δομή τους. Σε αντίθεση με τα άμορφα, στα κρυσταλλικά υλικά τα άτομα, μόρια ή ιόντα βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις, χαρακτηριστικές του υλικού και δημιουργούν γεωμετρικά στερεά στο χώρο.

Ως **κρυσταλλική δομή** ορίζεται μια διάταξη ατόμων, η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις. Το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη των οποίων επαναλαμβανόμενη κατά τις τρεις διαστάσεις δημιουργεί την κρυσταλλική δομή ονομάζεται **μοναδιαία κυψελίδα**.

Θεωρούμε μία σειρά παράλληλη επιπέδων στον κρύσταλλο όπου ο προσανατολισμός και οι αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων αυτών καθορίζονται από τρεις ακέραιους αριθμούς  $h$ ,  $k$  και  $l$  που καλούνται δείκτες. Μία ομάδα τέτοιων επιπέδων με γνωστούς δείκτες  $h$ ,  $k$  και  $l$ , τέμνουν τον  $a$ -άξονα της μοναδιαίας κυψελίδας σε  $h$  τμήματα, τον  $b$ -άξονα σε  $k$  τμήματα και τον  $c$ -άξονα σε  $l$  τμήματα. Η τιμή μηδέν για κάποιο δείκτη υποδηλώνει ότι τα επίπεδα είναι παράλληλα στον αντίστοιχο άξονα. Για παράδειγμα τα  $2,2,0$  επίπεδα τέμνουν τους  $a$  και  $b$  άξονες στο μισό, αλλά είναι παράλληλα στον  $c$  άξονα [2.17].



**Εικόνα (2.21):** Επίπεδα μοναδιαίων κυψελίδων με δείκτες  $1,0,0$ ,  $2,0,0$  και  $1,1,0$  [2.17]

Ως πλέγμα ορίζεται ένα σύνολο άπειρων σημείων που εκτείνεται κανονικά στο χώρο. Τα σημεία αυτά αναπαριστούν τις θέσεις των ατόμων.

Η εξέταση των κρυσταλλικών στερεών αρχίζει από τις απλούστερες δομές, παρόλο που τα υλικά αυτά δεν είναι απλά ή τελείως κανονικά. Τα περισσότερα, σπάνια αποτελούνται από μόνο ένα (μονο)κρύσταλλο, αλλά είναι συνήθως συσσωματώματα μικρών κρυσταλλιτών. Το τμήμα της ύλης που σε όλη του την έκταση έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή, ονομάζεται **κρύσταλλος** ή **κρυσταλλίτης** ή **κόκκος**. Τα κρυσταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρύτατα είναι πολυκρυσταλλικά, αποτελούνται δηλαδή από ένα σύνολο κόκκων.

Το μέγεθος των κόκκων μεταβάλλεται από τιμές της τάξης των nm μέχρι μερικά cm, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής του υλικού και των κατεργασιών, στις οποίες υποβάλλεται στη συνέχεια.

Οι περατωτικές επιφάνειες των κόκκων, οι οποίοι (κόκκοι) είναι τοποθετημένοι ο ένας δίπλα στον άλλο και διατηρούν ο καθένας το δικό του προσανατολισμό, παίζουν ρόλο συνδέσμου των κόκκων και εξασφαλίζουν τη συνάφεια μεταξύ τους, έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα συνεχές υλικό.

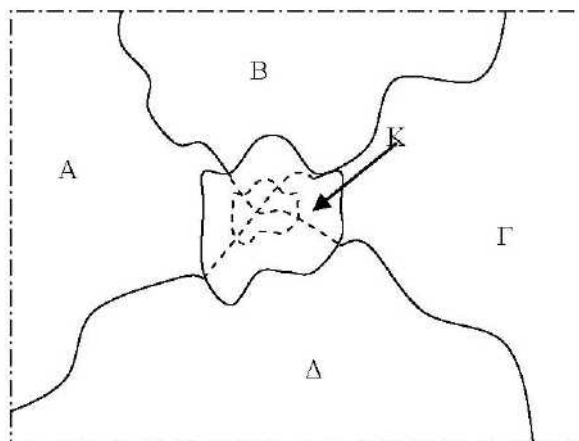
Οι περιοχές αυτές όπου ενώνονται οι κόκκοι ονομάζονται **περατωτικά όρια των κόκκων** και αποτελούν μια στενή περιοχή μεταξύ των κρυσταλλικών κόκκων περίπου δύο με πέντε ατομικές διαμέτρους. Τα όρια των κόκκων είναι ζώνες ατόμων υψηλότερης ενέργειας σε σχέση με τα άτομα που βρίσκονται στο εσωτερικό των κόκκων. Το γεγονός της μεγαλύτερης ενέργειας των ορίων εξηγεί διάφορα φαινόμενα:

- Κατά την επίδραση κατάλληλου χημικού αντιδραστηρίου σε πολυκρυσταλλικό υλικό, τα όρια των κόκκων υφίστανται επιλεκτική διάβρωση.
- Η διεργασία της διάχυσης των ατόμων, πραγματοποιείται ευκολότερα διαμέσου των ορίων των κόκκων.
- Μέρος της ηλεκτρικής αντίστασης του πολυκρυσταλλικού υλικού οφείλεται στην ύπαρξη ορίων κόκκων.

Τα περατωτικά όρια είναι δυνατόν να γίνουν ορατά με οπτικό μικροσκόπιο, εάν μια επιφάνεια ενός τέτοιου υλικού λειανθεί γυαλιστεί και κατόπιν προσβληθεί με χημικό τρόπο. Η προσβολή θα αρχίσει από τα ενεργειακά αναβαθμισμένα όρια των κόκκων με ταχύτερο ρυθμό και θα δημιουργηθούν γραμμές που είναι ορατές με το οπτικό μικροσκόπιο, εφόσον το προσπίπτον φως ανακλάται λιγότερο και διαχέεται περισσότερο στα περατωτικά όρια από ότι στις επιφάνειες των κρυστάλλων. Αν όμως το μέγεθος των κόκκων είναι της τάξης των μερικών nm, για την παρατήρηση των κόκκων χρησιμοποιείται ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM, TEM).

Σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στο μέγεθος των κόκκων. Με αύξηση, όμως, της θερμοκρασίας επιταχύνεται σημαντικά η διάχυση των ατόμων

διαμέσου των ορίων των κόκκων, ώστε τελικά να καταλάβουν θέσεις ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας. Οι μεγαλύτεροι κόκκοι Α, Β, Γ και Δ (Εικ. 2.22) απορροφούν τον μικρότερο Κ με ταυτόχρονη μετακίνηση των ορίων τους. Τα άτομα που ανήκουν, αρχικά, στον κόκκο Κ, σε υψηλότερη θερμοκρασία καταλαμβάνουν θέσεις στο εσωτερικό των γειτονικών κόκκων, όπου η επιφανειακή ενέργεια ελαχιστοποιείται. Το όριο του κόκκου Κ μετακινείται προς το εσωτερικό του και ο κόκκος, τελικά, εξαφανίζεται, ενώ οι κόκκοι Α, Β, Γ και Δ μεγεθύνονται. Αν και υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεγέθυνση των κόκκων, όπως η ομοιομορφία μεγέθους των κόκκων, απ' τους σημαντικότερους είναι η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της κινητικότητας των ατόμων, με συνέπεια την επιτάχυνση της διάχυσης τους διαμέσου των ορίων των κόκκων. Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος η κινητικότητα των ατόμων δεν είναι ικανή να προκαλέσει τη μεγέθυνση των κόκκων. Η παρουσία μικροακαθαρσιών στα όρια των κόκκων απ' την άλλη μεριά εμποδίζει τη μετακίνηση των ατόμων και τη μεγέθυνση των κόκκων.



**Εικόνα (2.22):** Μετακίνηση των ορίων των κόκκων

Οι πραγματικοί κρύσταλλοι εμφανίζουν απόκλιση από τον ιδανικό κρύσταλλο, για τον οποίο η πλεγματική δομή επεκτείνεται χωρίς διακοπή σε ολόκληρο το υλικό. Η παρουσία αυτών των ατελειών δεν είναι ένα γεγονός που μεταβάλλει ελαφρά τις ιδιότητες των κρυστάλλων. Οι ατέλειες κατατάσσονται σε σημειακές, δύο και τριών διαστάσεων. Μερικές ατέλειες είναι:

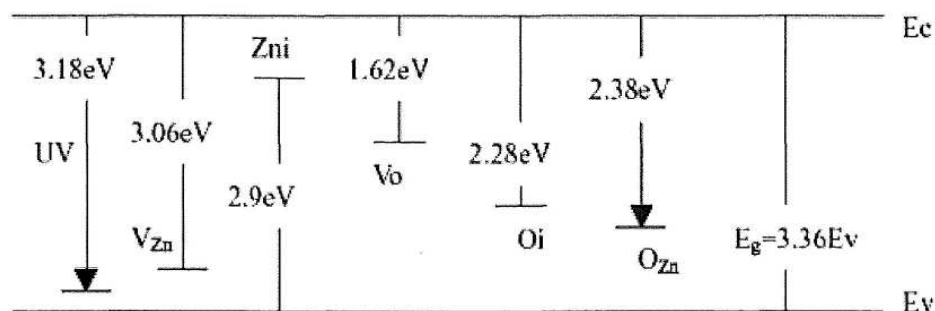
- Ξένο άτομο (ενδοπλεγματικό): Είναι το άτομο το οποίο παρεμβάλλεται ανάμεσα στα άτομα του πλέγματος, σε παραπλεγματική θέση όπως ονομάζεται.
- Πλεγματικό κενό: Είναι μία κενή θέση στην πλεγματική δομή επειδή ένα

άτομο λείπει.

- Άτομο πρόσμιξης: Είναι ξένο άτομο το οποίο αντικαθιστά ένα άτομο του μητρικού πλέγματος

Οι παραπάνω ατέλειες είναι ατομικών διαστάσεων και ανήκουν στις σημειακές. Οι περατωτικές επιφάνειες των κόκκων ανήκουν στην κατηγορία των δυσδιάστατων ατελειών [2.19] – [2.20].

Έχει βρεθεί για το ZnO κάθε ατέλεια του πλέγματος ότι αντιστοιχεί σε μία ενεργειακή θέση μέσα στο χάσμα, όπως φαίνεται στην εικόνα (2.23) [2.18].



**Εικόνα (2.23):** Ενεργειακές καταστάσεις ατελειών πλέγματος στο ZnO [2.18]

Όπου

- $E_g$  : το ενεργειακό χάσμα (band gap)  $\Rightarrow$  369 nm
- $O_{Zn}$  : οξυγόνο στη θέση ψευδαργύρου (antisite oxygen)  $\Rightarrow$  521 nm
- $O_i$  : παραπλεγματικό οξυγόνο (interstitial oxygen)  $\Rightarrow$  544 nm
- $V_o$  : κενό οξυγόνου (oxygen vacancy)  $\Rightarrow$  765 nm
- $Zn_i$  : παραπλεγματικός ψευδάργυρος (interstitial zinc)  $\Rightarrow$  428 nm
- $V_{Zn}$  : κενό ψευδαργύρου (zinc vacancy)  $\Rightarrow$  405 nm
- $Ev$  : ζώνη σθένους (valence band)
- $Ec$  : ζώνη αγωγιμότητας (conduction band)

#### 2.4.3 Ειδικότερα για το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)

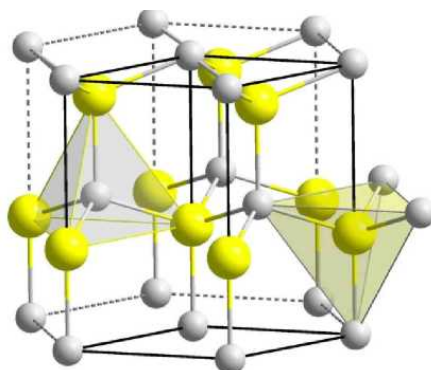
Το οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO, είναι ένας ημιαγωγός τύπου-n της ομάδας II-VI των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Έχει πολύ καλές ιδιότητες

ανάμεσα στις οποίες είναι η **υψηλή διαπερατότητα**, η **υψηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων**, το **ευρύ ενεργειακό του διάκενο**, η **ισχυρή φωταύγεια** σε θερμοκρασίας δωματίου και άλλα. Αυτές οι ιδιότητες εμφανίζουν μεγάλο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον, ενώ ήδη εκμεταλλεύονται και χρησιμοποιούνται σε πολλές από τις τεχνολογίες αιχμής. Ενδεικτικά αναφέρεται η χρήση του ZnO ως διαφανές ηλεκτρόδιο σε οθόνες υγρών κρυστάλλων, ως εμπρόσθια ωμική επαφή και διαπερατό παράθυρο σε φωτοβολταϊκές διατάξεις και ως δίοδος εκπομπής φωτός [2.21].

#### 2.4.3.1 Κρυσταλλική δομή ZnO

Το ZnO είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός IIb-VI τύπου n ημιαγωγός (σαν αποτέλεσμα των συνθηκών εναπόθεσης) με ευρύ ενεργειακό χάσμα, περίπου 3,4 eV.

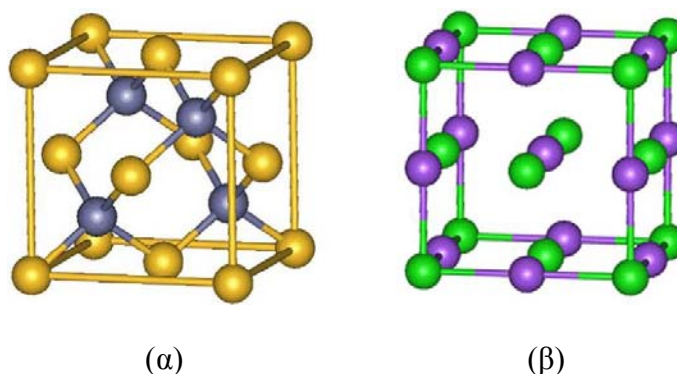
Σε περιβαλλοντικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το ZnO κρυσταλλώνεται στη δομή του βουρτζίτη (wurtzite), η οποία αναπαρίσταται στην ακόλουθη Εικόνα(2.24).



**Εικόνα (2.24):** Η κρυσταλλογραφική δομή του βουρτζίτη (wurtzite).

Η κρυσταλλική δομή του είναι σπάνια για οξείδιο μετάλλου. Άλλες ενώσεις που υιοθετούν τη δομή του ZnO είναι τα SiC, AlN, SiSe, BN, GaN, C (στη μορφή διαμαντιού). Συγκεκριμένα παρουσιάζει τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής **α)** την τετραεδρικού τύπου εξαγωνική δομή του ορυκτού wurtzite με σταθερές πλέγματος  $a=3,250 \text{ \AA}$  και  $c=5,207 \text{ \AA}$  (σταθερή φάση στους 300K) και **β)** την επίσης τετραεδρικού τύπου κυβική δομή (fcc) του ορυκτού σφαλερίτης (zincblende) με  $a=4,28 \text{ \AA}$ . **γ)** και σπανίως στην κυβική δομή (fcc) άλατος (Cocksalt NaCl) [2.22]





**Εικόνα (2. 25):** Η κυβική δομή του σφαλαιρίτη (zincblende) (α) και η κυβική δομή άλατος (rocksalt NaCl) (β).

Από τις τρεις αυτές κρυσταλλικές δομές η πιο σταθερή σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι αυτή του βουρτζίτη. Το ZnO κρυσταλλώνεται στη δομή του σφαλερίτη μόνο όταν αναπτύσσεται σε υπόστρωμα κυβικής δομής [2.23]. Η κυβική δομή άλατος είναι μια μετασταθής φάση και σχηματίζεται μόνο σε υψηλές πιέσεις ~ 10 GPa [2.24]. Όπως και στους περισσότερους II-VI ημιαγωγούς ο δεσμός του ZnO είναι ιοντικός, κάτι που σχετίζεται και με την υψηλή πιεζοηλεκτρική του ικανότητα.

#### 2.4.3.2 Βασικές Ιδιότητες ZnO

Το οξείδιο του Ψευδαργύρου εμφανίζεται στην φύση στο ορυκτό του ψευδαργυρίτη (zincite). Στον πίνακα 2.2 δίνονται συνοπτικά οι βασικές φυσικές ιδιότητες του ZnO.

|                             |                                      |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| <b>Χρώμα</b>                | Λευκό                                |
| <b>Μορφή</b>                | Κρυσταλλικό στερεό                   |
| <b>Μοριακός τύπος</b>       | ZnO                                  |
| <b>Σημείο τήξης</b>         | 1975° C                              |
| <b>Πυκνότητα</b>            | 5,606 g/cm <sup>3</sup>              |
| <b>Διαλυτότητα στο νερό</b> | Αμελητέα (διαλυτό σε οξέα ή αλκάλια) |

**Πίνακας 2.2:** Βασικές φυσικές ιδιότητες του ZnO [2.25]

Οι **οπτικές ιδιότητες** του ZnO εξαρτώνται ως επί το πλείστον από το ενεργειακό του διάκενο και μελετώνται κυρίως μέσω φωταύγειας, φωτοαγωγιμότητας και οπτικής απορρόφησης. (Τρεις διαφορετικές περιοχές φωταύγειας, στο υπεριώδες, στο πράσινο και στο κίτρινο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, εμφανίζονται

στα αντίστοιχα φάσματα. Η εκπομπή στο υπεριώδες (3.2 eV) σχετίζεται με απευθείας επανασύνδεση των φορέων φορτίου (εξιτονική εκπομπή), ενώ οι εκπομπές στο ορατό είναι το αποτέλεσμα των ενεργειακών καταστάσεων των ατελειών) [2.26].

Λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, το καθαρό ZnO είναι διαφανές. Το ZnO είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό σε οξέα ή αλκάλια. Υφίσταται ως λευκή σκόνη, κοινώς γνωστή ως το «λευκό του ψευδαργύρου» σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους. Παραμένει λευκή όταν εκτεθεί στο σουλφίδιο του υδρογόνου, όπως και στην υπεριώδη ακτινοβολία. Το κρυσταλλικό οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζει το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και είναι θερμοχρωμικό (δηλαδή *αλλάζει χρώμα από λευκό σε κίτρινο όταν θερμανθεί και επανακτά το λευκό, όταν επανέλθει στην αρχική θερμοκρασία*) [2.27].

Αποσυντίθεται σε ατμούς ψευδαργύρου και οξυγόνου στους 1975 °C περίπου. Καπνοί οξειδίου του ψευδαργύρου παράγονται κατά την τήξη ορειχάλκου διότι το σημείο τήξης του ορειχάλκου είναι κοντά στο σημείο τήξης του ψευδαργύρου. Έκθεση του ανθρώπου σε οξείδιο του ψευδαργύρου αιωρούμενου στον αέρα όπως επίσης και κατά τη διάρκεια συγκόλλησης μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις, προκαλώντας νευρική ασθένεια γνωστή ως «ασθένεια του μεταλλικού καπνού» [2.27]

Είναι ημιαγωγός αμέσου ενεργειακού χάσματος και οι **ηλεκτρικές του ιδιότητες** μπορούν να καθοριστούν με την συγκέντρωση των προσμείξεων (dopants) που εισάγονται σε αυτόν. Οι προσμίξεις αυτές εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις επιτρεπόμενες ενεργειακές ζώνες του υλικού και αλλάζουν το ενεργειακό του χάσμα (π.χ. προσθήκη Cd προκαλεί μείωση του ενεργειακού χάσματος σε ~3.0 eV, ενώ η προσθήκη Ga αύξηση σε ~4.0 eV) [2.28].

Το ZnO τις περισσότερες φορές που αναπτύσσεται είναι ημιαγωγός τύπου n, ακόμη και χωρίς την προσθήκη προσμείξεων. Κατά την ανάπτυξη του, το ZnO σπάνια είναι στοιχειομετρικό, έχει συνήθως ενδογενείς ατέλειες οι οποίες είτε προέρχονται από ακαθαρσίες (προσμίξεις) από το περιβάλλον ανάπτυξης του, είτε από ατέλειες στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Αυτές οι δομικές ατέλειες μπορεί να είναι κενές θέσεις οξυγόνου (Vo) στο πλέγμα ή άτομα παρεμβολής ψευδαργύρου (Zn<sub>in</sub>), δηλαδή άτομα τοποθετημένα εντός του πλέγματος [2.29]. Το ZnO έχει και άλλες πιθανές ενδογενείς ατέλειες, όπως οξυγόνο σε θέσεις παρεμβολής, (O<sub>in</sub>) και

κενές θέσεις Zn ( $V_{Zn}$ ) οι οποίες όμως χρειάζονται μεγάλη ενέργεια για να δημιουργηθούν (βλέπε Εικ.(2.23)).

Ελεγχόμενη πρόσμειξη τύπου n στο ZnO μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί με την αντικατάσταση των ατόμων ψευδαργύρου με στοιχεία της ομάδας III του περιοδικού πίνακα (Al, Ga, In). Εναλλακτικά μπορεί να επιτευχθεί με αντικατάσταση του οξυγόνου από στοιχεία της ομάδας VII του περιοδικού πίνακα (Cl, I) [2.30].

Πρόσφατες εξελίξεις στον έλεγχο της αγωγιμότητας του ZnO και η επίδειξη αγωγιμότητας τύπου p (με εισαγωγή προσμείξεων αρσενικού As), έχουν εντείνει το ενδιαφέρον για το υλικό αυτό. Η επίδειξη αγωγιμότητας τύπου p στο ZnO, το καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές ως μεταβλητή αντίσταση (varistors) σε μεγάλης ισχύος ηλεκτρονικά κυκλώματα, για διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων και αισθητήρων χημικών ουσιών και αερίων. Παρόλα αυτά η νόθευση τύπου p του ZnO παραμένει να είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί. Η δυσκολία αυτή σχετίζεται με την χαμηλή διαλυτότητα που έχουν οι νοθευτές τύπου p (στοιχεία της ομάδας I και V) και στο πλεόνασμα των n τύπου προσμίξεων που έχει το ZnO [2.31]. Αντίστοιχο πρόβλημα παρατηρείται και με παρόμοιες ενώσεις όπως το GaN και το ZnSe [2.32].

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO είναι δύσκολο να καθοριστούν με ακρίβεια διότι εξαρτώνται άμεσα από την ποιότητα των δειγμάτων που εξετάζονται. Ωστόσο η συγκέντρωση των φορέων έχει υπολογιστεί να είναι  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , για n-νοθευμένο ZnO είναι  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ηλεκτρόνια και για p-νοθευμένο ZnO  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  οπές [2.33]. Η αντίστοιχη κινητικότητα Hall στους 300 K για n-τύπο είναι  $\mu=200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και για p-τύπο  $\mu=5-50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [2.34].

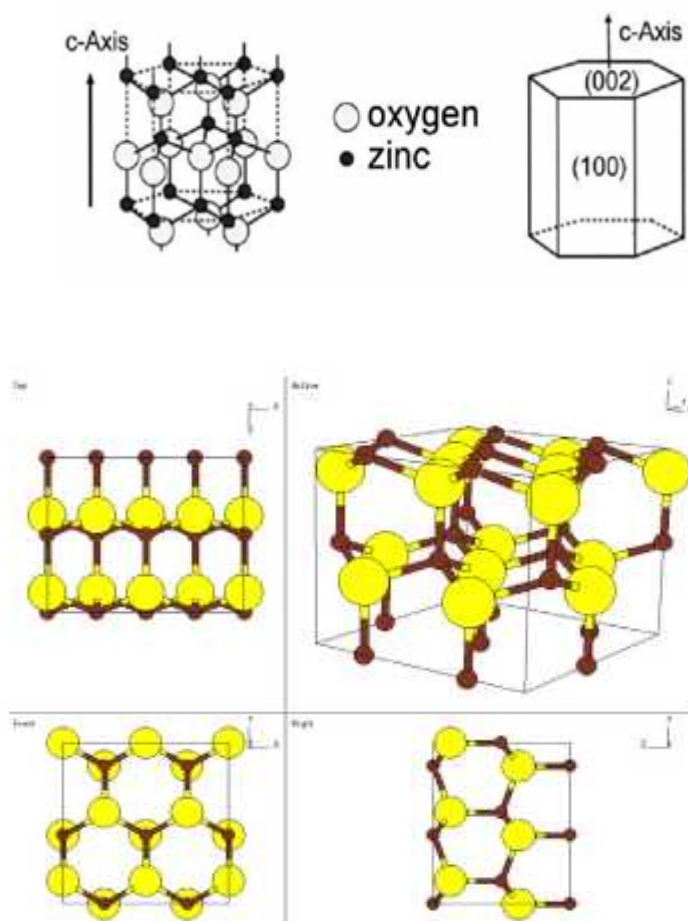
Το ZnO είναι σχετικά μαλακό υλικό, με σκληρότητα  $\sim 5 \text{ GPa}$  και βάθος πλαστικής παραμόρφωσης 300 nm (για c-axis προσανατολισμό bulk ZnO [2.35].

Λόγω της μη κεντρικής συμμετρίας του, έχει πιεζοηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες είναι σημαντικές για την ανάπτυξη ηλεκτρομηχανικών αισθητήρων και μεταλλακτών (transducers). Πλεονεκτεί έναντι του GaN, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στις παραπάνω εφαρμογές, για το λόγο ότι το ZnO διατίθεται στο εμπόριο σε μορφή μονοκρυστάλλων και επίσης έχει μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV του ZnO έναντι 25 meV του GaN), επιτρέποντας

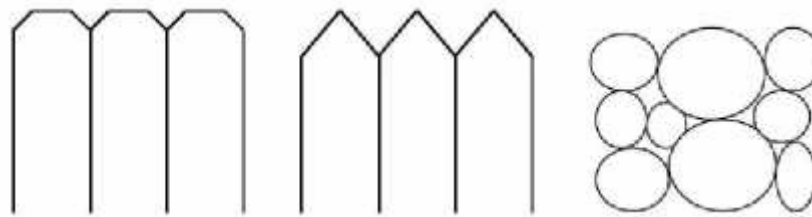
εντονότερη εκπομπή φωτός [2.36]. Επίσης, μπορεί να αναπτυχθεί ως επίστρωση σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από αυτές που απαιτούνται για την ανάπτυξη του GaN.

#### 2.4.3.3 Ιδιότητες λεπτών υμενίων ZnO

Στην εικόνα (2.26) παρουσιάζεται η εξαγωνική δομή του βουρτζίτη στην οποία κρυσταλλώνεται (κυρίως) το ZnO. Ο ενεργειακά προτιμητέος προσανατολισμός ανάπτυξης των υμενίων είναι κατά τον c-άξονα [επίπεδα (002)], που κείται κάθετα στο υπόστρωμα. Τέτοια φιλμ έχουν κατ' αρχήν σχετικά λεία επιφάνεια και παρουσιάζουν κολονοειδή ανάπτυξη. Πολυκρυσταλλικά, προσανατολισμένα κατά την [002] διεύθυνση φιλμ μπορούν να έχουν τραχεία επιφάνεια αν π.χ. κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης λάβει χώρα επιλεκτική εγχάραξη (etching) των, εκτός των (002), πλευρών των κρυστάλλων (βλ. εικ. 2.28, αριστερά).



**Εικόνα (2.26):** Η εξαγωνική δομή του βουρτζίτη για την περίπτωση του ZnO (πάνω αριστερά και κάτω) και σχηματική απεικόνιση των πλευρών ενός κρυστάλλου (πάνω δεξιά).



**Εικόνα (2.28):** Σχηματική αναπαράσταση των πολυκρυσταλλικών ZnO φιλμ με τραχεία επιφάνεια με τον  $c$ - άξονα κάθετο στο υπόστρωμα (αριστερά), τον  $c$ -άξονα παράλληλο στο υπόστρωμα (μέση) και με κοκκώδη δομή (δεξιά).

Όταν ο  $c$ -άξονας προσανατολίζεται παράλληλα στο επίπεδο του υποστρώματος, μπορεί να σχηματιστεί μια πιο απότομη επιφάνεια λόγω των, εκτός των (002), πλευρών του εξαγώνου, όπως είναι π.χ. τα έντονα προσανατολισμένα κατά την [110] διεύθυνση φιλμ που παρουσιάζουν πυραμιδική υφή (βλ. εικ. 2.28, μέση). Ένα πολυκρυσταλλικό φιλμ παρουσιάζει επίσης τραχεία επιφάνεια όταν έχει κοκκώδη κρυσταλλική δομή. Αυτό συμβαίνει όταν τα άτομα που προσεγγίζουν την επιφάνεια του αναπτυσσόμενου υμενίου (adatoms) έχουν χαμηλή ευκινησία οπότε και σχηματίζονται κρυσταλλικοί κόκκοι προσανατολισμένοι προς διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (βλ. εικ. 2.28 δεξιά). Η τραχεία επιφάνεια σε αυτή την περίπτωση καθορίζεται από τη διάταξη των, διαφορετικού μεγέθους και σχήματος, κρυσταλλικών κόκκων [2.37].

Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι κυριότερες ιδιότητες του βουρτζιτικού ZnO [2.38].

| Table 1 Properties of wurtzite ZnO.                            |                                                             |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Property                                                       | Value                                                       |
| Lattice parameters at 300 K:                                   |                                                             |
| $a_0$                                                          | 0.32495 nm                                                  |
| $c_0$                                                          | 0.52069 nm                                                  |
| $a_0/c_0$                                                      | 1.602 (1.633 for ideal hexagonal structure)                 |
| $u$                                                            | 0.345                                                       |
| Density                                                        | 5.606 g/cm <sup>3</sup>                                     |
| Stable phase at 300 K                                          | wurtzite                                                    |
| Melting point                                                  | 1975°C                                                      |
| Thermal conductivity                                           | 0.6, 1-1.2                                                  |
| Linear expansion coefficient (°C)                              | $a_0$ : $6.5 \times 10^{-6}$ , $c_0$ : $3.0 \times 10^{-6}$ |
| Static dielectric constant                                     | 8.656                                                       |
| Refractive index                                               | 2.008, 2.029                                                |
| Energy gap                                                     | 3.4 eV (direct)                                             |
| Intrinsic carrier concentration                                | $< 10^6$ /cm <sup>3</sup>                                   |
| Exciton binding energy                                         | 60 meV                                                      |
| Electron effective mass                                        | 0.24                                                        |
| Electron Hall mobility at 300 K for low $n$ -type conductivity | 200 cm <sup>2</sup> /V·s                                    |
| Hole effective mass                                            | 0.59                                                        |
| Hole Hall mobility at 300 K for low $p$ -type conductivity     | 5-50 cm <sup>2</sup> /V·s                                   |

**Πίνακας 2.3:** Οι ιδιότητες του βουρτζιτικού ZnO [2.38].

Τα υμένια ZnO είναι ένας n-ημιαγωγός (σαν αποτέλεσμα των συνθηκών εναπόθεσης), με την εξαγωγική δομή του βουρτζίτη ( $a = 3,2495 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2069 \text{ \AA}$ ). Τα λεπτά υμένια ZnO έχουν μεγάλη οπτική διαπερατότητα (ενεργειακό χάσμα  $E_g = 3,3 \text{ eV}$  [2.39] και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ όταν είναι προσανατολισμένα κατά τον c-άξονα εμφανίζουν μεγάλους πιεζοηλεκτρικούς και πιεζοοπτικούς συντελεστές. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως στην περίσσεια Zn στις ενδιάμεσες θέσεις. Οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με θερμική κατεργασία με υδρογόνο ή με κατάλληλη πρόσμιξη.

Πέρα όμως από τις ενδιαφέρουσες οπτικές, ηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες, το ZnO χαρακτηρίζεται από μεγάλη χημική και μηχανική σταθερότητα.

Υπάρχουν πολλές αναφορές που σχετίζονται με τις οπτικές ιδιότητες του ZnO. Το ZnO παρουσιάζει ατέλειες, οι οποίες λειτουργούν ως κέντρα φωταύγειας, όπως κενά (οξυγόνου) O που λειτουργούν ως δότες και ενδιάμεσα άτομα Zn που λειτουργούν ως δέκτες [2.40]. Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων ZnO επηρεάζονται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων, όπως είναι η συγκέντρωση των (ακαθαρσιών) προσμίξεων, τα κενά O ή Zn και προσμίξεων τα όρια των κόκκων [2.41].

. Η διαπερατότητα των υμενίων ZnO είναι γενικά υψηλή στην περιοχή του ορατού. Παρατηρείται ότι **η αύξηση της πίεσης του οξυγόνου** οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση της διαπερατότητας των υμενίων. Με την αύξηση της πίεσης προκαλείται ελάττωση της πυκνότητας των ατελειών. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα **τη βελτίωση της στοιχειομετρίας των υμενίων και την αύξηση της διαπερατότητάς τους** [2.41].

Η ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO μπορεί να ελαττωθεί είτε με κάποια πρόσμιξη είτε με αύξηση της κρυσταλλικότητάς του. Μεταξύ των στοιχείων που χρησιμοποιούνται ως πρόσμιξη, το **In** είναι ίσως το πιο αποτελεσματικό.

#### **2.4.4 Εφαρμογές του ZnO**

Τα υμένια ZnO εμφανίζουν μεγάλο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον, κυρίως λόγω των σημαντικών εφαρμογών τους, π.χ. σε θερμοηλεκτρικές συσκευές, διαφανή ηλεκτρόδια, ηλεκτρόδια απόκλισης δέσμης laser, επιφάνειες με εκλεκτικές ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές. Καθώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω, εμφανίζουν μία σχετικά καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν

ως ηλεκτρόδια σε φωτοανιχνευτές. Επιπρόσθετα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές ηλεκτροφωταύγειας, laser υπεριώδους, οθόνες φωσφορισμού και οπτικούς κυματοδηγούς λόγω των καλών οπτικών τους ιδιοτήτων [2.42].

Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα του ZnO είναι η χημική του σταθερότητα που εμφανίζει παρουσία πλάσματος υδρογόνου, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για χρήση σε ηλιακά στοιχεία.

Λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος είναι διαφανές στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Επίσης το ZnO με πρόσμιξη Al χρησιμοποιείται ως διαφανές αγωγίμο οξειδίο (transparent conductive oxide-TCO) και τα στοιχεία Zn και Al είναι πολύ πιο φθηνά και λιγότερο δηλητηριώδη από το γενικώς χρησιμοποιούμενο ITO [2.43].

Θεωρείται λοιπόν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, ικανό να αντικαταστήσει σε εφαρμογές τα αγωγίμα οξείδια ινδίου και κασσιτέρου (ITO), λόγω του χαμηλού κόστους και της μη τοξικότητας που το χαρακτηρίζουν.

Μία εμπορική εφαρμογή των υμενίων ZnO είναι η χρήση τους ως εμπρόσθια επαφή σε ηλιακές κυψέλες αποφεύγοντας έτσι τη σκιά που δημιουργείται από τις μεταλλικές επιφάνειες [2.41].

Το **ZnO:Al** χρησιμοποιείται στην παραγωγή παραθύρων για την εξοικονόμηση ενέργειας (energy-saving windows) και την προστασία από τη θερμότητα (heat-protecting windows). Μία επίστρωση με υλικό TCO σε γυαλί επιτρέπει το ορατό μέρος της ακτινοβολίας, αλλά είτε ανακλά το υπέρυθρο στο δωμάτιο (εξοικονόμηση ενέργειας), είτε δεν αφήνει την υπέρυθρη ακτινοβολία στο δωμάτιο (προστασία από τη θερμότητα) ανάλογα με την πλευρά του παραθύρου που έχει την επίστρωση του υλικού TCO [2.43].

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο Πανεπιστήμιο Blaise Pascal της Γαλλίας, ερευνάται η δυνατότητα παρασκευής φωτοπροστατευτικών υμενίων ZnO πάνω σε πολυμερή υλικά. Το ZnO αποτελεί εξαιρετικό φράγμα της υπεριώδους ακτινοβολίας και της διάχυσης του οξυγόνου [2.41].

Το ZnO χρησιμοποιείται ως εμποδιστής της υπεριώδους ακτινοβολίας στα αντηλιακά και ως πρόσθετο σε τρόφιμα.

Οι μοναδικές πιεζοηλεκτρικές και πιεζοοπτικές ιδιότητες των υμενίων ZnO, τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογή σε συσκευές επιφανειακών ακουστικών κυμάτων και οπτικές ίνες [2.44]. Επιπρόσθετα, έχουν δυνατότητα εφαρμογής σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, όπως οθόνες υγρών κρυστάλλων (εμπρόσθια επαφή), αισθητήρες αερίων, υπερηχητικοί ταλαντωτές, φωτοπροστατευτικά υμένια.

Από νανοδομές ZnO έχουν προκύψει πολύ ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά (εκπομπή φθορισμού, δράση laser). Ο βασικός λόγος για τον οποίο τα λεπτά υμένια ZnO βρίσκουν τόσο ευρεία εφαρμογή, είναι η πολική φύση της κρυσταλλικής δομής τους [2.41], [2.42].

Μία άλλη σημαντική εφαρμογή των υμενίων ZnO είναι η χρήση τους ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη υμενίων GaN. Οι πλεγματικές σταθερές του ZnO ισούνται περίπου με εκείνες του GaN και επιπρόσθετα χαρακτηρίζονται από την ίδια κρυσταλλική δομή [2.41]. Αναφέρεται ότι μαζί με το GaN μπορούν να αποτελέσουν την πηγή φωτός του 21<sup>ου</sup> αιώνα [2.45].

Καθώς το ZnO σε συμπαγή μορφή είναι σχετικά ακριβό και δύσκολο να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα, τα **υμένια ZnO** αποτελούν μία πολύ καλή εναλλακτική επιλογή για τους εξής κυρίως λόγους:

- ✓ Μπορούν να αναπτυχθούν ετεροεπιταξιακά και σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος
- ✓ Είναι ισόμορφα με το GaN
- ✓ Είναι διαφανή στην ορατή περιοχή και εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα
- ✓ Υλικό στην οπτοηλεκτρονική συμπεριλαμβανομένων και των διόδων που εκπέμπουν φως (LED, light-emitting diodes) και laser (laser diodes) σε συνδυασμό με το υλικό GaN ή ως αντικαταστάτης του.
- ✓ Υλικό που εκπέμπει ακτινοβολία σε ηλεκτρονικές διατάξεις
- ✓ Σιδηρομαγνητικό υλικό σε spintronics ημιαγωγούς (με προσμίξεις Co, Mn, Fe, V)
- ✓ Διαφανές αγωγίμο οξείδιο (transparent conducting oxide, TCO) κυρίως με προσμίξεις Al, Ga, In ή παρόμοιων στοιχείων, ως φθηνότερο υλικό από το οξείδιο του κασσιτέρου με ίνδιο (indium tin oxide, ITO).





Ακόμη νανοσωματίδια ZnO οδηγούν στην ανάπτυξη βελτιωμένων χρωμάτων και επιχρισμάτων, δεδομένου ότι προσδίδουν βελτιωμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στα υλικά.

Τέλος το ZnO είναι ο καταλληλότερος υποψήφιος για διαστημικές εφαρμογές δεδομένου ότι παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στην ακτινοβολήση (MeV ακτινοβολήση πρωτονίων) [2.48].

#### **2.4.5 Μέθοδοι ανάπτυξης του ZnO**

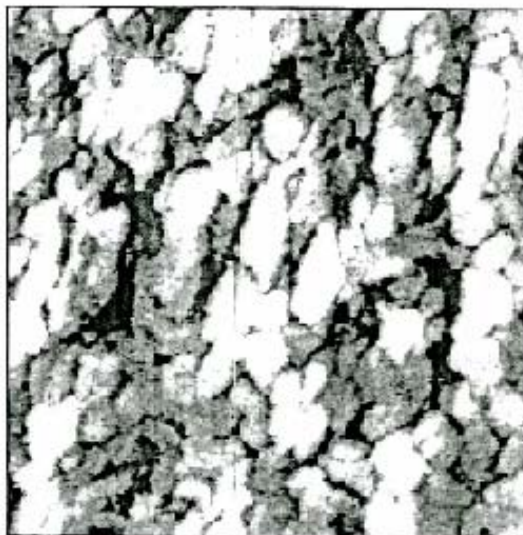
Επιστρώσεις ZnO έχουν αναπτυχθεί με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης όπως (ιοντοβολή) sputtering με ραδιοσυγχνότητες (rf sputtering) [2.49]-[2.52], sol gel [2.54], χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition – CVD) [2.55]-[2.58], spray pyrolysis [2.59] - [2.60], μοριακή επιταξία (molecular beam epitaxy- MBE) [2.61], καθοδική ηλεκτρολυτική εναπόθεση [2.62], [2.63] και επανόθεση με παλμικό λέιζερ (PLD) [2.64], [2.65]. Η ανάπτυξη υμενίων ZnO με διάφορες τεχνικές περιγράφεται σε αρκετά άρθρα ανασκόπησης όπως αυτό των Ohtomo and Tsukazaki, [2.62], Pearton κ.α. [2.67], Ozgur κ.α. [2.68] και Ogale [2.69].

Από όλες τις τεχνικές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την εναπόθεση υμενίων ZnO, οι τεχνικές sputtering, MOCVD, MBE και PLD είναι αυτές που μπορούν να αναπτύξουν τα ποιοτικότερα υμένια. Από αυτές, η PLD είναι η πιο απλή, δεδομένου ότι απαιτεί το χαμηλότερο επίπεδο βελτιστοποίησης των συνθηκών εναπόθεσης για την ανάπτυξη υμενίου δεδομένης στοιχειομετρίας [2.71] (καλής ποιότητας υμένια, σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη ενέργεια των αποδομούμενων σωματιδίων στο παραγόμενο από το laser πλάσμα.

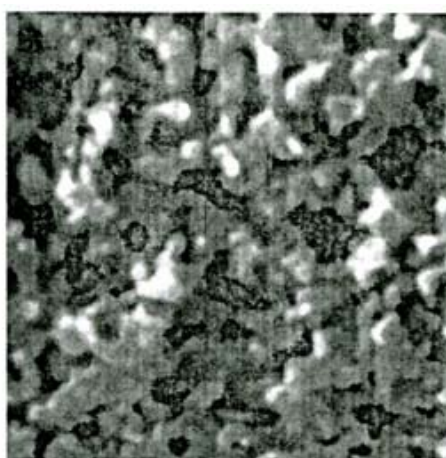
Επιπλέον μεταβάλλοντας την πίεση του O<sub>2</sub>, γίνεται εύκολος έλεγχος των σωματιδίων στο υμένιο.

Η μέθοδος PLD χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη υμενίων ZnO από το 1983 [2.41], [2.71] Αντιθέτως, ο έλεγχος της στοιχειομετρίας του υμενίου με τεχνικές όπως sputtering MBE και MOCVD απαιτείται εκτεταμένη μελέτη και βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης.

Στα σχήματα που ακολουθούν, φαίνονται οι φωτογραφίες SEM υμενίων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο PLD και πυρόλυση με ψεκασμό (spray pyrolysis) αντίστοιχα.



**Εικόνα (2.30):** Φωτογραφία SEM υμενίου ZnO που έχει εναποτεθεί με τη μέθοδο PLD [2.72].



**Εικόνα (2.31):** Φωτογραφία SEM υμενίου ZnO που έχει εναποτεθεί με τη μέθοδο spray pyrolysis [2.73].



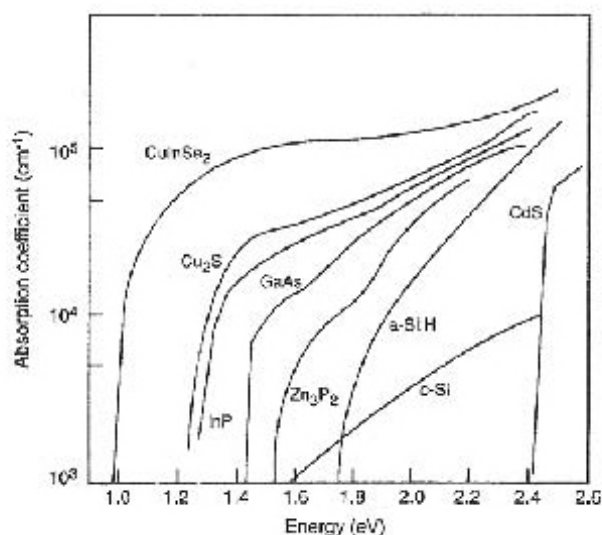
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΙ ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΜΕ LASER (LASER SCRIBING)

#### 3.1 Ηλιακές κυψέλες ημιαγωγικών διατάξεων

Το επικρατέστερο ημιαγωγικό υλικό που χρησιμοποιείται στη τρέχουσα φωτοβολταϊκή αγορά, είναι αναμφίβολα το πυρίτιο (Si). Από φυσικής άποψης το πυρίτιο (Si) δεν συγκαταλέγεται στα καταλληλότερα υλικά για να χρησιμοποιηθεί στην φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας, εφόσον είναι ένας ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος, με σχετικά μικρή τιμή διακένου της τάξης των 1,1 eV και χαμηλό συντελεστή απορρόφησης (Εικ. 3.1.). Για παράδειγμα, για να μπορέσει να απορροφηθεί το 90% της ηλιακής ακτινοβολίας, απαιτείται 100μm πάχους πυρίτιο (Si), ενώ για το GaAs που είναι άμεσου ενεργειακού χάσματος αρκεί μόνο 1μm [3.1]. Θα πρέπει να είναι πολύ υψηλής καθαρότητας, ώστε να αποφευχθεί η επανασύνδεση των φορέων και να μπορέσουν να συμβάλουν ενεργά στη δημιουργία του φωτορεύματος. Οι απαιτήσεις του αυξάνουν αρκετά το κόστος της παραγωγικής διαδικασίας.

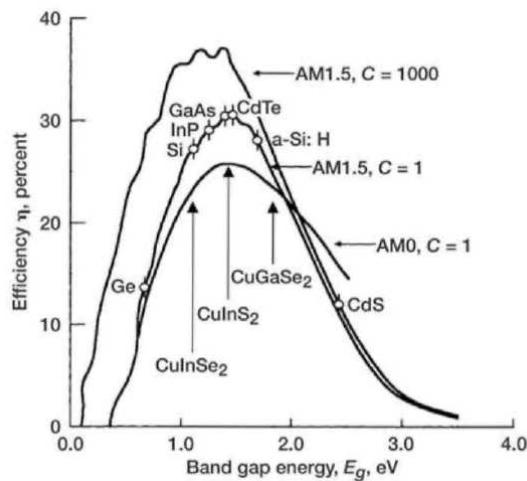
Ωστόσο, οι ηλιακές κυψέλες πυριτίου έχουν λειτουργήσει με απολύτως ικανοποιητική αξιοπιστία σε ακραίες διαστημικές και επίγειες συνθήκες, έχουν αρκετά υψηλές αποδόσεις και σταθερή δομή [3.2].



**Εικόνα (3.1):** Συντελεστής απορρόφησης ημιαγωγικών υλικών που χρησιμοποιούνται στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία, σε συνάρτηση με το ενεργειακό τους χάσμα.

Λόγω των περιορισμών αυτών, τα νέα υλικά χρησιμοποιούνται ως απορροφητές στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία, θέλουμε να έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Άμεσο ενεργειακό χάσμα από 1.1 έως 1.7 eV.
- Υψηλό συντελεστή απορρόφησης
- Υψηλό συντελεστή απόδοσης (εικ. 3.2)
- Σταθερότητα (π.χ. χημική, θερμική)
- Εύκολη και οικονομική παραγωγική διαδικασία

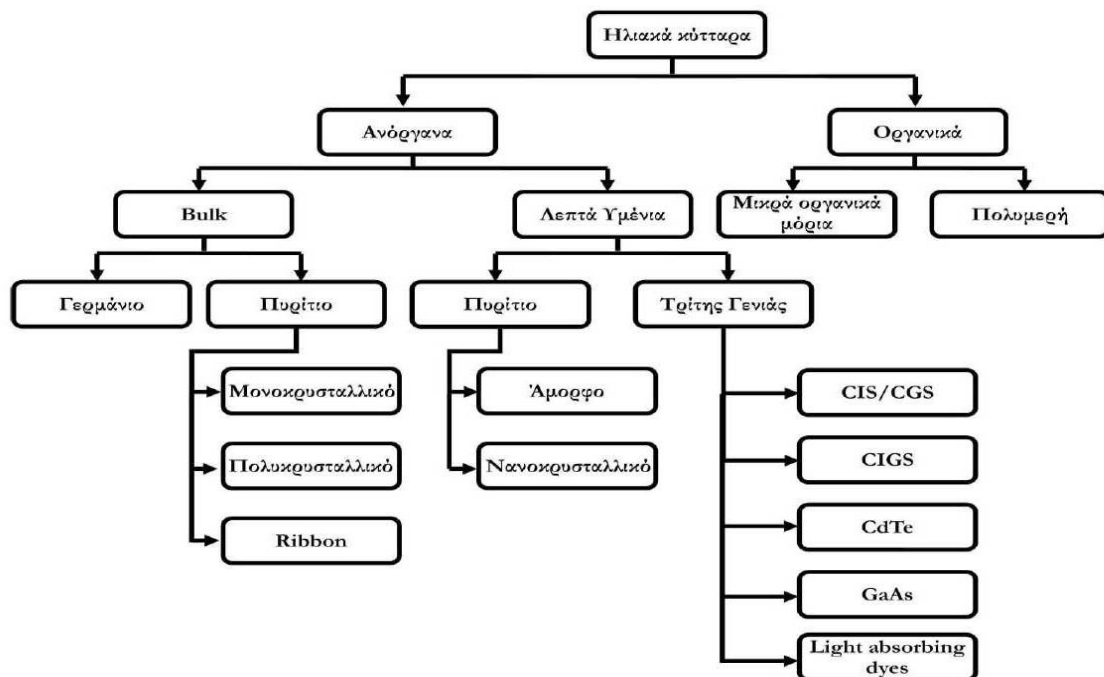


**Εικόνα (3.2):** Η απόδοση σε συνάρτηση με το ενεργειακό χάσμα ημιαγωγικών υλικών της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικ. (3.3)), παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα με τους διάφορους τύπους ηλιακών κυψελών.

Δεδομένου ότι η σημαντικότερη απαίτηση είναι ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης, ως καταλληλότερη τεχνολογία κρίνονται τα λεπτά υμένια [3.1]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με κρυσταλλικό πυρίτιο [3.2]. Η κατανάλωση των υλικών είναι μικρότερη, διότι το απαιτούμενο πάχος του ενεργού στρώματος είναι μόνο μερικά μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ). Ως εκ τούτου, ακαθαρσίες και κρυσταλλικές ατέλειες είναι αποδεκτές σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο. Λεπτά υμένια μπορούν να

εναποτεθούν με ποικίλες μεθόδους υπό κενό και μη, σε φθηνά υποστρώματα, όπως



γυαλί. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυρτά και ευέλικτα υποστρώματα, όπως πολυμερικά φύλλα καθιστώντας τις διατάξεις ιδιαίτερα ελαφριές.

**Εικόνα (3.3):** Τύποι ηλιακών κυψελών [3.2]

Τα υποψήφια υλικά για την παρασκευή ηλιακών κυψελών, λεπτών υμενίων χαμηλού κόστους, είναι το άμορφο πυρίτιο (**a-Si**), το **CdTe**, τα χαλκοπυριτικά υλικά **CuInSe<sub>2</sub>** και κράματα τους με προσθήκη Ga ή και S [3.3], [3.4]. Από αυτά, το **άμορφο πυρίτιο** κατέχει αυτή τη στιγμή το μεγαλύτερο ποσοστό εφαρμογής στην αγορά. Ο συντελεστής απορρόφησης του είναι αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν του κρυσταλλικού πυριτίου και είναι άμεσου ενεργειακού χάσματος με τιμή **~1.5 eV**, που είναι κοντά στην ιδανική. Το βασικό μειονέκτημα του είναι η μείωση της απόδοσης του σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία [3.5]. Η σταθεροποιημένη τιμή της απόδοσης τους είναι αρκετά χαμηλή, της τάξης του 13% [3.4].

Τα ημιαγώγιμα υλικά **CdTe** και **Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>** που χρησιμοποιούνται επίσης για την παρασκευή φωτοβολταϊκών κυψελών λεπτών υμενίων, δεν παρουσιάζουν αντίστοιχα προβλήματα αστάθειας και υποβιβασμού κατά την έκθεση τους στην ηλιακή ακτινοβολία. Αντιθέτως, ηλιακές κυψέλες με βάση τα CIS έχουν παρουσιάσει βελτίωση κατά την έκθεσή τους στο φως κάτω από

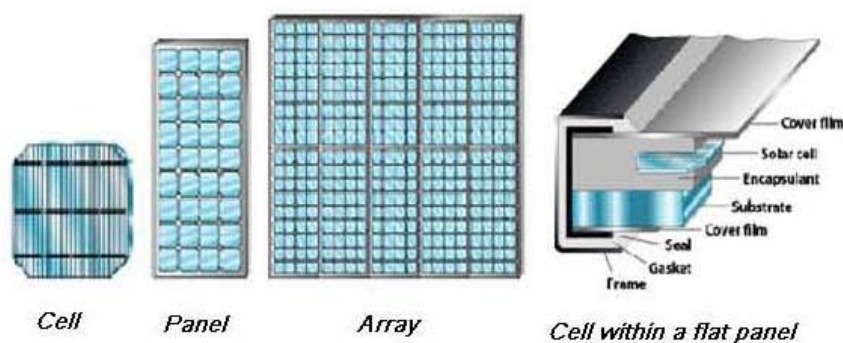




### 3.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> γενιάς

Τα Φ/Β πλαίσια έχουν ως βασικό μέρος την ηλιακή κυψέλη (solar cell) που είναι ένας κατάλληλα επεξεργασμένος πολυστρωματικός ημιαγωγός (p/n επαφή), λεπτού πάχους σε επίπεδη επιφάνεια. Η πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας δημιουργεί ηλεκτρική τάση και με την κατάλληλη σύνδεση σε φορτίο παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα.

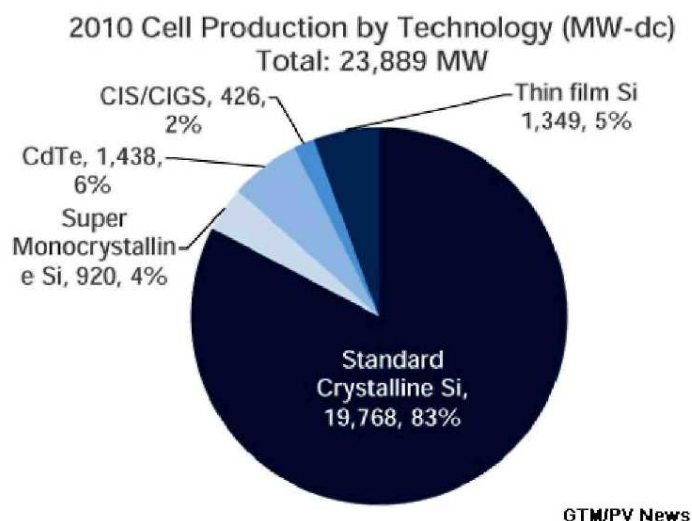
Τα Φ/Β στοιχεία ομαδοποιούνται κατάλληλα και συγκροτούν τα φωτοβολταϊκά πλαίσια ή γεννήτριες (panel-module), τυπικής ισχύος από 20W έως 3000W. Οι Φ/Β γεννήτριες συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους και δημιουργούνται οι φωτοβολταϊκές συστοιχίες (arrays), όπως φαίνεται στην εικόνα (3.5).



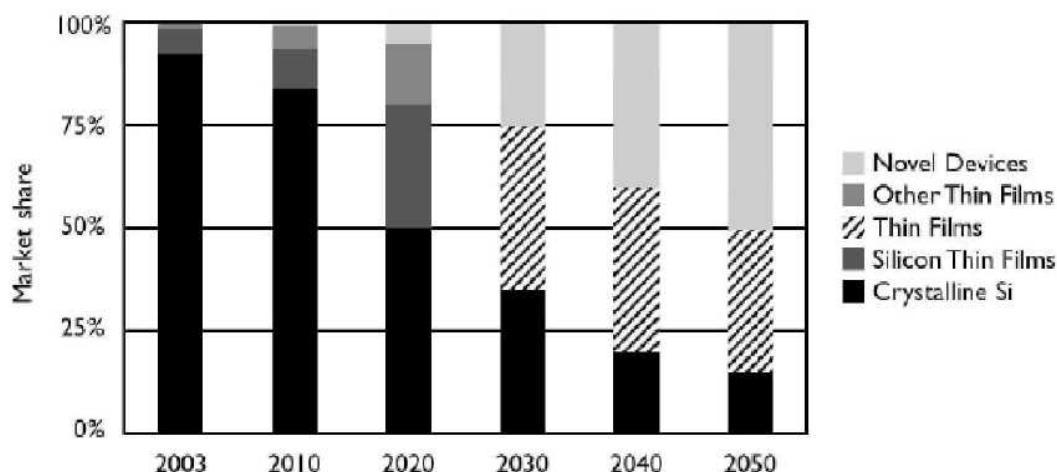
**Εικόνα (3.5):** Η δημιουργία μιας φωτοβολταϊκής συστοιχίας από την απλή κυψέλη

Με το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από ένα υλικό όταν αυτό απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όπως ακτίνες X ή ορατό φως. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια αναφέρονται ως φωτοηλεκτρόνια. Για να λάβει χώρα ένα τέτοιο φαινόμενο τα φωτόνια που θα απορροφήσει το υλικό θα πρέπει να έχουν ενέργειες της τάξεως των μερικών eV [3.10].

Οι ηλιακές κυψέλες χωρίζονται σε τρεις γενιές, κάθε μια από τις οποίες υποδηλώνει την χρονική σειρά με την οποία κατασκευάστηκαν και άρχισαν να χρησιμοποιούνται. Προς το παρόν, οι ερευνητικές διαδικασίες εξελίσσονται και στις τρεις γενιές, παρόλο που τα τεχνολογικά επιτεύγματα κυρίως της πρώτης γενιάς διακινούνται στο διεθνές εμπόριο (ποσοστό 89,16%) [3.9].



**Εικόνα (3.6):** Παραγωγή φωτοβολταϊκών ανά τεχνολογία για το έτος 2010 [3.53]



**Εικόνα (3.7):** Προβλεπόμενο μερίδιο αγοράς για τις σημαντικότερες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών [3.52]

### Πρώτη Γενιά (First Generation)

Αυτή η κατηγορία αποτελείται από συστήματα πυριτίου υψηλής ποιότητας που αποτελούνται από επαφές τύπου p-n (p-n junction, single junction). Τα συστήματα της πρώτης γενιάς προϋποθέτουν λεπτομερή δουλειά, μεγάλη ποσότητα υλικού για να κατασκευαστούν, οπότε και εμποδίζουν οποιαδήποτε προσπάθεια μείωσης στο κόστος παραγωγής. Οι απλές επαφές (p-n junctions) από πυρίτιο προσεγγίζουν ένα θεωρητικό όριο απόδοσης της τάξης του 33% και

αντιστοιχούν σε ισότητα δαπανών ίση με την ενεργειακή παραγωγή ορυκτού καυσίμου, με περίοδο επιστροφής απόσβεσης των δαπανών 5-7 έτη.

### **Δεύτερη Γενιά (Second Generation)**

Τα υλικά για να αναπτυχθούν οι ηλιακές κυψέλες της δεύτερης γενιάς έχουν επιλεχθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να μειωθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις και τα κόστη παραγωγής τους. Αυτό οδήγησε σε εναλλακτικές μεθόδους ανάπτυξης όπως εναπόθεση ατμών, ηλεκτρόλυση κ.α. οι οποίες καθίστανται πιο προσοδοφόρες, αφού δεν χρησιμοποιούν υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης και ακριβό εξοπλισμό. Είναι αποδεκτό ότι από την στιγμή που οι τεχνικές ανάπτυξης συνεχώς εξελίσσονται, τότε τα κόστη παραγωγής πάντα θα επηρεάζονται από τις ανάγκες για πιο φτηνά υλικά. Οι ηλιακές κυψέλες δεύτερης γενιάς ή Thin Film Solar Cell (TFSC), χωρίζονται στις εξής κατηγορίες ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους :

- (α) CdTe (Cadmium Telluride),
- (β) CIGS ή CIS (Copper Indium Gallium Selenide),
- (γ) DSC (Dye-Sensitized Solar Cell),
- (δ) Organic Solar Cell,
- (ε) Thin Film Silicon (TF-Si).

Αυτά τα υλικά εναποτίθενται με την μορφή **λεπτού υμενίου** πάνω σε ένα υπόστρωμα, όπως γυαλί ή κεραμικό, μειώνοντας έτσι την μάζα του υλικού που χρησιμοποιείται και συνεπώς το κόστος. Επίσης, με χρήση διαφορετικών υλικών δίνεται η δυνατότητα για όλο και καλύτερες αποδόσεις και σημαντικά μικρότερα κόστη παραγωγής, ειδικά για τα CIGS, CdTe.

Ανάμεσα στις μεγάλες κατασκευαστικές εταιρείες, υπάρχει μια τάση να στραφούν προς τις τεχνολογίες δεύτερης γενιάς, ωστόσο η εμπορευματοποίηση αυτών των τεχνικών είναι ακόμα δύσκολη. Από το 2007, η εταιρία First Solar παρήγαγε 200MW ηλιακών κελίων CdTe, φτάνοντας 5<sup>η</sup> στην κατάταξη μεγαλύτερης ποσότητας παραγωγής ηλιακών κυψελών και ανάμεσα στους 10 πρώτους για την παραγωγή τεχνολογιών δεύτερης γενιάς. Επίσης, το 2007 η εταιρία Würth Solar εμπορευματοποίησε την τεχνολογία CIGS παράγοντας 15 MW. Η εταιρία Nanosolar

εμπορευματοποίησε την τεχνολογία CIGS με απόθεμα παραγωγής 430 MW, ενώ η εταιρία Honda το 2008 άρχισε να εμπορευματοποιεί το ηλιακό πάνελ που κατασκεύασε από χαλκοπυρίτες. Συνοπτικά από το 2007, η παραγωγή CdTe αποτέλεσε το 4,7% του συνολικού εμπορίου των ηλιακών κυψελών, τα λεπτά υμένια από πυρίτιο το 5,2% και το CIGS το 0,5 %.

### **Τρίτη Γενιά (Third Generation)**

Οι τεχνολογίες τρίτης γενιάς στοχεύουν να εμπλουτίσουν την «χαμηλή» ηλεκτρική απόδοση των τεχνολογιών δεύτερης γενιάς (TFSC) σε συνδυασμό με τη διατήρηση του χαμηλού κόστους παραγωγής τους.

Οι έρευνες στοχεύουν σε αποδόσεις της τάξεως του 30 - 60%, ενώ επιδιώκουν να διατηρήσουν το χαμηλό κόστος των υλικών και τις μεθόδους ανάπτυξης. Έχει γίνει σκοπός να ξεπεραστεί το θεωρητικό όριο ηλιακής απόδοσης που αντιστοιχεί σε ένα υλικό κατώτατων ενεργειακών ορίων. Αυτό το θεωρητικό όριο υπολογίστηκε το 1961 από τους Shockley και Queisser να είναι ίσο με 31 %, υπό φωτισμό ενός ηλίου και με 40,8% υπό την μέγιστη συγκέντρωση φωτός του ήλιου (46.200 ήλιοι). Αυτό καθιστά το τελευταίο όριο πιο δύσκολο να προσεγγισθεί από το πρώτο.

Υπάρχουν κάποιες προσεγγίσεις που μπορούν να βοηθήσουν στην επίτευξη αυτών των υψηλών αποδόσεων, οι οποίες περιλαμβάνουν την χρήση φωτοβολταϊκών κελίων τύπου multiple junction (πολλαπλών επαφών), την καλύτερη συγκέντρωση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας πάνω στα πάνελ, τη χρήση θερμικής παραγωγής από το UV έτσι ώστε να ενισχυθεί η τάση ή η συλλογή των φορέων, και τέλος, την αξιοποίηση του υπερύθρου φάσματος για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί νυχτερινή λειτουργία.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το 2002 καταγράφηκε η μεγαλύτερη απόδοση (18%) για ηλιακές κυψέλες κατασκευασμένες από λεπτά υμένια CdTe από μια έρευνα του Πανεπιστημίου Sheffield Hallam. Επίσης, η NREL (National Renewable Energy Laboratory) πέτυχε απόδοση 19,9% για ηλιακές κυψέλες βασισμένες σε λεπτά υμένια CIGS [3.9].

### **3.3 Κατηγοριοποίηση απορροφητών**

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία διακρίνονται σε τρεις κυρίως κατηγορίες, ανάλογα με το υλικό παρασκευής, τη δομή του βασικού υλικού καθώς και τον τρόπο παρασκευής του.

Η παγκόσμια παραγωγή φωτοβολταϊκών, στηρίζεται στο πυρίτιο (Si). Η κυριαρχία αυτή οφείλεται αρχικά στην τεράστια παγκόσμια επιστημονική και τεχνική υποδομή για το υλικό αυτό από τη δεκαετία του '60. Μεγάλες κυβερνητικές και βιομηχανικές επενδύσεις έγιναν σε προγράμματα για τις χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του Si, ώστε να δημιουργηθεί ο εξοπλισμός που απαιτείται στα βήματα της επεξεργασίας για την απόκτηση της απαραίτητης καθαρότητας και της κρυσταλλικής δομής του υλικού.

Η γνώση, που προέκυψε για το πυρίτιο, το κατέστησαν ικανό μέσο για την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας. Εντούτοις, λόγω του ότι είναι έμμεσος ημιαγωγός, το πυρίτιο απαιτεί το σχηματισμό φωτοβολταϊκών στοιχείων σχετικά μεγάλου πάχους. Επίσης, το υλικό θα πρέπει να έχει υψηλή καθαρότητα και δομική τελειότητα. Οι ατέλειες πρέπει να αποφευχθούν, ώστε η ενέργεια του φωτοεπαγόμενου ηλεκτρονίου να μην μετατραπεί σε θερμότητα. Σε αντίθεση με τα ηλιακά θερμικά πλαίσια, όπου η παραγωγή θερμότητας είναι απαραίτητη για να ενεργοποιήσει ένα ρευστό, η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ανεπιθύμητη στα φωτοβολταϊκά πλαίσια, όπου η ηλιακή ενέργεια θα πρέπει να μετατραπεί απευθείας σε ηλεκτρική [3.54].

Η φωτοβολταϊκή τεχνολογία λεπτών υμενίων, αναμένεται ότι θα μειώσει δραστικά το κόστος παραγωγής των ηλιακών κυψελών, έχοντας παράλληλα ήδη επιτύχει αποδόσεις συγκρίσιμες με αυτές της συμβατικής τεχνολογίας του πυριτίου. Όλες οι τεχνολογίες φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων, ανεξάρτητα από το υλικό που η κάθε μία χρησιμοποιεί, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, με κυριότερα τη χαμηλή κατανάλωση ενεργού μέσου και την μείωση του κόστους παραγωγής, σε συνδυασμό με την απεξάρτηση από τις εξαντλούμενες πηγές πυριτίου. Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων απαιτεί λιγότερα στάδια επεξεργασίας του υλικού, σε σύγκριση με αυτή του πυριτίου και επιτρέπει μεγαλύτερο βαθμό αυτοματοποίησης.

Το επόμενο βήμα για την περαιτέρω βελτίωση της τεχνολογίας αυτής είναι η δημιουργία **μονολιθικών φωτοβολταϊκών συστοιχιών**, οι οποίες θα αντικαταστήσουν τις μεμονωμένων ηλιακές κυψέλες, που συνδέονται εν σειρά χρησιμοποιώντας συρμάτινες συνδέσεις. Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλη εγχάραξη των στρωμάτων των λεπτών υμενίων που συνιστούν την φωτοβολταϊκή κυψέλη, με χρήση laser (*laser scribing*).

Η διαδικασία της εγχάραξης μπορεί να γίνει μονολιθικά κατά την διάρκεια κατασκευής των φωτοβολταϊκών πλαισίων. Επιπλέον, οι κυψέλες που δημιουργούνται έχουν πολύ μικρές διαστάσεις και είναι συνδεδεμένες εν σειρά μεταξύ τους, λόγω των καναλιών που προκύπτουν από την εγχάραξη, με τη μικρότερη δυνατή απώλεια υλικού του κάθε λεπτού υμενίου.

Πάντως, η τεχνολογία λεπτών υμενίων (*thin film*) είναι σε φάση ανάπτυξης, αφού με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας και χρήση διαφορετικών υλικών αναμένεται αύξηση της απόδοσης, σταθεροποίηση των χαρακτηριστικών τους και αύξηση της διείσδυσης στην αγορά. Σήμερα, αποτελούν την πιο φθηνή επιλογή φωτοβολταϊκών πλαισίων.

### **3.3.1 Κρυσταλλικού Πυριτίου «μεγάλου πάχους»**

#### **3.3.1.1 Μονοκρυσταλλικού πυριτίου (*Single Crystalline Silicon, sc-Si*).**

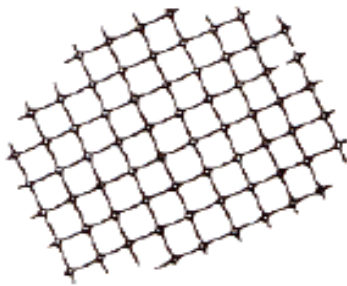
Το πάχος τους είναι γύρω στα 0,3 mm. Η απόδοσή τους στη βιομηχανία κυμαίνεται από 15-21% για το κάθε πλαίσιο. Στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί ακόμα μεγαλύτερες αποδόσεις έως και 24,7%.

Τα μονοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία (*solar cells*) χαρακτηρίζονται από το πλεονέκτημα της καλύτερης σχέσης απόδοσης. Ένα μειονέκτημά τους είναι το υψηλό κόστος κατασκευής σε σύγκριση με τα πολυκρυσταλλικά. Βασικές τεχνολογίες παραγωγής μονοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών είναι η μέθοδος CZ (*Czochralski*) και η μέθοδος FZ (*float zone*). Και οι δυο βασίζονται στην ανάπτυξη ράβδου πυριτίου.

Το μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό με την υψηλότερη απόδοση στο εμπόριο σήμερα, έχει απόδοση πλαισίου 18,5% και έχει μεταλλικές επαφές στο πίσω μέρος του πλαισίου αποκομίζοντας έτσι μεγαλύτερη επιφάνεια αλληλεπίδρασης με την ηλιακή ακτινοβολία [3.12].



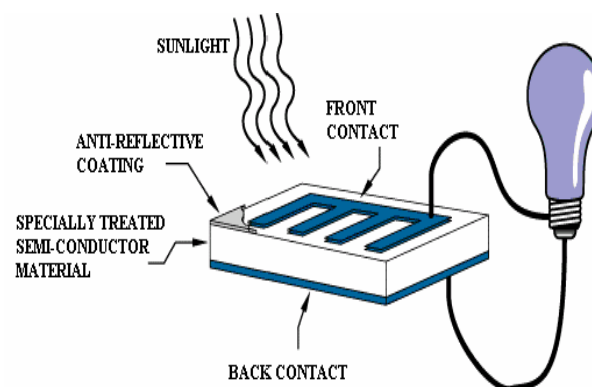
*Εικόνα (3.8): Φωτοβολταϊκό στοιχείο μονοκρυσταλλικού πυριτίου [3.12]*



(α)



(β)



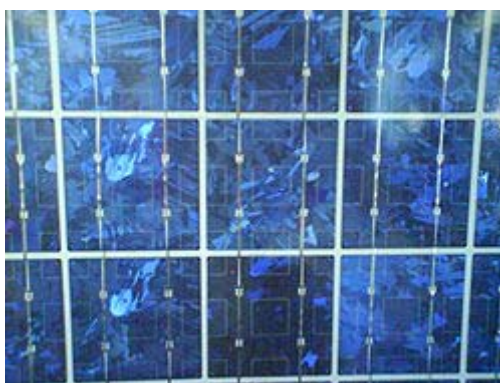
(γ)

*Εικόνα (3.9): Δομή κρυσταλλικού πυριτίου (α), Panel μονοκρυσταλλικού πυριτίου (β) και σχηματική παράσταση ενός τέτοιου solar cell (γ) [3.13] [3.14].*

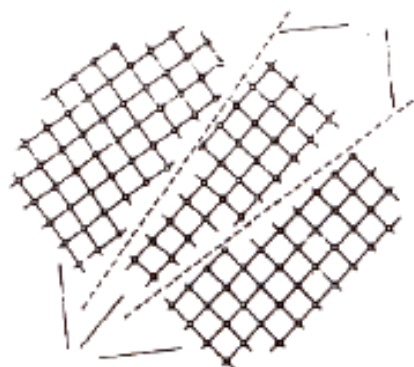
### **3.3.1.2 Πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Multi Crystalline Silicon, mc-Si).**

Το πάχος τους είναι επίσης περίπου 0,3mm. Η μέθοδος παραγωγής τους κοστίζει φθηνότερα σε σύγκριση με αυτή των μονοκρυσταλλικών, γι' αυτό και η τιμή πώλησής τους είναι συνήθως λίγο χαμηλότερη.

Οπτικά μπορεί κανείς να παρατηρήσει τις επιμέρους μονοκρυσταλλικές περιοχές. Όσο μεγαλύτερη είναι η έκταση της μονοκρυσταλλικής περιοχής, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόδοση για τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία. Στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί αποδόσεις έως και 20%, ενώ στο εμπόριο τα πολυκρυσταλλικά στοιχεία διατίθενται με αποδόσεις από 13 έως και 15% για τα φωτοβολταϊκά πλαίσια (πάνελ). Βασικότερες τεχνολογίες παραγωγής είναι: η μέθοδος απ' ευθείας στερεοποίησης DS (*directional solidification*), η ανάπτυξη λιωμένου πυριτίου ("χύτευση") και η ηλεκτρομαγνητική χύτευση EMC [3.12].



**Εικόνα (3.10):** Φωτοβολταϊκό πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου [3.12]

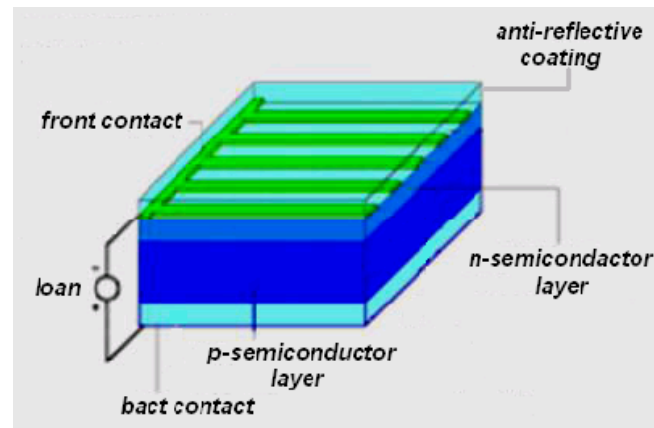


(α)



(β)





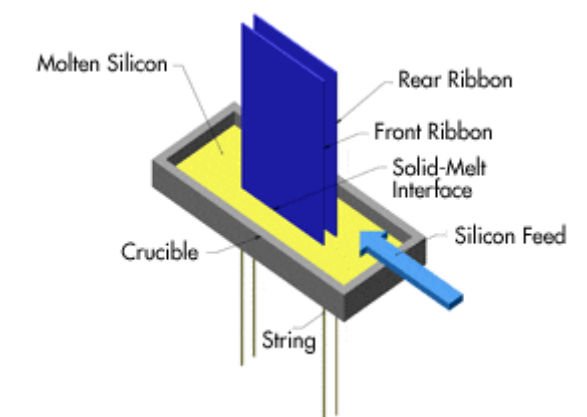
(γ)

**Εικόνα (3.11):** Δομή πολυκρυσταλλικού πυριτίου (α), Panel πολυκρυσταλλικού πυριτίου (β) και σχηματική παράσταση ενός τέτοιου solar cell (γ). [3.15], [3.13].

### 3.3.1.3 Ταινίας πυριτίου (Ribbon Silicon)

Σε αυτά τα στοιχεία εφαρμόζεται νέα τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων. Προσφέρει έως και 50% μείωση στην χρήση του πυριτίου σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές κατασκευής μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου. Η απόδοση για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία του έχει φτάσει πλέον γύρω στο 12-13% ενώ το πάχος του είναι περίπου 0,3mm. Στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί αποδόσεις έως και 18% [3.12].

Η νέα τεχνολογία αναπτύσσεται από την Evergreen Solar.

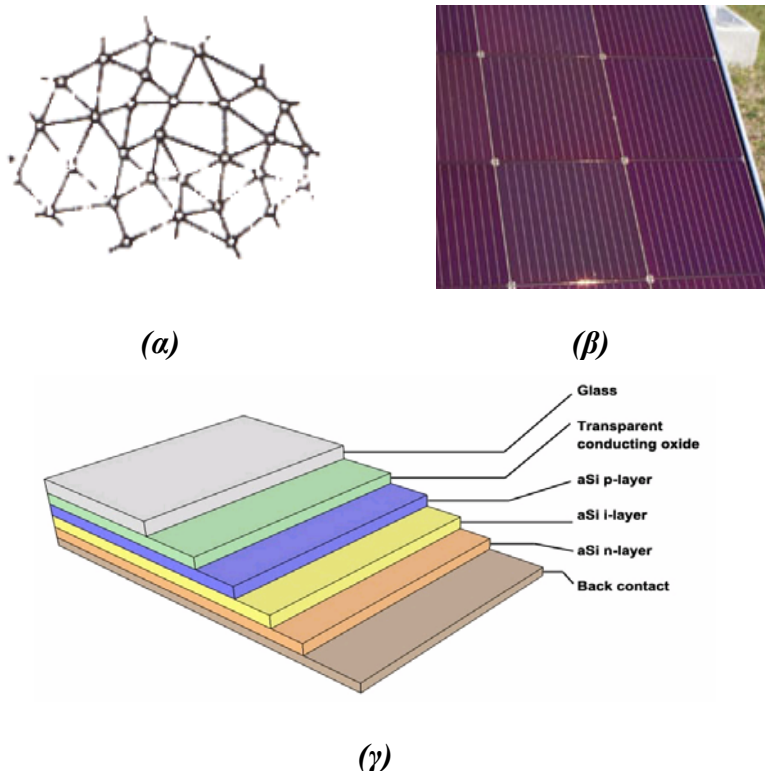


**Εικόνα (3.12):** Σχηματική παράσταση κατασκευής φωτοβολταϊκής κυψέλης ταινίας πυριτίου [3.12]

### 3.3.2.1 Άμορφου πυριτίου (*Amorphous Silicon Thin film, a-Si*)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτά, έχουν αισθητά χαμηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τις δύο προηγούμενες κατηγορίες. Πρόκειται για λεπτά υμένια που παράγονται με την εναπόθεση ημιαγωγού υλικού (πυρίτιο στην περίπτωση μας) πάνω σε υπόστρωμα χαμηλού κόστους, όπως γυαλί ή αλουμίνιο. Έτσι και λόγω της μικρότερης ποσότητας πυριτίου που χρησιμοποιείται, η τιμή τους είναι γενικότερα αρκετά χαμηλότερη.

Ο χαρακτηρισμός «άμορφο φωτοβολταϊκό» προέρχεται από τον τυχαίο τρόπο με τον οποίο είναι διατεταγμένα τα άτομα του πυριτίου (βλ. Εικόνα. 3.13α). Οι επιδόσεις που επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου κυμαίνονται για το πλαίσιο από 6 έως 8%, ενώ στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί αποδόσεις ακόμα και 14%. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα για το φωτοβολταϊκό στοιχείο a-Si είναι το γεγονός ότι δεν επηρεάζεται πολύ από τις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, πλεονεκτεί στην αξιοποίηση της απόδοσης του σε σχέση με τα κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά, όταν υπάρχει διάχυτη ακτινοβολία (συννεφιά).



**Εικόνα (3.13):** Δομή άμορφου πυριτίου (α), panel άμορφου πυριτίου (β) και σχηματική παράσταση ενός solar cell (γ) [3.13], [3.15], [3.17].

Το μειονέκτημα των άμορφων πλαισίων είναι η χαμηλή τους ενεργειακή πυκνότητα, κάτι που σημαίνει ότι για να παράγουμε την ίδια ενέργεια χρειαζόμαστε σχεδόν διπλάσια επιφάνεια σε σχέση με τα κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία. Επίσης, υπάρχουν αμφιβολίες όσον αφορά τη διάρκεια ζωής τους, μιας και δεν υπάρχουν στοιχεία από παλιές εγκαταστάσεις αφού η τεχνολογία είναι σχετικά καινούρια. Παρόλα αυτά οι κατασκευαστές πλέον δίνουν εγγυήσεις απόδοσης 20 ετών. Το πάχος του πυριτίου είναι περίπου 0,0001 mm, ενώ το υπόστρωμα μπορεί να είναι από 1 έως 3 mm [3.12].

### **3.3.2.2 Τελουριούχο Κάδμιο (CdTe)**

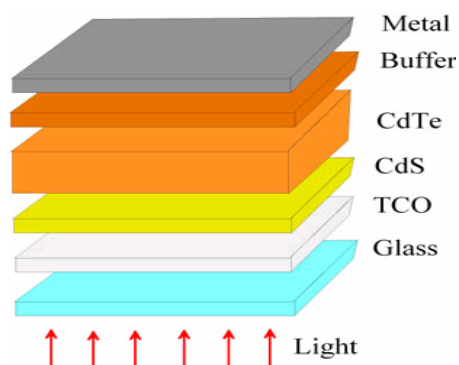
Το τελουριούχο κάδμιο (CdTe) έχει ενεργειακό διάκενο γύρω στο 1.5 eV, το οποίο είναι στην περιοχή του υπερύθρου. Το γεγονός αυτό δίνει σοβαρά πλεονεκτήματα, όπως τη δυνατότητα να απορροφά το 99% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι σύγχρονες τεχνικές όμως μας προσφέρουν αποδόσεις πλαισίου γύρω στο 6 - 8%. Στο εργαστήριο η απόδοση των στοιχείων έχει φθάσει το 16%. Μελλοντικά αναμένεται το κόστος του να πέσει αρκετά.

Τροχοπέδη για την χρήση του αποτελεί το γεγονός ότι το κάδμιο σύμφωνα με έρευνες είναι καρκινογόνο, με αποτέλεσμα να προβληματίζει το ενδεχόμενο της εκτεταμένης χρήσης του. Επίσης προβληματίζει η έλλειψη του (Te)τελούριου. Σημαντικότερη χρήση του είναι ή ενθυλάκωσή του στο γυαλί ως δομικό υλικό, κατάλληλο για ενσωμάτωση στα κτίρια (BIPV Building Integrated Photovoltaic) [3.12].

Σημαντικότερος κατασκευαστής των CdTe είναι η First Solar.



**Εικόνα (3.14):** Φωτοβολταϊκό στοιχείο CdTe [3.12]



*Εικόνα (3.15): Panel CdTe (α) και σχηματική παράσταση ενός τέτοιου solar cell (β) [3.18], [3.19]*

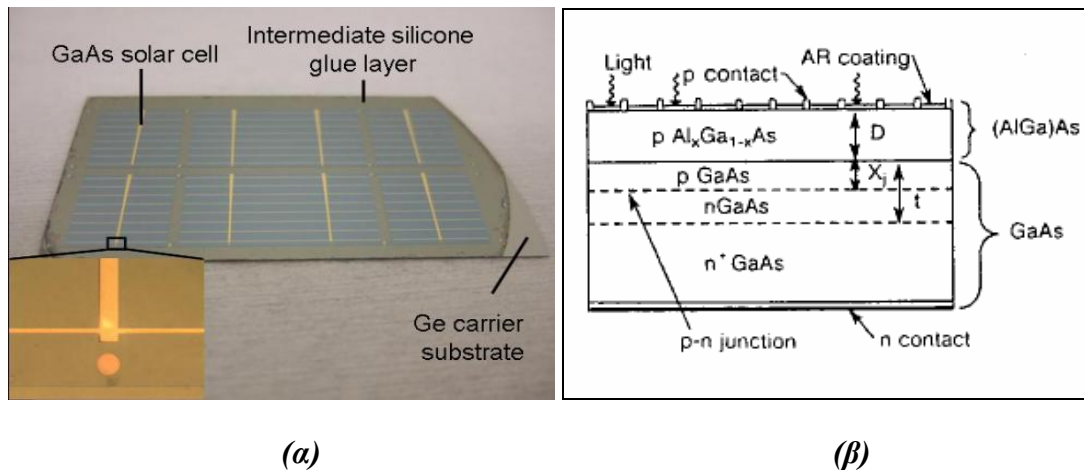
### **3.3.2.3 Αρσενιούχου Γαλλίου (gallium arsenide-GaAs) (GaAs)**

Το Γάλλιο είναι ένα παραπροϊόν της ρευστοποίησης άλλων μετάλλων, όπως το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος. Είναι πιο σπάνιο ακόμα και από τον χρυσό. Το αρσενικό δεν είναι σπάνιο αλλά έχει το μειονέκτημα ότι είναι δηλητηριώδες. Το αρσενικούχο γάλλιο έχει ενεργειακό διάκενο  $1,43\text{eV}$  που είναι ιδανικό για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η απόδοση του στην μορφή πολλαπλών συνενώσεων (multijunction) είναι η υψηλότερη που έχει επιτευχθεί και αγγίζει το 29%. Επίσης τα φωτοβολταϊκά στοιχεία GaAs είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που επιβάλλει σχεδόν την χρήση τους σε εφαρμογές ηλιακών συγκεντρωτικών συστημάτων (solar concentrators).

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία GaAs έχουν το πλεονέκτημα ότι αντέχουν σε πολύ υψηλές ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας, για αυτό αλλά και λόγω της πολύ υψηλής απόδοσής τους ενδείκνυται για διαστημικές εφαρμογές. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι το υπερβολικό κόστος του μονοκρυσταλλικού GaAs υποστρώματος [3.12].



*Εικόνα (3.16): Φωτοβολταϊκό panel Αρσενικού Γαλλίου [3.12]*



**Εικόνα (3.17):** Ηλιακή κυψέλη GaAs (α) και η σχηματική του παράσταση (β) [3.20], [3.21].

#### 3.3.2.4 Χαλκοπυριτών CIS/CIGS ( $\text{CuInSe}_2$ – CIS ή με προσθήκη γάλλιου CIGS)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία χαλκοπυρίτη (CIS/CIGS), συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων σε συνδυασμό με την απόδοση και την σταθερότητα των φωτοβολταϊκών στοιχείων *κρυσταλλικού πυριτίου*. Θεωρείται ότι τα Φ/Β στοιχεία χαλκοπυρίτη θα καταλάβουν ένα σημαντικό μέρος της παγκόσμιας αγοράς φωτοβολταϊκών μόλις αρχίσει η μαζική παραγωγή τους. [3.56]

Ορισμένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των Φ/Β CIS/CIGS που αναμένεται να δώσουν στην συγκεκριμένη τεχνολογία πρωταγωνιστικό ρόλο στην παγκόσμια αγορά φωτοβολταϊκών είναι τα εξής:

- i. Έχουν σημειωθεί υψηλά ποσοστά απόδοσης συγκρίσιμα με αυτά των Φ/Β στοιχείων κρυσταλλικού πυριτίου.
- ii. Παρουσιάζουν σταθερότητα συγκρίσιμη με αυτή των Φ/Β κρυσταλλικού πυριτίου.
- iii. Έχουν χαμηλό κόστος κατασκευής, που είναι και από τα βασικά πλεονεκτήματα των Φ/Β στοιχείων λεπτών υμενίων.
- iv. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά ακατέργαστα υλικά.
- v. Προσαρμόζονται σε πολλές εφαρμογές με μεγάλη ευκολία.

- vi. Πραγματοποιείται μεγάλου εύρους παγκόσμια έρευνα για την ανάπτυξη των Φ/Β στοιχείων *CIS/CIGS*. [3.56]

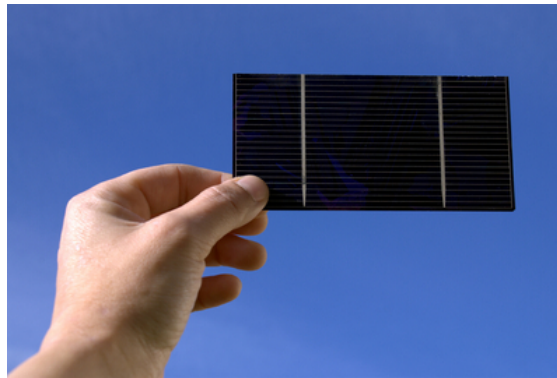
Το ενεργό τμήμα των Φ/Β στοιχείων *CIS/CIGS* αποτελείται κυρίως από δύο τριαδικά κράματα, τον δισεληνοϊνδιδούχο χαλκό (*CIS: Copper Indium Diselenide*), και τον δισεληνογαλλιδούχο χαλκό (*CIGS: Copper Indium Gallium Diselenide*). Αμφότεροι έχουν παρόμοια δομή. Ο δισεληνοϊνδιδούχος χαλκός,  $CuInSe_2$ , έχει την πλεγματική δομή του χαλκοπυρίτη και είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού διακένου με τιμή 1eV. Το ενεργειακό διάκενο του 1eV είναι χαμηλό για ηλιακές κυψέλες, γι' αυτό συνηθίζεται να αντικαθίσταται ένα μέρος του ινδίου με γάλλιο, με στόχο την αύξηση του ενεργειακού διακένου. Το βέλτιστο ενεργειακό διάκενο που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του γαλλίου ( $Cu(In,Ga)Se_2$ ), χωρίς να σημειώνονται απώλειες στην απόδοση, είναι περί τα 1.25 -1.3 eV. Τα περισσότερα Φ/Β στοιχεία *CIGS* παράγονται με ενεργειακό διάκενο λίγο χαμηλότερο των 1.3eV.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία *CIS/CIGS* έχουν σημειώσει τις υψηλότερες αποδόσεις ανάμεσα στις τεχνολογίες Φ/Β στοιχείων λεπτών υμενίων. Σε εργαστηριακές εφαρμογές έχουν σημειωθεί αποδόσεις έως **20.1%** για ηλιακές κυψέλες που έχουν κατασκευασθεί από την **Zentrum Fuer Sonnenenergie und Wasserstoff Forschung** και έχουν μετρηθεί στο **Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems**. Πολλές εταιρίες στον κόσμο αναπτύσσουν μία ποικιλία από κατασκευαστικές προσεγγίσεις με στόχο το χαμηλό κόστος, την μεγάλη κλίμακα παραγωγή και την δημιουργία μεγάλων πάνελ με αποδόσεις κοντά στις αποδόσεις που έχουν επιτευχθεί σε εργαστηριακές εφαρμογές στις ηλιακές κυψέλες.

Παρόλο που τα Φ/Β στοιχεία *CIS/CIGS* έχουν τις υψηλότερες αποδόσεις ανάμεσα στις τεχνολογίες λεπτών υμενίων, οι αποδόσεις των μεγάλων πάνελ Φ/Β στοιχείων *CIS/CIGS* κυμαίνονται από 11% έως 13%. Η υψηλότερη απόδοση έχει επιτευχθεί από την εταιρία **Miasole** σε Φ/Β πάνελ 1m<sup>2</sup> και είναι 13.8%, όπως μετρήθηκε από το **NREL**. Νέο ρεκόρ απόδοσης έχει σημειωθεί από την εταιρία **Avancis Gmb H&Co** και είναι 15.1% αλλά για Φ/Β πλαίσιο 30 x 30 cm<sup>2</sup>. [3.57]

Το βασικό πρόβλημα που ανακύπτει με τα Φ/Β στοιχεία *CIS/CIGS* (εικ.(3.18)-(3.19)) είναι ότι το ίνδιο υπάρχει σε περιορισμένες ποσότητες στην φύση. [3.12]

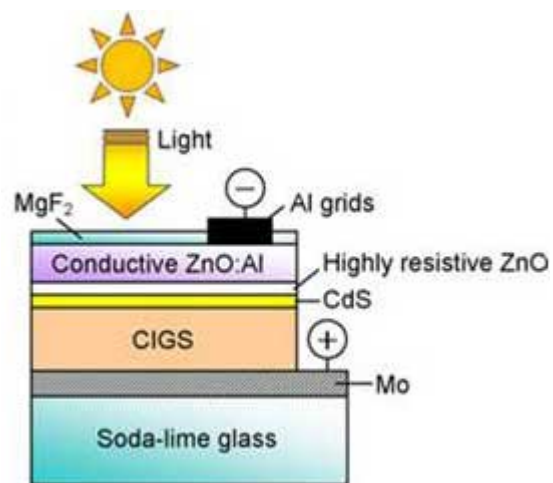




*Εικόνα (3.18): Φωτοβολταϊκό στοιχείο τύπου CIS [3.12].*



*(α)*



*(β)*

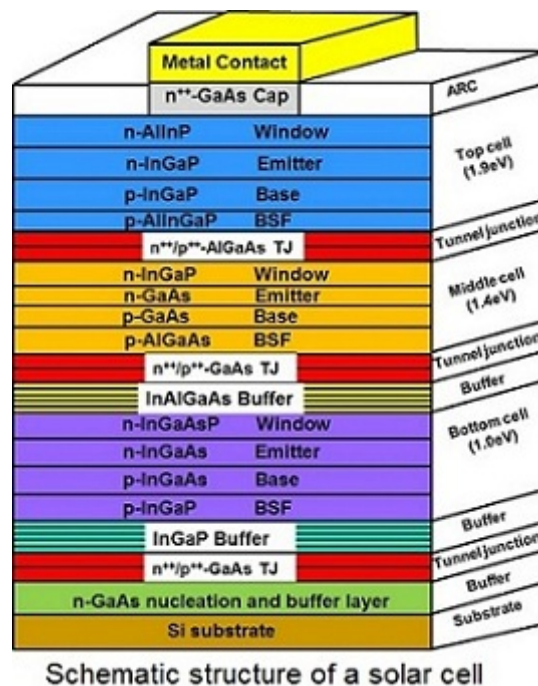
*Εικόνα: (3.19): Panel χαλκοπυρίτη (α) και σχηματική παράσταση ενός τέτοιου solar cell (β) [3.22]*

### **3.3.2.5 Πολύστρωματικά Φ/Β στοιχεία (multijunction/tandem solar cells)**

Στα Φ/Β στοιχεία, δεν μπορεί να γίνει εκμετάλλευση όλου του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς τα φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από αυτή του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγίμου υλικού, τα διαπερνούν χωρίς καμία απορρόφηση. Τα Φ/Β στοιχεία *πολλαπλών στρωμάτων (multijunction/tandem solar cells)* είναι ενώσεις από πολλά στρώματα φωτοβολταϊκών υλικών με διαφορετικά ενεργειακά διάκενα μεταξύ τους (εικ. (3.20)). Τα ανεκμετάλλευτα φωτόνια του πρώτου στρώματος Φ/Β υλικού, το οποίο έχει και το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο από τα υπόλοιπα στρώματα, συνεχίζουν την πορεία προς το δεύτερο Φ/Β υλικό, το

οποίο έχει μικρότερο ενεργειακό διάκενο από το πρώτο, ώστε να διεγείρουν τους φορείς του.

Η μέθοδος κατασκευής των Φ/Β στοιχείων λεπτών υμενίων έχει συνδυαστεί με αυτή την δομή Φ/Β στοιχείων, χρησιμοποιώντας άμορφο πυρίτιο, δισεληνοϊνδιούχο χαλκό, αρσενιούχο γάλλιο και άλλα στοιχεία, που οδήγησαν στην παραγωγή φωτοβολταϊκών διατάξεων μέγιστης απόδοσης έως και 43,5% από την εταιρία **Solar Junction**. [3.56] Μία Φ/Β διάταξη αποτελούμενη από στρώματα Φ/Β στοιχείων, αρσενικούχου γαλλίου (GaAs), ίνδιο-γάλλιο-φωσφίδιο (InGaP) έχει πετύχει απόδοση 39%, ενώ πρόσφατα η **NREL** ανακοίνωσε την δημιουργία Φ/Β στοιχείου τριπλού στρώματος με απόδοση 40,8%. Συνήθως, τα Φ/Β στοιχεία πολλαπλών στρωμάτων κατασκευάζονταν σε υπόστρωμα αρσενικούχου γαλλίου (GaAs). Όμως, με στόχο να μειωθεί το κόστος κατασκευής και να αυξηθεί η στιβαρότητά της, χρησιμοποιείται το γερμάνιο (Ge) σαν υπόστρωμα. [3.55]



**Εικόνα (3.20):** Φωτοβολταϊκό στοιχείο πολλαπλών στρωμάτων. [3.55]

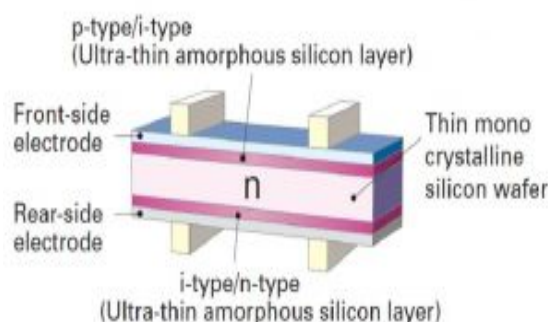
### 3.3.2.6 Υβριδικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Ένα υβριδικό φωτοβολταϊκό στοιχείο αποτελείται από στρώσεις υλικών, διαφόρων τεχνολογιών - HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin - layer). Τα πιο γνωστά εμπορικά υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία αποτελούνται από δύο στρώσεις



άμορφου πυριτίου (πάνω και κάτω), ενώ ενδιάμεσα υπάρχει μία στρώση μονοκρυσταλλικού πυριτίου, όπως φαίνεται και στην εικόνα (3.21). [3.22]

Κατασκευάζονται από την εταιρία **Sanyo Solar** στην Ιαπωνία και οι απόδοση των ηλιακών κυψελών που έχουν κατασκευάσει κυμαίνεται περί τα 21%, για ηλιακές κυψέλες μεγέθους  $101\text{ cm}^2$ . Πέραν της υψηλής τους απόδοσης, τα υβριδικά Φ/Β έχουν το πλεονέκτημα της υψηλής απόδοσης σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και της υψηλής απόδοσης στη διάχυτη ακτινοβολία, δηλαδή σε συνθήκες νέφωσης. Ένα μειονέκτημα των υβριδικών Φ/Β στοιχείων είναι ότι είναι πιο ακριβά από τα Φ/Β στοιχεία των άλλων τεχνολογιών. [3.22]



**Εικόνα (3.21):** Υβριδική φωτοβολταϊκή κυψέλη κατασκευασμένη από την εταιρία **Sanyo Solar**. [3.16]

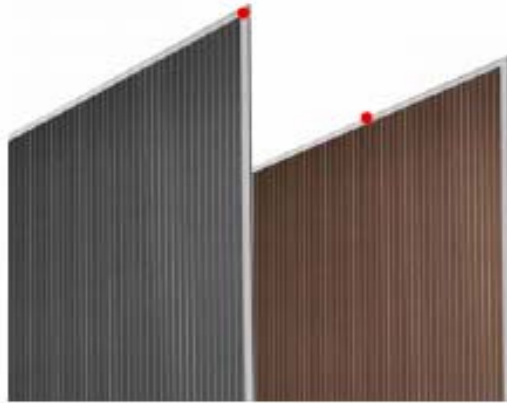
Στην Ελλάδα, η εταιρεία Heliosphera κατασκευάζει υβριδικά φωτοβολταϊκά panels. Η κυψέλη λεπτών υμενίων, σε αντίθεση με την απλή άμορφη έκδοση, διαθέτει διπλή δομή με ένα στρώμα άμορφου πυριτίου και ένα στρώμα μικροκρυσταλλικού πυριτίου (**τεχνολογία micromorph**).

Τα αρχικά στάδια παραγωγής, η εναπόθεση του TCO στο γυαλί και η δημιουργία του άμορφου στρώματος, του πάνω στοιχείου είναι παρόμοια με εκείνα της τεχνολογίας κατασκευής στοιχείων άμορφου πυριτίου. Στη συνέχεια εναποτίθεται ένα δεύτερο στρώμα μικροκρυσταλλικού πυριτίου μετά το στρώμα άμορφου πυριτίου. Η επαφή στην πίσω πλευρά, η στρωματοποίηση και η τοποθέτηση του προστατευτικού γυάλινου καλύμματος γίνονται όπως στη συμβατική διαδικασία παραγωγής.

Η δομή διπλού στρώματος ημιαγωγών εκμεταλλεύεται με τον καλύτερο δυνατό τρόπο το ηλιακό φάσμα διότι τα δύο στρώματα πυριτίου μετατρέπουν μεγαλύτερο μέρος της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική. Το στρώμα άμορφου

πυριτίου είναι ευαίσθητο στην ορατή περιοχή της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ το στρώμα μικροκρυσταλλικού πυριτίου μετατρέπει το υπέρθυρο τμήμα του φάσματος σε ηλεκτρισμό. Σαν αποτέλεσμα, ένα πλαίσιο που βασίζεται στην **τεχνολογία *micromorph*** είναι κατά 50% αποδοτικότερο απ' ότι ένα πλαίσιο που βασίζεται στη συμβατική τεχνολογία άμορφου πυριτίου.

Τα panels της εταιρείας Heliosphera φαίνονται στην *εικόνα (3.22)*.



**Εικόνα (3.22):** Υβριδικά φωτοβολταϊκά panels τεχνολογίας *micromorph* της εταιρείας *Heliosphera*

### 3.3.2.7 Άλλες τεχνολογίες

Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς και διάφορα εργαστήρια στον κόσμο παρουσιάζουν νέες πατέντες. Κάποιες από τις τεχνολογίες που φαίνεται να ξεχωρίζουν και πιθανώς μελλοντικά να γίνει ευρεία η χρήση τους είναι τα νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου (nc-Si) και τα Οργανικά/Πολυμερή στοιχεία [3.12].

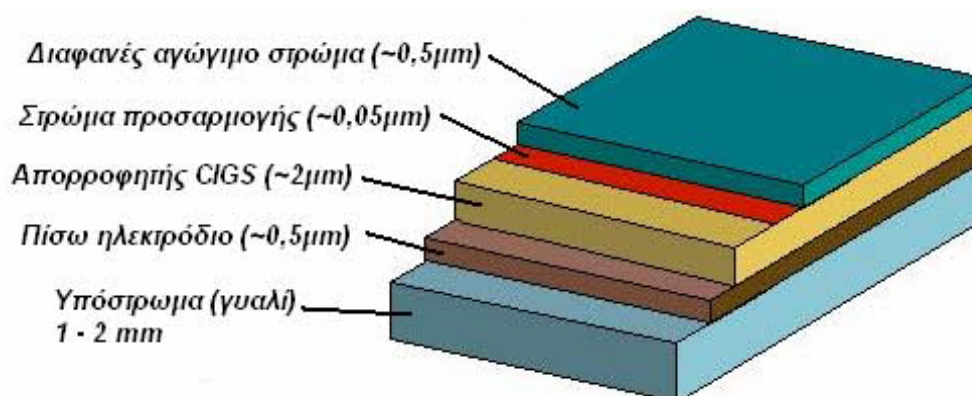
## 3. 4. Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων στα φωτοβολταϊκά

Η κατασκευή συνδεόμενων κυψελών με την τεχνολογία των λεπτών υμενίων, γίνεται με απλό τρόπο, εγκλωβίζοντας το υλικό του ημιαγωγού ανάμεσα σε δύο αγωγίμα επίπεδα, σαν "sandwich", όπως φαίνεται στην *εικόνα (3.23)* και μονώνοντας το ένα από το άλλο. Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία σε καθορισμένα διαστήματα, δημιουργούνται διαδοχικές κυψέλες, οι οποίες συνιστούν το φωτοβολταϊκό πλαίσιο.

Μία τυπική ηλιακή κυψέλη αποτελείται από τρία (3) βασικά συστατικά:

- 1) Το πίσω ηλεκτρόδιο, το οποίο αποτελεί μία μεταλλική επαφή,
- 2) Τον p - ημιαγωγό - απορροφητή, που αποτελεί την ενεργό περιοχή της κυψέλης και
- 3) Το πρόσθιο n - ηλεκτρόδιο που αποτελεί διαφανές αγωγίμο οξείδιο (Transparent Conductive Oxide - TCO)

Τα παραπάνω επίπεδα εναποτίθενται πάνω σε γυάλινο ή πλαστικό υπόστρωμα, ενώ ανάμεσα στο απορροφητή και το πρόσθιο ηλεκτρόδιο παρεμβάλλεται ένα στρώμα προσαρμογής (buffer layer), το οποίο εξομαλύνει τις διάφορες τάσεις που μπορεί να αναπτυχθούν στη διεπιφάνεια.



**Εικόνα (3.23):** Τυπική σχηματική παράσταση ενός *thin film solar cell*

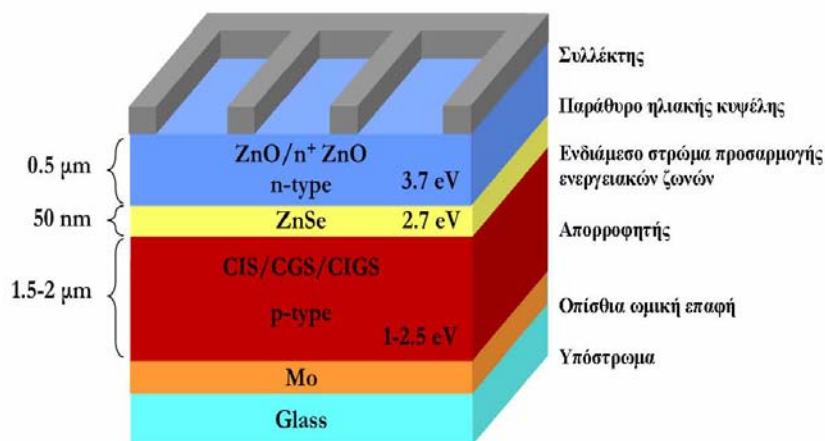
Η επιλογή των υλικών που χρησιμοποιούνται σε κάθε στρώμα της κυψέλης δεν είναι τυχαία, αλλά εξυπηρετεί κάποιες παραμέτρους για τη σωστή λειτουργία και ανθεκτικότητά της,

Συγκεκριμένα, το πρόσθιο ηλεκτρόδιο που αποτελείται από διαφανές αγωγίμο οξείδιο πρέπει να παρουσιάζει μικρή αντίσταση φύλλου (sheet resistance) -  $10 \Omega/\text{sq}$  και ταυτόχρονα μεγάλη διαπερατότητα για τα μήκη κύματος στο φάσμα του ορατού φωτός, ώστε να επιτρέπεται η μετάδοση της ηλιακή ακτινοβολίας και του ηλεκτρισμού, διαμέσου του, με τις λιγότερες δυνατές απώλειες. Τέτοια υλικά είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ), το οξείδιο του κασσίτερου ( $\text{SnO}_2$ ) και το οξείδιο ινδίου - κασσιτέρου (ITO). [3.23].

Το πίσω ηλεκτρόδιο αποτελείται συνήθως από μολυβδένιο (Mo), παρά τη χαμηλή ανακλαστικότητα που παρουσιάζει λόγω του σκούρου του χρώματος, η επιλογή του βασίζεται σε απαιτήσεις που επιβάλλονται από τη διεργασία και αφορά κατασκευαστικούς λόγους. Το Mo παρουσιάζει σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω του μεγάλου σημείου τήξεώς του ( $2617^{\circ}\text{C}$ ) και είναι ανθεκτικό, όταν γίνεται η εναπόθεση του CIGS με τη μέθοδο της CVD (χημική εναπόθεση ατμών). Επιπλέον, το Mo ενώνεται με το σελήνιο, δημιουργώντας ένα πολύ λεπτό στρώμα  $\text{MoSe}_2$ , το οποίο παρουσιάζει μικρή ηλεκτρική αντίσταση και καθιστά την επικάθιση του CIGS στο στρώμα του Mo πιο σταθερή. [3.24]

Για τη μετάβαση από μία απλή Φ/Β κυψέλη (cell) σ' ένα Φ/Β πλαίσιο (module), τα διάφορα στρώματα μονώνονται και συνδέονται μεταξύ τους ηλεκτρικά, με κανάλια (scribes). Αυτά τα κανάλια μπορούν να παραχθούν με διάφορους τρόπους, ανάλογα τις ιδιότητες του υλικού που χρησιμοποιείται. Ωστόσο, η αφαίρεση του υλικού με χρήση laser (laser scribing) προτιμάται λόγω της μεγάλης ακρίβειας και της δυνατότητας για πολύ στενά κανάλια [3.25]. Η διαδικασία περιλαμβάνει την έκθεση ενός πλαισίου σε στενή και εστιασμένη δέσμη laser που έχει σαν αποτέλεσμα την αφαίρεση ενός ή περισσότερων στρωμάτων της κυψέλης.

### 3.5 Ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών CIS/CIGS – 2<sup>ης</sup> Γενιάς



**Εικόνα (3.24):** Κάθετη τομή της δομής ηλιακής κυψέλης λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών

Στην Εικ. (3.24) παρουσιάζεται η κάθετη τομή της βασικής δομής των ηλιακών κυψελών λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών. Η ετεροεπαφή p-n σχηματίζεται μεταξύ ενός ημιαγωγού τύπου-p, χαλκοπυρίτη, ο οποίος είναι ο απορροφητής της

ηλιακής κυψέλης και ενός ημιαγωγού τύπου-n, προσμεμιγμένο ZnO, που είναι το διαπερατό παράθυρο της κυψέλης. Η ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια του συλλέκτη και φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ZnO φτάνουν στον απορροφητή, όπου και γίνεται η δημιουργία των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών. Η ποιότητα της ετεροδομής βελτιώνεται πολύ, με την εισαγωγή μιας ενδιάμεσης επίστρωσης προσαρμογής των ενεργειακών χασμάτων του απορροφητή και του επιστρώματος ZnO, με επικρατέστερο υλικό το CdS (buffer layer).

Αναλυτικότερα η διάταξη αποτελείται από τα επιμέρους τμήματα:

➤ **Υπόστρωμα**

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται σε τέτοιες διατάξεις είναι συνήθως κοινό soda-lime γυαλί (μείγμα ανθρακικού νατρίου και ασβεστίου) [3.24]. Η εισαγωγή νατρίου από το γυάλινο υπόστρωμα (soda-lime glass) κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του απορροφητή συνεισφέρει θετικά στην ποιότητα του απορροφητή. Παρόλο που η ακριβής προέλευση και η λειτουργία του μηχανισμού διάχυσης του νατρίου δεν είναι πλήρως κατανοητή και γνωστή, η παρουσία του κατά την ανάπτυξη του απορροφητή είναι υποχρεωτική για συσκευές υψηλής απόδοσης.

Ηλιακές κυψέλες CIS έχουν αναπτυχθεί και σε εύκαμπτα πλαστικά [3.25] και μεταλλικά υποστρώματα [3.26], [3.27], κυρίως για διαστημικές εφαρμογές. Οι γενικότερες προδιαγραφές που θα πρέπει να πληρεί το υπόστρωμα, είναι η μηχανική σταθερότητα και η ταύτιση του συντελεστή θερμικής διαστολής με το επόμενο προς εναπόθεση στρώμα.

➤ **Οπίσθια ωμική επαφή**

Για να μπορέσει να αναπτυχθεί ωμική επαφή ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό τύπου p, θα πρέπει το μέταλλο να έχει έργο εξόδου υψηλότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού. Στις χαλκοπυριτικές διατάξεις, για την πίσω ωμική επαφή συνήθως χρησιμοποιείται το Mo, διότι είναι ιδιαίτερα αντιδιαβρωτικό (δεδομένου ότι οι συνθήκες παρασκευής του CIS είναι πολύ διαβρωτικές). Το Mo δημιουργεί ωμική επαφή με τον απορροφητή, λόγω της διεπιφάνειας MoSe<sub>2</sub> που δημιουργείται κατά την εναπόθεση του CIS [3.28],[3.29]. Η επαφή Mo/CIS, χωρίς τη συγκεκριμένη διεπιφάνεια που σχηματίζεται, δεν είναι ωμική αλλά Schottky προκαλώντας ωμικές απώλειες [3.28],[3.30]. Η εναπόθεση του γίνεται συνήθως με sputtering, αλλά και με

την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser, η οποία περιγράφεται εκτενώς σε επόμενο κεφάλαιο. Ακόμη έχουν γίνει έρευνες, για την χρήση, άλλων μετάλλων (W, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn) ως οπίσθιες ωμικές επαφές σε ηλιακές κυψέλες με απορροφητή  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  [3.31].

➤ **Απορροφητής CIS-CGS-CIGS**

Ως απορροφητής χρησιμοποιούνται κράματα  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$  που ανήκουν στην οικογένεια των ημιαγώγιμων υλικών I-III-VI και τα οποία κρυσταλλώνονται στην τετραγωνική δομή των χαλκοπυριτών [3.32].

Το σύστημα των χαλκοπυριτών  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$  περιλαμβάνει μια ευρεία κλίμακα ενεργειακών χασμάτων. Το ενεργειακό χάσμα του  $\text{CuInSe}_2$  είναι σχετικά χαμηλό 1.04 eV, αλλά μπορεί να προσαρμοστεί καλύτερα στο ηλιακό φάσμα, με αντικατάσταση μέρους του In από Ga και μέρους του Se από S. Η αλλαγή της χημικής και ποσοστιαίας σύστασης του χαλκοπυρίτη, μπορεί να μεταβάλλει το ενεργειακό χάσμα από 1,04 eV για το  $\text{CuInSe}_2$ , σε 1.53 eV για το  $\text{CuInS}_2$ , σε 1.7 eV για το  $\text{CuGaSe}_2$  (CGS) έως και 2.5 eV για το  $\text{CuGaS}_2$  [3.33]. Η σημερινή εργαστηριακή απόδοση ηλιακών κυψελών με χαλκοπυριτικούς απορροφητές είναι 19,9% [3.34].

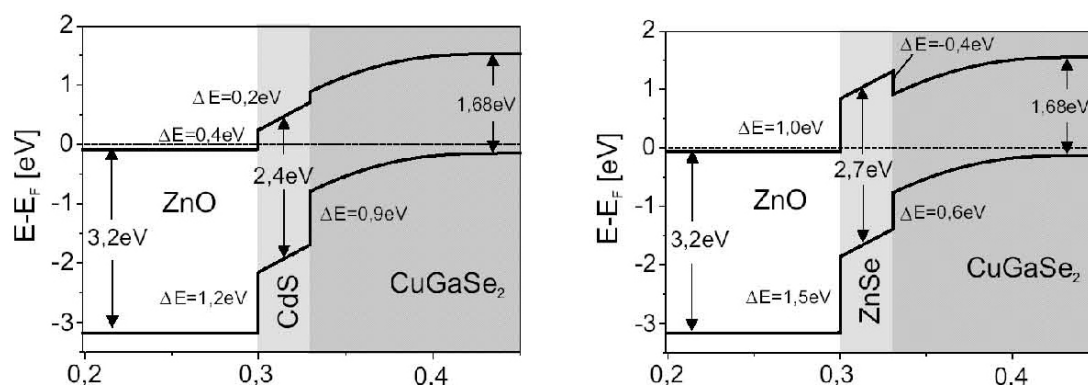
Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των απορροφητών αυτής της κατηγορίας είναι η μη τοξικότητα, σε αντίθεση με το ανταγωνιστικό CdTe που το καθιστά και μη αποδεκτό. Ακόμη, παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες σε όλες τις στοιχειομετρικές αναλογίες που παρασκευάζονται [3.35]. Ωστόσο η χρήση σπάνιων μετάλλων όπως In και Ga, αυξάνει το κόστος παραγωγής της συνολικής διάταξης.

➤ **Μεταβατική στρώση CdS/ZnSe**

Ανάμεσα στον απορροφητή και στο παράθυρο της ηλιακής κυψέλης, απαιτείται η εναπόθεση μιας λεπτής μεταβατικής επίστρωσης. Ο ρόλος αυτής της στρώσης είναι να προσαρμόσει τα ενεργειακά χάσματα του απορροφητή ( $E_g = 1.7$  eV) και του παραθύρου ( $E_F = 3.2$  eV).

Ακόμη, βελτιώνει το ταίριασμα των πλεγμάτων τους στην κοινή επιφάνεια και προστατεύει την επιφάνεια του απορροφητή από την καταστροφή που μπορεί να

προκαλέσει η εναπόθεση της ακόλουθης στρώσης. Επίσης, η μεταβατική αυτή επίστρωση διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στην ευθυγράμμιση των ηλεκτρονικών ζωνών των δύο τμημάτων, που αποτελούν την p-n επαφή, ώστε να μειώνεται η πιθανότητα επανασύνδεσης των φορέων.



**Εικόνα (3.25):** Αναπαράσταση της προσαρμογής των ενεργειακών ζωνών με την προσθήκη της μεταβατικής στρώσης CdS και ZnSe αντιστοίχως

Στις ηλιακές κυψέλες CIGS, η στρώση αυτή είναι συνήθως CdS ( $E_g = 2.4$  eV) [3.36], ενώ παράλληλα διερευνάται η αντικατάσταση του με το λιγότερο τοξικά ZnSe ( $E_g = 2.7$  eV) [3.37] και ZnS ( $E_g = 3.7$  eV) [3.38].

#### ➤ Παράθυρο της ηλιακής κυψέλης - Διαπερατό αγώγιμο οξείδιο (TCO) ZnO

Ο κύριος ρόλος αυτού του στρώματος είναι να δημιουργήσει την ετεροεπαφή με τον απορροφητή, επιτρέποντας παράλληλα σε όσο το δυνατό μεγαλύτερο ποσοστό φωτονίων να φτάσει στον απορροφητή. Το διαπερατό αγώγιμο οξείδιο (ZnO) αποτελεί τον n-τύπο ημιαγωγό και απαιτείται να έχει καλή αγωγιμότητα και υψηλή διαπερατότητα στο ορατό.

Η αγωγιμότητα του εξαρτάται από την συγκέντρωση και την ευκινησία των φορέων φορτίου. Η αύξηση της αγωγιμότητας του ZnO επιτυγχάνεται συνήθως με πρόσμειξη με στοιχεία της ομάδας **III** όπως Al [3.39]. Μελέτες έχουν δείξει ότι και η πρόσμειξη με B αυξάνει την ευκινησία των φορέων φορτίου [3.40] και διατηρεί την διαπερατότητα σε ικανοποιητικά υψηλά ποσοστά [3.41]. Ωστόσο η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων (με πρόσμειξη του ZnO), οδηγεί στην μείωση της διαπερατότητας του υμενίου σε μεγάλα μήκη κύματος. Συνεπώς, η αύξηση της

ευκινησίας των φορέων θα πρέπει να επιτυγχάνεται κατά κύριο λόγο με τη βελτίωση της κρυσταλλικότητας του υμενίου [3.42].

Στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία εκτός από το ZnO [3.43], έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα TCOs ως διαπερατά παράθυρα της κυψέλης, όπως ITO (Indium Tin Oxide), IGO (Indium Gallium Oxide) [3.45] και SnO<sub>2</sub> [3.46]. Ωστόσο από πλευράς κόστους και ιδιοτήτων το ZnO θεωρείται το πιο ανταγωνιστικό.

#### ➤ Συλλέκτης

Στην κορυφή μιας ηλιακής κυψέλης CIS/CIGS είναι τοποθετημένο ένα μεταλλικό πλέγμα, που μαζί με το λεπτό υμένιο του ZnO αποτελούν την εμπρόσθια ωμική επαφή της κυψέλης. Είναι υπό μορφή πλέγματος, ούτως ώστε να μπορεί να το διαπεράσει το μεγαλύτερο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, χωρίς να ανακλάται σημαντικά και να φτάνει στον απορροφητή [3.47]. Παράλληλα στο τμήμα αυτό της κυψέλης, πραγματοποιείται η συλλογή των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος.

Η επαφή του μετάλλου με τον υποκείμενο ημιαγωγό (ZnO) θα πρέπει να είναι ωμική, με μικρή ειδική ηλεκτρική αντίσταση, ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες των φορέων στην διεπιφάνεια (μέταλλου - ημιαγωγού). Το ZnO δημιουργεί ωμική επαφή με μέταλλα όπως, Pt, Ga, Ti, Au, Al κ.α. [3.48], [3.49]. Σημειώνεται ότι η υψηλότερη εργαστηριακή δημοσιευμένη απόδοση ηλιακής κυψέλης χαλκοπυριτών (19,9%) χρησιμοποιεί ως εμπρόσθια ωμική επαφή ZnO, με μεταλλικό πλέγμα Al/Ni [3.50].

### **3.6 Κατασκευή Κυψέλης Χαλκοπυρίτη**

Η διαδικασία παραγωγής μιας φωτοβολταϊκής κυψέλης χαλκοπυρίτη ξεκινά με την εναπόθεση του Mo με τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν (sputtering, P.L.D). Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία, γίνεται η πρώτη σειρά από εγχαραξείς (αυλάκια), που ονομάζονται **P1**, πάνω στο Mo. Ο ρόλος τους είναι να χωρίσουν και να μονώσουν τις διάφορες κυψέλες πάνω στο μονολιθικό πλαίσιο.

Εν συνεχεία, γίνεται η εναπόθεση του στρώματος του απορροφητή χαλκοπυρίτη (CIGS) πάνω στο Mo. Η εναπόθεση του CIGS γίνεται με τη μέθοδο της CVD ή άλλες χημικές μεθόδους και ακολουθείται μία πιο περίπλοκη διαδικασία σε σχέση με αυτή της εναπόθεσης του Mo.



Έπειτα γίνεται η εναπόθεση του στρώματος προσαρμογής (buffer layer), το οποίο είναι συνήθως CdS (και τελευταία ZnSe) και γίνεται με χημική εναπόθεση.

Σε αυτό το σημείο γίνεται η δεύτερη σειρά εγχαραξέων, που ονομάζονται **P2** και αφαιρείται το υλικό του απορροφητή CIGS μέχρι το στρώμα του Mo.

Τέλος, γίνεται η εναπόθεση του ZnO, συνήθως με προσμίξεις Al, ώστε προσδίδουν καλύτερες ιδιότητες στο υλικό, με τη μέθοδο της PLD.

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας των εναποθέσεων, γίνεται η τρίτη και τελευταία σειρά από κανάλια, που ονομάζεται **P3**, όπου αφαιρείται το υλικό του CIGS και του οξειδίου μέχρι το στρώμα του Mo.

Συνοψίζοντας, τα κανάλια εξυπηρετούν τις παρακάτω λειτουργίες, οι οποίες φαίνονται και στο σχήμα που ακολουθεί:

- ✓ **P1** Χωρίζει τις κυψέλες στο πίσω ηλεκτρόδιο.
- ✓ **P2** Καθοδηγεί τη ροή του ρεύματος από τη μία κυψέλη στην άλλη ενώνοντάς τα.
- ✓ **P3** Κόβει το πρόσθιο ηλεκτρόδιο και μονώνει από πάνω την κυψέλη, ενώ παράλληλα ολοκληρώνει την εν σειρά διασύνδεση των κυψελών του πλαισίου.

### **3.7 Εν σειρά διασύνδεση των κυψελών μέσω της εγχάραξης των λεπτών υμενίων**

Η ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια της Γης με ένταση περίπου  $1\text{ kW/m}^2$ . Μια φωτοβολταϊκή κυψέλη  $1\text{ m}^2$ , με απόδοση 10%, παράγει περίπου 100 W ηλεκτρικής ενέργειας. Το ρεύμα της ηλιακής κυψέλης είναι ανάλογο με το εμβαδό της, ενώ η τάση είναι ανεξάρτητη και αποτελεί περίπου το 60% της τιμής που αντιστοιχεί στο ενεργειακό διάκενο του p - ημιαγώγιμου υλικού.

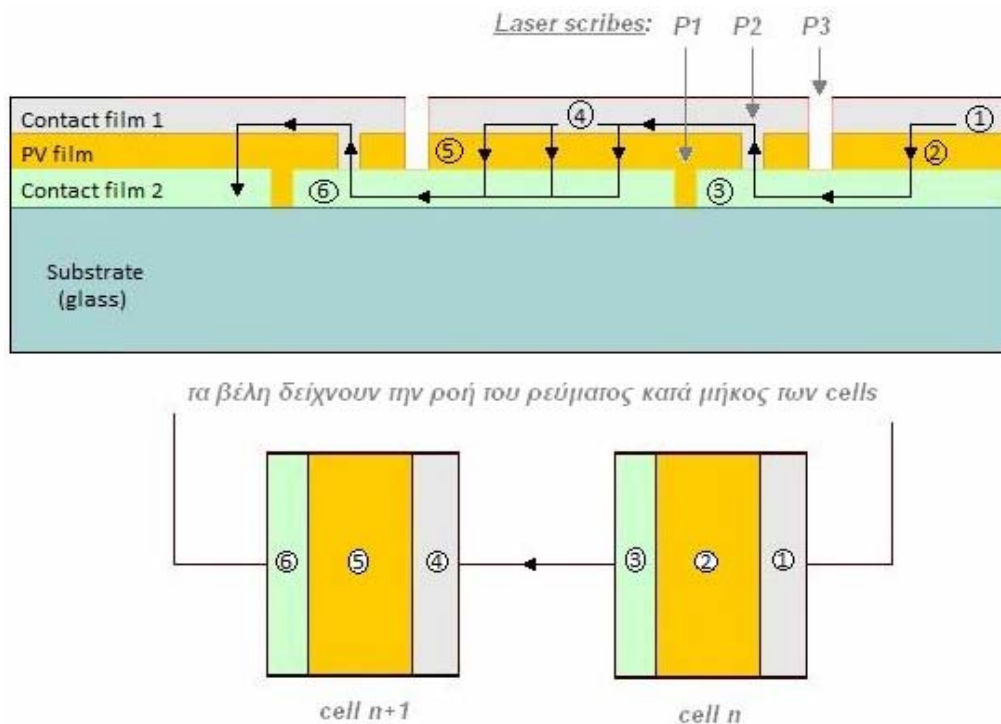
Επομένως, μία ηλιακή κυψέλη  $1\text{ m}^2$  που παράγει 100 W, θα αναπτύξει ρεύμα 125 A, καθώς η ηλεκτρική ενέργεια είναι προϊόν του ρεύματος και της τάσης. Για ένα τόσο μεγάλο ρεύμα, οι γραμμές για τη μεταφορά του θα ήταν απαγορευτικά χονδρές.

Η λύση στο παραπάνω πρόβλημα είναι η διασύνδεση των κυψελών εν σειρά, κόβοντας τα λεπτά υμένια. Με αυτόν τον τρόπο, η ίδια επιφάνεια του  $1\text{ m}^2$

με 100 διασυνδεδεμένες κυψέλες θα παρήγαμε ρεύμα μόνο 1,25 A σε τάση 30 V, αλλά θα απέφερε την ίδια ενέργεια.

Η πρόκληση είναι να δημιουργηθούν οι διασυνδέσεις των κυψελών με τη μικρότερη δυνατή απώλεια υλικού, ενώ ένα επιπλέον πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι το βήμα αυτό δεν θα γίνεται έπειτα από την δημιουργία των κυψελών, αλλά θα εντάσσεται στα πλαίσια της παραγωγής.

Η εν σειρά διασύνδεση των κυψελών ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (3.26).



**Εικόνα (3.26):** Η εν σειρά διασύνδεση των κυψελών ενός Φ/Β πλαισίου

Μία επιτυχημένη διασύνδεση θα πρέπει να παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση εν σειρά και μικρή αντίσταση βραχυκύκλωσης. Το να παραμείνουν υπολείμματα υλικού του ημιαγωγού ή του οξειδίου, μετά την εγχάραξη τους, δημιουργούν προβλήματα στη διασύνδεση, διότι δεν μονώνονται σωστά μεταξύ τους τα διάφορα στρώματα. Γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να κατασκευάζονται εύκολα αναπαραγωγίσιμα και «καθαρά» κανάλια.

### 3.8 Τρόποι εγχάραξης των λεπτών υμενίων

Υπάρχουν το λιγότερο τρεις (3) τρόποι για να παράξουμε κανάλια σε λεπτά υμένια.

1. **Φωτολιθογραφία** ακολουθούμενη από χαρακτηριστική με χημικό τρόπο. Είναι πολύ αργή διαδικασία και όχι φιλική προς το περιβάλλον.
2. **Εγχάραξη με μηχανικά μέσα** (π.χ. λεπίδα κατασκευασμένη από διαμάντι). Έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία και ίσως αποτελεί μία αποδεκτή μέθοδο για την εγχάραξη των διαφόρων στρωμάτων των φωτοβολταϊκών, όπως το στρώμα του ημιαγωγού. Ωστόσο, η εγχάραξη σε σκληρότερα υλικά, όπως το μολυβδαίνιο σε υπόστρωμα γυαλιού, προκαλεί ζημιές στο υπόστρωμα και αυξάνει τον κίνδυνο καταστροφής του, όταν αυτό υποβληθεί σε επόμενη διεργασία.
3. **Εγχάραξη με παλμικό laser**. Αποτελεί τον πιο αξιόπιστο τρόπο εγχάραξης των λεπτών υμενίων. Παράγονται καλής ποιότητας κανάλια με μεγάλη ποικιλία παλμικών laser, όπως (lamp-pumped, diode - pumped, Q- switched και modelocked), Nd:YAG, XeCl (308 nm) και KrFI (248 nm) excimer lasers. Είναι σημαντικό για την επιλογή του laser κάθε φορά, να εξετάζονται οι ιδιότητες του υλικού (συντελεστής απορρόφησης, θερμοκρασία τήξης κ.λ.π.) των λεπτών υμενίων που θα χρησιμοποιηθούν στα φωτοβολταϊκά. [3.51]



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

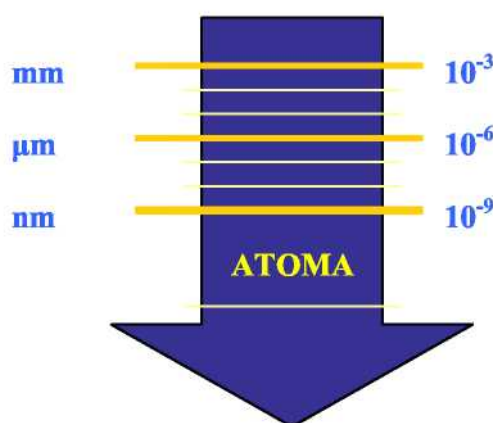
### ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ – ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΓΙΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ 2<sup>ΗΣ</sup> ΓΕΝΙΑΣ

#### 4.1 Λεπτό Υμένιο (Thin film)

Τα τελευταία χρόνια, η επιστήμη των λεπτών υμενίων έχει μετατραπεί παγκοσμίως σε ένα μεγάλο πεδίο έρευνας.

Η σημαντικότητα των επιστρώσεων και η εξαιρετική αύξηση καινοτόμων τεχνικών ανάπτυξης λεπτών υμενίων, οδήγησαν στην σύνθεση νέων υλικών. Επί του παρόντος, αυτή η ανάπτυξη συμβαδίζει με την αιφνίδια επαναστατική πρόοδο των μικροηλεκτρονικών, των οπτικών και της νανοτεχνολογίας [4.1]

Έτσι, η ανάγκη για νέα προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες, οδήγησε στην Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων (Thin Film Technology). Η διαδικασία και οι μηχανισμοί εναπόθεσης ατόμων/μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια του στερεού υλικού αποτελεί τη βάση της τεχνολογίας αυτής [4.2].



**Εικόνα (4.1):** Η πορεία στρέψης του επιστημονικού ενδιαφέροντος προς τις ολοένα και πιο μικρές κλίμακες της ύλης.

**Λεπτό υμένιο(thin film)** ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος (bulk) και που η μία διάσταση του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο [4.3].

Τα λεπτά υμένια, με πάχος από λίγα nm έως και μερικά  $\mu\text{m}$ , έχουν ιδιότητες σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών σε μορφή bulk από τα οποία αποτελούνται. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές, όταν το πάχος τους είναι πολύ μικρό ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους.

Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και στην δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης, απευθείας σε στερεά φάση [4.4]. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης του αντίστοιχου υλικού, η δε ανάπτυξη του υμενίου γίνεται σε συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι καθοριστικές για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών (nanostructured materials). Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές, βιολογικές) που απαιτούνται για την συγκεκριμένη χρήση τους αλλά και νέες εξαιρετικές ιδιότητες που θα επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών τους και τη διάρκεια ζωής τους [4.5].

Κατάλληλες μονοστρωματικές και πολυστρωματικές επικαλύψεις, δηλαδή συστήματα ενός ή περισσότερων υμενίων, στην επιφάνεια ενός υποστρώματος, είναι δυνατόν να μεταβάλλουν τις μηχανικές και τις χημικές ιδιότητες, με αντίστοιχο αποτέλεσμα την μεγαλύτερη επιφανειακή αντοχή, αντιδιαβρωτική προστασία, μεγάλη ή μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεταβολή των ιδιοτήτων ανάκλασης του φωτός από το υλικό, αντίστοιχα. Η συνδυασμένη δράση επιστρώματος και υποστρώματος παρέχει ιδιότητες που υπερέχουν σημαντικά αυτών του απλού στρώματος.

Επιπλέον η παρατήρηση νέων φαινομένων, που οφείλονται στην δομή του επιστρώματος και σε επιφανειακές αλληλεπιδράσεις, ανοίγουν δρόμους έρευνας και οδηγούν στον σχεδιασμό νέων «τεχνικών υλικών».

Τα λεπτά υμένια είναι δυνατόν να εναποτεθούν με φυσικές και χημικές μεθόδους ή με συνδυασμό αυτών.

## **4.2 Εναπόθεση Λεπτών Υμενίων**

Στη σύγχρονη εποχή, υπάρχει πληθώρα διαδικασιών και τεχνολογιών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες μπορούν να χαρακτηριστούν αμιγώς φυσικές ή χημικές διαδικασίες.

Στη βιομηχανική παραγωγή λεπτών υμενίων και στρωματικών υλικών, δυο είναι οι σημαντικότερες κατηγορίες τεχνικών ανάπτυξης που χρησιμοποιούνται [4.6]:

- Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition, P.V.D)
- Η Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, C.V.D)

Σε μικρότερη κλίμακα, η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων δύναται να γίνει τόσο με ηλεκτρολυτικό τρόπο όσο και με συνδυασμό των πιο πάνω τεχνικών.

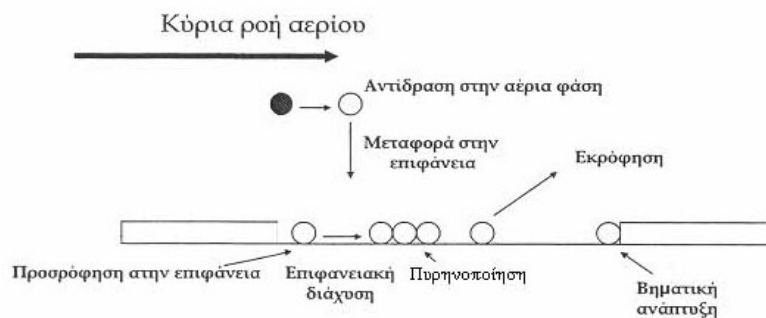
Κοινό στοιχείο των προαναφερόμενων τεχνικών (P.V.D και C.V.D) είναι η εναπόθεση από την αέρια φάση, ενώ συχνά υποστηρίζονται από διαδικασίες ιοντοβολής. Θεωρείται, ότι ο βομβαρδισμός με ιόντα συμβάλλει στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των εναποτιθέμενων υμενίων [4.6].

Η βασικότερη διαφορά τους έγκειται στην εκκίνηση της διαδικασίας εναπόθεσης των λεπτών υμενίων, που στην περίπτωση της P.V.D γίνεται με φυσική μεταφορά ατόμων, ιόντων ή μορίων, ενώ στην C.V.D μέσω μιας χημικής αντιδράσεως [4.7]. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται λεπτομερέστερα οι διαδικασίες της φυσικής και της χημικής εναπόθεσης λεπτών υμενίων με ατμούς.

### **4.2.1 Χημική εναπόθεση ατμών (C.V.D)**

Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μια αμιγώς χημική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υλικά.

Κατά τη μέθοδο αυτή, λαμβάνει χώρα μια σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ υλικών που καλούνται πρόδρομα υλικά (precursors) και βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος στην περίπτωση του κλασσικού C.V.D. Υπάρχουν όμως και παραλλαγές της μεθόδου, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.



**Εικόνα (4.2):** Βασικές διεργασίες κατά τη χημική εναπόθεση από ατμό [4.8]

Ειδικότερα, η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών (C.V.D) ξεκινά με τη μεταφορά των πρόδρομων υλικών εντός του αντιδραστήρα, τη διάχυση και την προσρόφηση μέρους αυτών από την επιφάνεια. Στη συνέχεια με την εφαρμογή της κατάλληλης ενέργειας ξεκινά η χημική αντίδραση μεταξύ τους, η οποία μπορεί να λάβει χώρα τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος όσο και στον αέριο χώρο πάνω από την επιφάνεια.

Συγκροτείται επομένως κρυσταλλικό πλέγμα και αρχίζει η δημιουργία στερεών λεπτών υμενίων. Τελικό στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης, η αέρια μεταφορά και απομάκρυνση τους από τον χώρο της αντίδρασης.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της C.V.D που χρησιμοποιούνται ευρέως [4.10, 4.11].

- **AP - C.V.D (Atmospheric Pressure CVD).** Η διαδικασία της εναπόθεσης γίνεται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης.
- **AL - C.V.D (Atomic Layer CVD).** Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως Atomic Layer Epitaxy και ως Atomic Layer Deposition (ALD). Χαρακτηριστικό της AL-C.V.D είναι η ύπαρξη δυο πρόδρομων υλικών (π.χ.  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  και  $\text{H}_2\text{O}$ ) τα οποία συμπληρώνουν το ένα το άλλο και εισάγονται εναλλακτικά εντός του δοχείου του αντιδραστήρα. Η ανάπτυξη δε του υμενίου, αρχίζει μόνο μετά την εισαγωγή και του δεύτερου πρόδρομου υλικού.



Γενικότερα η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης με ατμούς (CVD) παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως είναι ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή ακόμη και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών και ο έλεγχος της ομοιομορφίας του πάχους των λεπτών υμενίων [4.14].

Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα, όπως είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες, πολλές φορές δε και θερμική καταστροφή στα μεταλλικά υποστρώματα. Επιπλέον, λόγω του περιορισμένου αριθμού πρόδρομων υλικών δεν είναι δυνατή η εναπόθεση οποιουδήποτε υλικού. Τέλος, η χρήση διαβρωτικών και τοξικών αντιδραστηρίων αυξάνει την πιθανότητα να επηρεαστεί το υπόστρωμα, το οποίο πρέπει να είναι καθαρό και προστατευμένο από την ύπαρξη ανεπιθύμητων σωματιδίων που μπορούν να δράσουν ως καταστρεπτικοί παράγοντες στη χημική σύσταση του επιστρώματος.

Στις μέρες μας, η πλειοψηφία των εταιρειών που ασχολούνται με την ανάπτυξη λεπτών υμενίων, χρησιμοποιούν τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών, με σκοπό την εναπόθεση λεπτών υμενίων πάνω σε επιφάνειες υλικών για την προστασία τους από φθορά και διάβρωση. Επιπλέον, η CVD παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας λεπτών υμενίων με συγκεκριμένες ιδιότητες, σε αντίθεση με άλλες μεθόδους. Η ικανότητα της CVD να ελέγχει τη μικροδομή και/ή τη χημική σύσταση του εναποτιθέμενου υλικού, την καθιστά ιδιαίτερα σημαντική για ορισμένες εφαρμογές, όπως είναι η εναπόθεση επικαλύψεων και ο σχηματισμός σύνθετων υλικών, σφαιρικών εξαρτημάτων, συνθετικών διαμαντιών, καταλυτών, πολυκρυσταλλικών και άμορφων υλικών και διάφορων διηλεκτρικών με υψηλό συντελεστή διηλεκτρικής σταθεράς  $k$ . Η πλειοψηφία των παραπάνω υλικών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των ημιαγωγών και των ηλεκτρονικών για την παραγωγή συστημάτων, όπως για παράδειγμα φωτοβολταϊκών, οπτο-ηλεκτρονικών συσκευών κ.α [4.10, 4.15].

#### **4.2.2 ΦΥΣΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (PVD)**

Κατά τη μέθοδο της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD) η διαδικασία της ανάπτυξης λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ιόντων, ατόμων και

μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος. Με τον όρο «φυσική μεταφορά» εννοείται ότι δεν λαμβάνει χώρα καμιά χημική αντίδραση, όπως συμβαίνει στη Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) [4.11].

Η φυσική εναπόθεση ατμών αφορά ξηρές μεθόδους εναπόθεσης σε περιβάλλον κενού, όπου το προς εναπόθεση υλικό βρίσκεται εντός ενός περιβάλλοντος υψηλής ενέργειας και εντροπίας έτσι ώστε σωματίδια (ιόντα, άτομα, μόρια) να διαφεύγουν από την επιφάνεια του. Απέναντι από το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά την ενέργεια των σωματιδίων που φθάνουν στην επιφάνεια του, επιτρέποντας τον σχηματισμό ενός στερεού επιστρώματος. Η ύπαρξη περιβάλλοντος κενού μέσα στο οποίο γίνεται η διαδικασία της εναπόθεσης εξυπηρετεί την ανεμπόδιστη από συγκρούσεις μεταφορά των σωματιδίων. Ουσιαστικά αυξάνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή των σωματιδίων. Καθώς τα περισσότερα σωματίδια έχουν την τάση να ακολουθούν μια ευθεία διαδρομή, τα εναποτιθέμενα με φυσικό τρόπο υμένια είναι τις περισσότερες φορές καλά διατεταγμένα [4.10].

Οι πιο χαρακτηριστικές τεχνικές της μεθόδου PVD περιγράφονται παρακάτω.

#### **4.2.2.1 Η Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation)**

Γίνεται σε περιβάλλον κενού. Χρησιμοποιεί μια ηλεκτρική αντίσταση, ένα ηλεκτρικό τόξο ή μια δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation) για τη θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού πάνω από το σημείο ζέσεως. Κατά συνέπεια, οι ατμοί που προέρχονται από το θερμαινόμενο υλικό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του ψυχρού υποστρώματος υπό μορφή λεπτών υμενίων.

Η συγκεκριμένη μέθοδος διακρίνεται για τους μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης (75 μm/min) και τη σχετικά απλή και φθηνή διάταξη. Ανασταλτικός παράγοντας στην εφαρμογή της, αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας, καθώς επίσης και η παρατηρούμενη μειωμένη πρόσφυση του υμενίου στο υπόστρωμα. Χρησιμοποιείται κυρίως για το σχηματισμό επικαλύψεων καθρεφτών, διακοσμητικών επιστρωμάτων, ηλεκτρικά αγωγίμων υμενίων και επικαλύψεων για προστασία από τη διάβρωση. Τέλος, όταν χρησιμοποιείται για εναπόθεση μετάλλων καλείται «*Μεταλλοποίηση εν Κενώ*» (*vacuum metallization*) [4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.14].

#### **4.2.2.2 Η Ιοντική Επιμετάλλωση (Ion Plating)**

Είναι μια υβριδική μέθοδος, η οποία παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική εξάχνωση. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται πριν φθάσει στο υπόστρωμα. Ο ιονισμός των σωματιδίων επιτυγχάνεται είτε με εκκένωση αίγλης αερίου, είτε συνηθέστερα με δημιουργία πλάσματος [4.15].

Σημαντική ιδιότητα των υμενίων που παράγονται με τη συγκεκριμένη τεχνική και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές, είναι η καλή σύμφυσή τους με το υπόστρωμα εξαιτίας του συνεχούς βομβαρδισμού από ιόντα που απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ιοντική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων αυτών, όπως του τιτανίου, αργιλίου, χαλκού, χρυσού και παλλαδίου.

#### **4.2.2.3 Μέθοδος της ιοντοβολής (sputtering)**

Η τεχνική της εναπόθεσης με Ιοντοβολή (sputtering) ή αλλιώς η τεχνική του Καθοδικού Θρυμματισμού χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία των ημιαγωγών. Η εκτενής υπάρχουσα βιβλιογραφία, αναφορικά τόσο με τις ιδιότητες όσο και με τις κατασκευαστικές παραμέτρους που τις επηρεάζουν, οξειδίων που αναπτύσσονται με την τεχνική της ιοντοβολής, επιτρέπει την επιτυχή εφαρμογή της, για την κατασκευή μικροηλεκτρονικών συστημάτων.

Η κύρια εφαρμογή της είναι η εναπόθεση υλικών τα οποία είναι δύσκολο να αναπτυχθούν με την CVD ή την MOCVD (Metal Organic CVD- η οποία βασίζεται σε ορφανό-μεταλλικά υλικά), λόγω της έλλειψης κατάλληλων πρόδρομων υλικών.

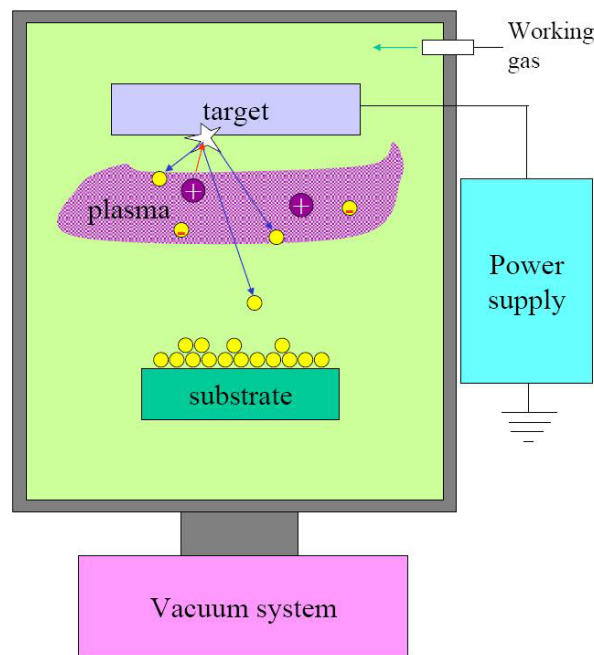
Η Ιοντοβολή είναι μια διαδικασία εγχάραξης, η οποία αλλάζει τις φυσικές ιδιότητες μιας επιφάνειας. Κατά τον βομβαρδισμό της επιφάνειας ενός στόχου με ιόντα, τα άτομα της επιφάνειας οπισθοσκεδάζονται με αποτέλεσμα να αποσπώνται από τον στόχο.

Στο θάλαμο κενού τοποθετείται ο στόχος από το υλικό που πρόκειται να εναποτεθεί. Στο στόχο εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό (γι' αυτό το λόγο αποτελεί την κάθοδο). Η βάση, για την τοποθέτηση των υποστρωμάτων πάνω στα οποία θα εναποτεθεί λεπτό υμένιο από το υλικό του στόχου, τοποθετείται απέναντι από το

στόχο και μπορεί να αποτελεί την άνοδο, να είναι γειωμένη ή να έχει πολωθεί με κάποια τάση.

Μετά, τη δημιουργία κενού μέσα στο θάλαμο εισέρχεται αέριο, συνήθως αργό Αr, επειδή είναι σχετικά φθινό σε σχέση με τα άλλα ευγενή αέρια και παρουσιάζει καλή καμπύλη του ρυθμού εναπόθεσης. Το αέριο εισάγεται στο θάλαμο κενού για να δημιουργηθεί και να διατηρηθεί η εκκένωση αίγλης. Η πίεση του αερίου μπορεί να είναι από  $10^{-3}$  έως 1 Pa, εξαρτώμενη πάντα και από τις υπόλοιπες παραμέτρους του συστήματος.

Με τη δημιουργία αυτο-συντηρούμενης εκκένωσης αίγλης μεταξύ των ηλεκτροδίων, το ρεύμα άγεται και αρχίζει ο σταδιακός σχηματισμός του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα [4.17]



**Εικόνα (4.3):** Σχηματικό διάγραμμα πειραματικής διάταξης της ιοντοβολής

Τα πλεονεκτήματα της ιοντοβολής είναι η καλή ομοιομορφία του πάχους του υμενίου, η καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα και η διατήρηση της στοιχειομετρίας στο υμένιο. Επίσης, παρέχει υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης και τα υλικά που προκύπτουν είναι πυκνά έχοντας καλή μηχανική, περιβαλλοντική και θερμική ανθεκτικότητα. Το μειονέκτημα της ιοντοβολής είναι η ευαισθησία της μεθόδου σε εξωτερικά ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία [4.18]. Η διεργασία μπορεί να επηρεαστεί και από το

σιδηρομαγνητισμό του υλικού του στόχου, ενώ κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης χρειάζεται σχετικά υψηλή πίεση [4.19].

Στον ερευνητικό τομέα ωστόσο, η ιοντοβολή χρησιμοποιείται για την εναπόθεση παρόμοιων σύνθετων υλικών και νανοδομών, με αυτά που εναποτίθενται με την Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD).

#### **4.2.2.4 Η Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD)**

Κατά την παλμική εναπόθεση με laser ένας στερεός στόχος, με τη βοήθεια ενός παλμικού laser, αποδομείται με αποτέλεσμα την παραγωγή πλάσματος και την εναπόθεση σωματιδίων του πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η συγκεκριμένη τεχνική εναπόθεση περιγράφεται εκτενώς παρακάτω, καθώς με τη χρήση αυτής παρήχθησαν τα λεπτά υμένια της παρούσας εργασίας.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά των μεθόδων που χρησιμοποιούνται ευρέως για την εναπόθεση λεπτών υμενίων [4.7]

| ΜΕΘΟΔΟΣ<br>ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ  | ΔΟΜΗ ΥΜΕΝΙΩΝ                         | ΚΟΣΤΟΣ<br>ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (\$) |
|------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| CVD                    | Μονοκρυσταλλικά ή<br>Πολυκρυσταλλικά | >10.000.000               |
| PLD                    | Πολυκρυσταλλικά                      | ~1.000.000                |
| SPUTTERING             | Πολυκρυσταλλικά                      | ~1.000.000                |
| THERMAL<br>EVAPORATION | Πολυκρυσταλλικά ή<br>Άμορφα          | ~ 250.000                 |

***Πίνακας 4.1:** Χαρακτηριστικά Μεθόδων Εναπόθεσης.*

#### **4.2.3 Παλμική Εναπόθεση με Laser – Ιστορική Αναδρομή**

Η ανάπτυξη των μονοστρωματικών υλικών ZnO της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε με την Παλμική Εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) στο Εργαστήριο Τεχνικών & Εφαρμογών Laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

Με την παλμική εναπόθεση με laser, αναπτύσσονται λεπτά υμένια από την αποδόμηση ενός ή περισσότερων στόχων που ακτινοβολούνται από μία εστιασμένη δέσμη παλμικού laser. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από

τους Smith και Turner το 1965 και καθιερώθηκε το 1987 λόγω του έργου του Dijkkamp και της ομάδας του, σε μία προσπάθεια παραγωγής υπεραγωγών.

| Υλικά                             |                                     | Χρονολογία |
|-----------------------------------|-------------------------------------|------------|
| Υψηλής θερμοκρασίας<br>Υπεραγωγοί | $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ | 1987       |
|                                   | $\text{BiSrCaCuO}$                  | 1988       |
|                                   | $\text{TiBaCaCuO}$                  | 1990       |
|                                   | $\text{MgB}_2$                      | 2001       |
| Οξειδία                           | $\text{SiO}_2$                      | 1990       |
| Καρβίδια                          | $\text{SiC}$                        | 1990       |
| Νιτρίδια                          | $\text{TiN}$                        | 1989       |
| Σιδηροηλεκτρικά υλικά             | $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ | 1991       |
| Άνθρακας (διαμάντι)               | C                                   | 1990       |
| Buckminster φουλερένιο            | $\text{C}_{60}$                     | 1991       |
| Πολυμερή                          | Πολυαιθυλένιο, PMMA                 | 1988       |
| Μεταλλικά συστήματα               | 30 κράματα/πολυστρωματικά           | 1993       |
|                                   | FeNdB                               | 1996       |

**Πίνακας (4.2):** Υλικά και χρονολογία παρασκευής τους για πρώτη φορά με τη μέθοδο PLD [4.40].

Λόγω του έργου τους αναδείχθηκαν τα κύρια χαρακτηριστικά της PLD τα οποία είναι:

- ✓ Η μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο υμένιο.
- ✓ Η μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης (0.1nm/pulse).
- ✓ Η δημιουργία σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Πηγές laser παρέχοντας την κατάλληλη ενέργεια με τη μορφή μονοχρωματικής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [4.20], βρίσκουν αυξημένο ενδιαφέρον και ευρύ πεδίο εφαρμογών, από την ιατρική, έως τις κατεργασίες υλικών και τις τηλεπικοινωνίες. Σε πολλούς τομείς, όπως στη μεταλλουργία, στις τεχνολογίες της ιατρικής, της μικροηλεκτρονικής και των τηλεπικοινωνιών, το laser είναι πλέον ένα πολύτιμο εργαλείο [4.21,4.22]. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη, αποτελεί αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας

από την εμφάνιση του πρώτου laser. Η έρευνα ανέδειξε την ακτινοβολία laser ως ένα χρήσιμο εργαλείο στην επιστήμη των υλικών, με πολλές εφαρμογές όπως η επιφανειακή ανόπτηση, η κοπή, η κόλληση, η διάτρηση, ο επιφανειακός καθαρισμός με φωτοαποδόμηση, η επιφανειακή σκλήρυνση και η ανάπτυξη λεπτών επικαλύψεων.

Η μέθοδος της « παλμικής εναπόθεσης με laser » αποτελεί σήμερα μία από τις πολλές εφαρμογές με laser με στόχο την εναπόθεση υμενίων. Παρά το γεγονός ότι είναι μια πολύ ευέλικτη και χαμηλού κόστους τεχνική, η μέθοδος αυτή καθυστέρησε χρονικά να αναπτυχθεί. Μερικές από τις αιτίες, για την καθυστερημένη ανάπτυξη της μεθόδου ήταν:

- i. η παράλληλη ανάπτυξη άλλων τεχνικών εναπόθεσης (sputtering, Molecular Beam Epitaxy), οι οποίες μονοπώλησαν το ερευνητικό και το εμπορικό ενδιαφέρον,
- ii. η απουσία εφαρμογών στις οποίες η μέθοδος πλεονεκτούσε σαφώς έναντι άλλων μεθόδων,
- iii. οι δυσκολίες εφαρμογής της μεθόδου και επίτευξης επαναληψιμότητας, λόγω εξάρτησης της εναπόθεσης από πολλές παραμέτρους (μήκος κύματος, ενέργεια laser, χρόνος εναπόθεσης, απόσταση, στόχου-υποστρώματος, κ.τ.λ.), και
- iv. η μικρή εμπορικότητα της μεθόδου λόγω έλλειψης εφαρμογών σε βιομηχανική κλίμακα.

Η ανάπτυξη της μεθόδου μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις (4) χρονικές περιόδους, η καθεμία εκ των οποίων διακρίνεται τόσο από την ανάπτυξη μιας νέας τεχνολογίας laser, όσο και από τη μελέτη μιας νέας κατηγορίας υλικών.

Το πρώτο πείραμα αναφέρεται από τους Smith και Tyrner στα 1965, οι οποίοι χρησιμοποιώντας ένα ruby laser κατασκεύασαν λεπτά υμένια από ημιαγωγούς, διηλεκτρικά και οργανομεταλλικά υλικά, έχοντας όμως μικρό ποσοστό επιτυχίας. Τη δουλειά τους ακολούθησαν και άλλοι χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους laser, όπως CO<sub>2</sub> και Nd:YAG glass lasers. Η υποδιέστηρη ποιότητα των επικαλύψεων, σε σύγκριση με αυτές που παράγονταν με τις συμβατικές τεχνικές εναποθέσεων, οφείλονταν στη χαμηλή πυκνότητα ισχύος και στη μεγάλη διάρκεια του παλμού του laser.

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970 με την τεχνολογική εξέλιξη του Q switching για τη δημιουργία βραχείας διάρκειας παλμών (**nanosecond**), επιτεύχθηκε ισχύς της τάξης  $> 10^6$  W. Με την επίτευξη τέτοιας μεγάλης ισχύος καθίσταται δυνατή η δημιουργία εκρηκτικής φωτοαποδόμησης με κύριο αποτέλεσμα την αναπαραγωγή της στοιχειομετρικής σύστασης του στόχου κατά την εναπόθεση. Σε καλύτερο ακόμα αποτέλεσμα οδηγεί η χρήση laser μεγάλης ισχύος αλλά με μήκος κύματος στην περιοχή του υπεριώδους (UV). Laser του είδους είναι τα «*laser διηγεμένων διήμερων*» (excimer laser), η τεχνολογία των οποίων αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1970.

Κατά τη δεκαετία του 1980, η τεχνική PLD χρησιμοποιήθηκε στην ανάπτυξη υψηλής ποιότητας υπεραγωγίων εναποθέσεων και καθιερώθηκε στο χώρο αυτό, καθώς οι συμβατικές μέθοδοι είχαν αποτύχει να αναπαράγουν την πολύπλοκη στοιχειομετρία των υπεραγωγών.

Από τα τέλη της δεκαετίας του '80 έως σήμερα, η τεχνική έχει δώσει εξαιρετικά αποτελέσματα στον τομέα των υλικών οπτοηλεκτρονικής [4.23] με την ανάπτυξη επιταξιακών υλικών οπτικών κυματοδηγών [4.24], συμπεριλαμβανομένων των πρώτων κυματοδηγών laser του είδους σε λειτουργία [4.25, 4.26]. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ειδικοί φωτοευαίσθητοι υάλιοι [4.27] και οξείδια με εφαρμογές σε οπτικές μνήμες [4.28] έχουν παρασκευασθεί, ενώ η έρευνα σε άλλα υλικά τηλεπικοινωνιακού ενδιαφέροντος συνεχίζεται. Οι σύγχρονες μελέτες περιλαμβάνουν τη χρήση στενών παλμών [4.29] όπου το πλάσμα αναμένεται να είναι πολύ δραστικό και από την άλλη πλευρά, να περιορίσει τη διασπορά σύμφωνα με το νόμο  $\sim \cos^n \theta$ . Η έρευνα για την κατανόηση των βασικών φαινομένων επίσης συνεχίζεται με τη χρήση μοντέλων [4.30].

#### **4.2.3.1 Βασική αρχή της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser**

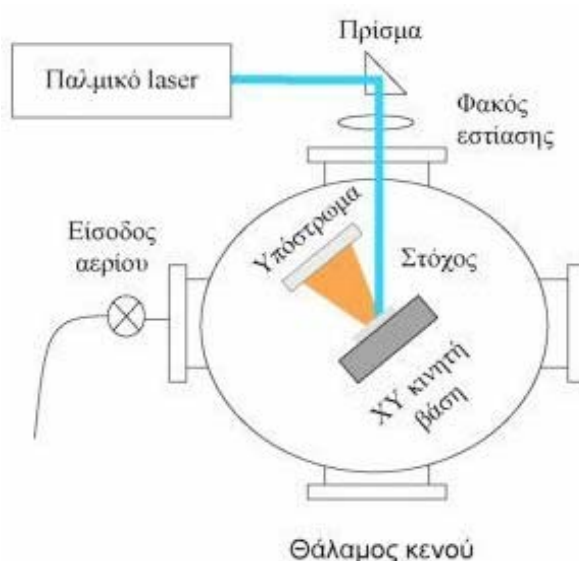
Η PLD είναι μια πολύ απλή τεχνική, κατά την οποία χρησιμοποιείται η ενέργεια παλμών laser για την απομάκρυνση υλικού από την επιφάνεια ενός στόχου. Το υλικό που εξαερώνεται περιέχει ουδέτερα άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια και άλλα σωματίδια και είναι γνωστό ως πλάσμα (αποκαλούμενο και ως τέταρτη κατάσταση της ύλης) επαγόμενο από δέσμη laser και εκτονώνεται ταχύτατα μακριά από την επιφάνεια του στόχου με ταχύτητες της τάξεως των  $10^6$  cm/s στο κενό. Η ανάπτυξη



του υμενίου προκύπτει πάνω σ' ένα υπόστρωμα όπου το υλικό του πλάσματος συμπυκνώνεται.

Στην πράξη όμως, η διαδικασία δεν είναι τόσο απλή, με ένα μεγάλο αριθμό μεταβλητών να καθορίζουν τις ιδιότητες του υμενίου, όπως η θερμοκρασία του υποστρώματος, η ροή ενέργειας και το μήκος κύματος της δέσμης του laser ή η πίεση του περιβάλλοντος αερίου. Μεταβολή αυτών των μεταβλητών επιτρέπει τη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των υμενίων, ώστε να είναι κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές. Βέβαια, η βελτιστοποίηση της διεργασίας απαιτεί σημαντικό χρόνο και προσπάθεια. Πράγματι, μεγάλο μέρος της αρχικής έρευνας πάνω στη μέθοδο συγκεντρωνόταν στην εμπειρική βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης για συγκεκριμένα υλικά και εφαρμογές, χωρίς να γίνεται προσπάθεια κατανόησης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα καθώς το υλικό μεταφέρεται από το στόχο στο υπόστρωμα.

Η τυπική διάταξη της PLD φαίνεται στην εικόνα (4.4). Η δέσμη laser παράγεται εκτός του θαλάμου εναπόθεσης. Επιπροσθέτως, τα οπτικά όργανα, όπως οι φακοί και τα κάτοπτρα, των οποίων ο ρόλος είναι να κατευθύνουν και να εστιάζουν τη δέσμη laser, τοποθετούνται πριν την είσοδο της δέσμης στο θάλαμο. Εντός του θαλάμου, η δέσμη κατευθύνεται προς το στόχο. Για την εξασφάλιση ομοιόμορφης αποδόμησης του στόχου, αυτός μπορεί να μετατοπίζεται, με τη βοήθεια κατάλληλου μηχανισμού, κάθετα και οριζόντια ή περιστροφικά, ενώ η δέσμη παραμένει σταθερή. Απέναντι από το στόχο τοποθετείται σε κατάλληλη απόσταση γύρω στα 2-10 cm το υπόστρωμα [4.31].

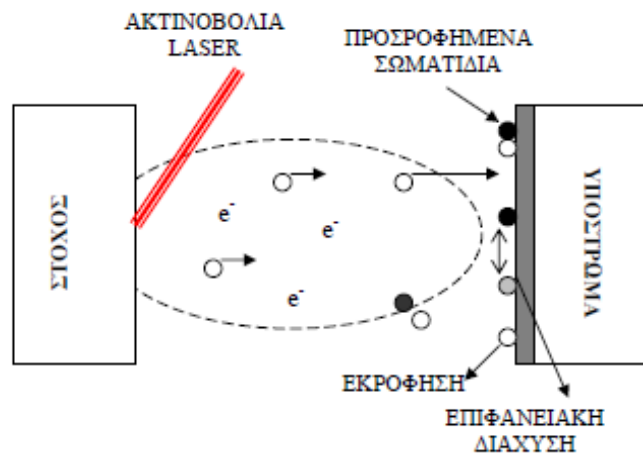


**Εικόνα (4.4):** Διάταξη εναπόθεσης υμενίων (PLD)

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τις διεργασίες PLD κατατάσσονται κατά χρονική σειρά και σύμφωνα με το είδος της αλληλεπίδρασης ως:

- Αλληλεπίδραση της δέσμης του laser με το στόχο έχοντας ως αποτέλεσμα την εκρηκτική φωτοαποδόμηση επιφανειακού στρώματος του στόχου, την παραγωγή του πλάσματος και πιθανά την αλληλεπίδραση του με τη διερχόμενη δέσμη.
- Ανισοτροπική αδιαβατική εκτόνωση του πλάσματος στο κενό ή σε αέριο και
- Αλληλεπίδραση των παραγόμενων σωματιδίων με την επιφάνεια του υποστρώματος με αποτέλεσμα την εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου.

Παρακάτω παρουσιάζονται αυτές οι αλληλεπιδράσεις (εικόνα (4.5)) [4.32].



*Εικόνα (4.5): Φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την PLD [4.33]*

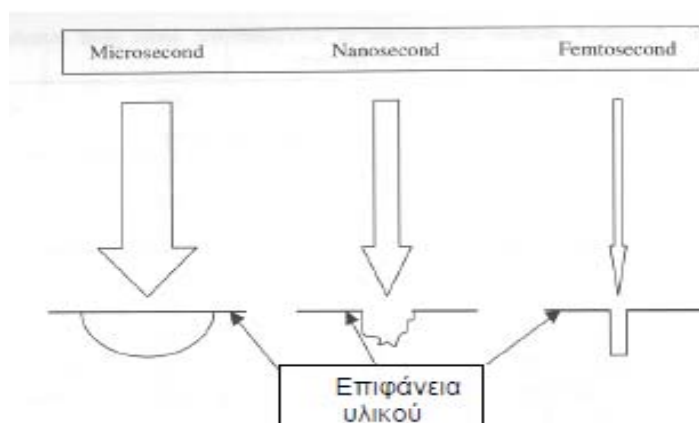
#### **4.2.3.2 Αλληλεπίδραση laser – στόχου**

Οι μηχανισμοί που σχετίζονται με τη μεταφορά ενέργειας από τη δέσμη laser στο στόχο έχουν ισχυρή εξάρτηση από τις ιδιότητες του laser, όπως η ροή ενέργειας, η διάρκεια παλμού και το μήκος κύματος.

Στην εικόνα (4.6) φαίνεται η αλληλεπίδραση της επιφάνειας με παλμούς laser διαφορετικής χρονικής διάρκειας. Το πλεονέκτημα των παλμών στην κλίμακα των pico - δευτερολέπτων (**ps**) και fempto - δευτερολέπτων (**fs**) είναι ότι η απορρόφηση και η αλληλεπίδραση με την επιφάνεια έχει τελειώσει πριν το πλάσμα να έχει απορροφήσει

την ενέργεια του laser. Όταν η ισχύς του laser είναι στα τεραβάτ (TW) η επιφάνεια του υλικού ιονίζεται και υλικό απομακρύνεται από την επιφάνεια από άπωση Coulomb παρά από θερμικά φαινόμενα.

Οι αλληλεπιδράσεις με παλμούς laser διάρκειας μικρό- και νανοδευτερολέπτων ενεργούν μέσω θέρμανσης, τήξης και εξάτμισης. Οι παλμοί μικρότερης διάρκειας από το χρόνο έναρξης του πλάσματος οδηγούν σε απ' ευθείας εξάχνωση και έτσι έχουν την ικανότητα για παράδειγμα να κάνουν τομές με ακρίβεια [4.34].



**Εικόνα (4.6):** Αλληλεπίδραση laser διαφορετικής διάρκειας παλμού με επιφάνειες στερεών [4.34]

Στη συνέχεια περιγράφονται οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης που λαμβάνουν χώρα κατά την πρόσπτωση παλμών laser διάρκειας μερικών νανοδευτερολέπτων (ns).

- **Θρυμματισμός λόγω κρούσεων:** Προκύπτει λόγω μεταφοράς ορμής. Τα φωτόνια που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν την ορμή τους και ενεργοποιούν την αποδόμηση σωματιδίων του στόχου. Καθώς η ορμή των φωτονίων είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ορμή σωματιδίων σημαντικής μάζας όπως τα ηλεκτρόνια ή ιόντα ισοδύναμης ενέργειας, ο θρυμματισμός που προκύπτει λόγω κρούσεων στην PLD θεωρείται αμελητέος. Ωστόσο, είναι δυνατό να συμβεί έμμεσα θρυμματισμός κατ' αυτόν τον τρόπο. Ως συνέπεια της διασκόρπισης των σωματιδίων του πλάσματος, μέρος των εκπεμπόμενων ιόντων δύναται να επιστρέψει στο στόχο προκαλώντας την απόσπαση νέων σωματιδίων από την επιφάνεια του στόχου.

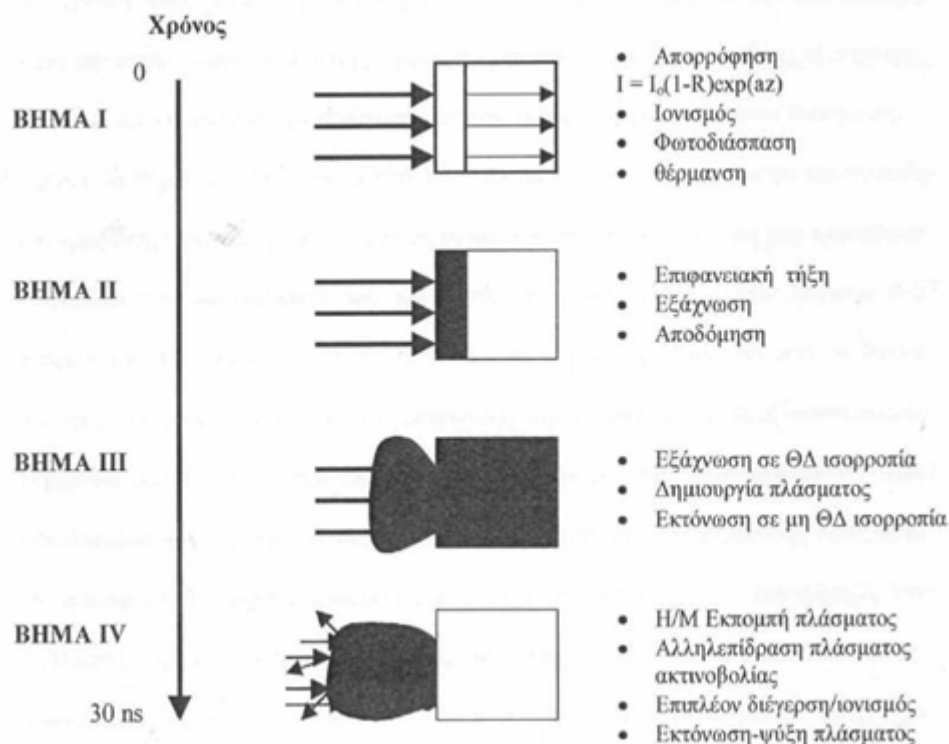
- **Θερμικός θρυμματισμός:** Λαμβάνει χώρα εξάχνωση του υλικού του στόχου, ως αποτέλεσμα τοπικής θέρμανσης που προκαλείται από τη δέσμη του

laser. Σε αυτόν το μηχανισμό απαιτείται συχνά η θερμοκρασία του στόχου να υπερβαίνει το σημείο ζέσεως έως ότου η αποδόμηση να γίνει εφικτή.

- **Ηλεκτρονικός θρυμματισμός:** Περιλαμβάνει διάφορες διεργασίες κατά τις οποίες συμβαίνει κάποιο είδος πολυφωτονικής διέγερσης ή ιονισμού. Όταν τα φωτόνια προσπίπτουν στο στόχο, παράγουν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και ηλεκτρονικές διεγέρσεις. Ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό πλέγμα, η θερμοκρασία του πλέγματος αυξάνει σημαντικά. Ακολουθεί εκροή σωματιδίων. Οι ατέλειες του πλέγματος και οι χαλαροί δεσμοί μεταξύ ατόμων διευκολύνουν την εκροή αυτή. Στην περίπτωση της PLD, ο ηλεκτρονικός θρυμματισμός είναι ο κύριος μηχανισμός κατά την αλληλεπίδραση laser-στόχου.

- **Αποφλοιωτικός θρυμματισμός:** Προκαλείται από επαναλαμβανόμενα θερμικά σοκ, όταν οι παλμοί laser θερμαίνουν το στόχο, αλλά η θερμοκρασία της επιφάνειας του δε φτάνει το σημείο ζέσης. Εφόσον οι θερμικές τάσεις δεν εκτονώνονται μέσω τήξης, ο θερμικός κύκλος οδηγεί στο ράγισμα του στόχου και την εκτίναξη λεπτών φολιδών. Υλικά που έχουν υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, υψηλό μέτρο ελαστικότητας Young ή και υψηλό σημείο τήξης είναι συνήθως επιρρεπή σε αποφλοιωτικό θρυμματισμό. Παράδειγμα τέτοιων υλικών είναι τα δύστηκτα μέταλλα, όπως το βολφράμιο και οξείδια πώς η αλουμίνη.

- **Υδροδυναμικός θρυμματισμός:** Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί στην τήξη της επιφάνειας του στόχου και την εκτίναξη λειωμένων σταγονιδίων. Είναι χαρακτηριστικός των διεργασιών που χρησιμοποιούν φωτόνια για το βομβαρδισμό του στόχου, δε λαμβάνει όμως χώρα στην περίπτωση που χρησιμοποιείται για βομβαρδισμό δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων [4.32].



**Εικόνα (4.7):** Σχηματική παράσταση της αλληλεπίδρασης laser-στρατού στόχου[4.32].

Συμπερασματικά, ο κύριος μηχανισμός θρυμματισμού στην PLD είναι ο ηλεκτρονικός. Ο ρόλος του θερμικού θρυμματισμού είναι επίσης σημαντικός, αλλά οι υπόλοιποι μηχανισμοί έχουν αμελητέα σημασία [4.35]. Η θερμοκρασία η οποία αναπτύσσεται στην επιφάνεια του στόχου, λόγω των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα, οδηγεί διαδοχικά σε συνθήκες θέρμανσης, τήξης και εκρηκτικής αποδόμησης [4.32]. Συνέπεια της αποδόμησης είναι η δημιουργία ενός στρώματος υψηλής πίεσης ατμών κοντά στην επιφάνεια του στόχου. Η βαθμίδα πίεσης που παρουσιάζεται λειτουργεί ως ώθηση, εκτινάσσοντας τα σωματίδια μακριά από το στόχο.

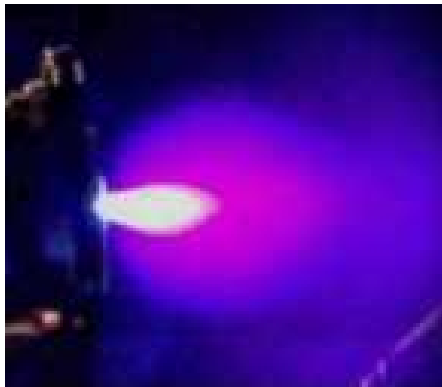
Καθώς το πλάσμα (ηλεκτρόνια) αλληλεπιδρά με τη δέσμη laser, τα σωματίδια αποκτούν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, η θερμοκρασία τους αυξάνεται όπως επίσης και ο βαθμός ιονισμού. Η συμπεριφορά του πλάσματος εξαρτάται από το αν η διεργασία γίνεται στο κενό ή παρουσία περιβάλλοντος αερίου (πχ οξυγόνο). Ως αποτέλεσμα των φαινομένων φθορισμού και επανασύνδεσης σωματιδίων, το πλάσμα εκπέμπει ορατό φως, γεγονός που προσφέρει τη δυνατότητα παρακολούθησης και ελέγχου της PLD μέσω της μεθόδου Φασματοσκοπία Πλάσματος Επαγόμενο από Laser (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS) [4.35].

#### 4.2.3.3 Αδιαβατική εκτόνωση του πλάσματος και εναπόθεση λεπτών υμενίων

Αρκετά μοντέλα έχουν προταθεί από διάφορες ομάδες (Kelly 1992, Sibold and Urbassek 1992, Kelly and Miotello 1993) προκειμένου να γίνει κατανοητή η υδροδυναμική του επαγόμενου από laser πλάσματος, μιας και πολλές υδροδυναμικές παράμετροι, όπως το σχήμα και η ταχύτητα του πλάσματος, παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση διεργασιών εναπόθεσης.

Το πλάσμα περιλαμβάνει ηλεκτρόνια και ιόντα, αλλά και ενεργές ρίζες, σύμπλοκα, συσσωματώματα και μακροσκοπικά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά κινούνται σε κατεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια του υλικού, ανεξάρτητη της γωνίας πρόσπτωσης της δέσμης. Οι ταχύτητες ποικίλουν από  $10^4$  cm/s για τα βαριά στοιχεία (πχ συσσωματώματα) έως μεγαλύτερες των  $10^6$  cm/s για ηλεκτρόνια και ατομικά ιόντα. Τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά του πλάσματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την εκροή ατόμων, μορίων και λοιπών συστατικών, από την επιφάνεια του στόχου και από την ένταση του laser που χρησιμοποιείται.

Η ένταση του laser επηρεάζει την κρυσταλλική δομή και τη μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων. Αυτό εξηγείται με την παρουσία κόκκων διαστάσεων μερικών νανομέτρων, λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων κατά τις διαδικασίες επανασύνδεσης μέσα στο πλάσμα [4.32].

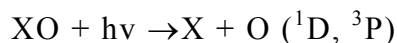


**Εικόνα (4.8):** Φωτογραφία δημιουργίας πλάσματος μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης

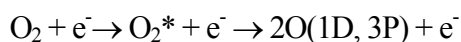
#### 4.2.3.4 Φωτοαποδόμηση με παλμικό laser σε ατμόσφαιρα δραστικού αερίου

Κατά την πορεία τους από το στόχο στο υποστρώμα, τα συστατικά του πλάσματος είναι πιθανό να αντιδράσουν μεταξύ τους ή και με το υπάρχον αέριο. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται μέσα στο πλάσμα, στην επιφάνεια επαφής πλάσματος-αερίου και στην περιοχή του υποστρώματος. Από τα σωματίδια που προσπίπτουν στην επιφάνεια του υποστρώματος, άλλα προσροφούνται και άλλα διαχέονται στην επιφάνεια συνεισφέροντας στην ανάπτυξη της επικάλυψης και άλλα εκροφούνται. Οι κρούσεις και οι χημικές αντιδράσεις στην περιοχή μεταξύ στόχου και υποστρώματος, προσδιορίζουν σε μεγάλο βαθμό τον τύπο, την ενέργεια και τη ροή των σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στην Παλμική Εναπόθεση με Laser με αντιδρόν αέριο (Reactive PLD, R-PLD) χρησιμοποιούνται αντιδρώντα αέρια όπως  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ , καθιστώντας δυνατό το σχηματισμό υμενίων στοιχειομετρικών οξειδίων, από στόχους οι οποίοι αποτελούνται από ένα ή και περισσότερα συστατικά.

Η ακριβής αναλογία του οξυγόνου στο υμένιο μπορεί να καθοριστεί από την πίεση του αερίου στο θάλαμο εναπόθεσης. Οι διεγέρσεις - διασπάσεις των σωματιδίων μπορούν να ενεργοποιηθούν θερμικά ή μη θερμικά. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, ότι οι ενέργειες διάσπασης που απαιτούνται για το σχηματισμό ατομικού οξυγόνου διαφέρουν, ανάλογα με το αέριο που θα χρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα, στην περίπτωση  $O_2$  απαιτούνται 5,11 eV, στην περίπτωση  $N_2O$  1,67 eV, ενώ για το  $O_3$  μόνο 1,05 eV [4.36]. Η διάσπαση μπορεί να περιγραφεί με την αντίδραση [4.32]:

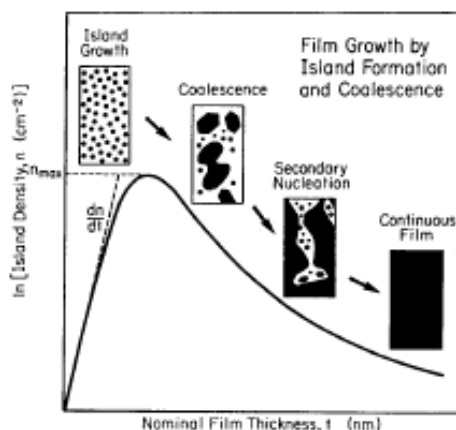


Όπου στη θέση του X μπορεί να είναι O,  $O_2$ , NO. Τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση ( $^3P$ ) ή στην πρώτη διεγερμένη ( $^1D$ ) [4.37] ανάλογα με το πρόδρομο μόριο και το μήκος κύματος του laser. Η διεγερση και διάσπαση του αερίου  $O_2$  μπορεί να επιτευχθεί και με κρούση ηλεκτρονίων [4.32]:



#### 4.2.3.5 Σχηματισμός και ανάπτυξη υμενίου

Μια φαινομενολογική περιγραφή της ανάπτυξης των λεπτών υμενίων είναι η αυτή που περιγράφεται στην εικόνα (4.9). Κατά τα αρχικά στάδια του σχηματισμού ενός υμενίου πάνω σε μια επιφάνεια, ένας σημαντικά μεγάλος αριθμός από άτομα, μόρια ή και ιόντα σε κατάσταση ατμού συμπυκνώνονται και σχηματίζουν μία ομοιόμορφη κατανομή από μικρά αλλά με μεγάλη ευκινησία συσσωματώματα (clusters) ή νησίδες (islands). Αυτό το γεγονός αναφέρεται σαν κατάσταση πυρηνοποίησης (nucleation stage). Τα συσσωματώματα ή οι νησίδες αυξάνουν μέχρι ένα οριακό μέγεθος αλλά και πυκνότητα οπότε το επόμενο βήμα είναι η εμφάνιση του φαινομένου της συνένωσης (coalescence). Αυτό το φαινόμενο επιφέρει ελάττωση της πυκνότητας των νησίδων και δευτερογενή πυρηνοποίηση (secondary nucleation) με αποτέλεσμα όλοι οι ανοιχτοί διάυλοι και τα κενά να πληρούνται και το υμένιο να συμπεριφέρεται πλέον σαν ένα συνεχές μέσο. Οι κυρίαρχες μεταβλητές που καθορίζουν την πυρηνοποίηση, την κινητική της ανάπτυξης, την μικροδομή και επομένως όλες τις φυσικές ιδιότητες του αναπτυσσόμενου υμενίου καθορίζονται από: το υλικό του υμενίου και του υποστρώματος, τη ροή του εναποτιθέμενου υμενίου, την κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων σωματιδίων, τη θερμοκρασία και καθαρότητα του υποστρώματος και την καθαρότητα του χώρου εναπόθεσης. Δηλαδή, ένας αριθμός από αυτές τις μεταβλητές εξαρτάται από το είδος του υμενίου και πάνω σε ποιο υλικό θέλουμε να το εναποθέσουμε, ένας άλλος από το συγκεκριμένο σύστημα εναπόθεσης και την καθαρότητά του και ένας τρίτος από τη συγκεκριμένη τεχνική και διαδικασία που ακολουθούμε.



**Εικόνα (4.9):** Σχηματική παράσταση της εξέλιξης της πυκνότητας των νησίδων κατά την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων. Σε ένθετα εμφανίζεται η μορφολογία του υμενίου σε κάθε στάδιο.



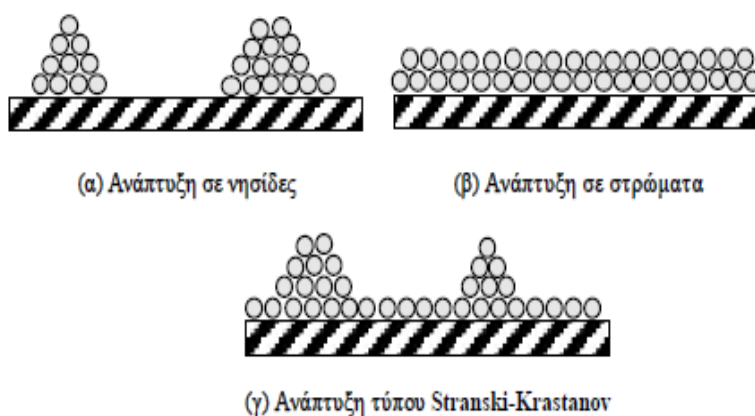
Γενικά κατά την εξέταση των θεωρητικών μοντέλων σχηματισμού και ανάπτυξης υμενίων με τη μέθοδο PLD, εντοπίζονται τρεις (3) τυπικοί τρόποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων (εικ. 4.10):

(α) τρισδιάστατη ανάπτυξη σε συσσωματώματα,

(β) δισδιάστατη ανάπτυξη μονοστρωματικών επιστρώσεων και

(γ) η ανάπτυξη ξεχωριστών συσσωμάτων πάνω σε μία πλήρη μονοστρωματική επίστρωση.

Τα θερμοδυναμικά φαινόμενα που σχετίζονται με την επιφανειακή ενέργεια του υμενίου καθορίζουν ποιος από αυτούς τους τρόπους ανάπτυξης υπερισχύει [4.38].



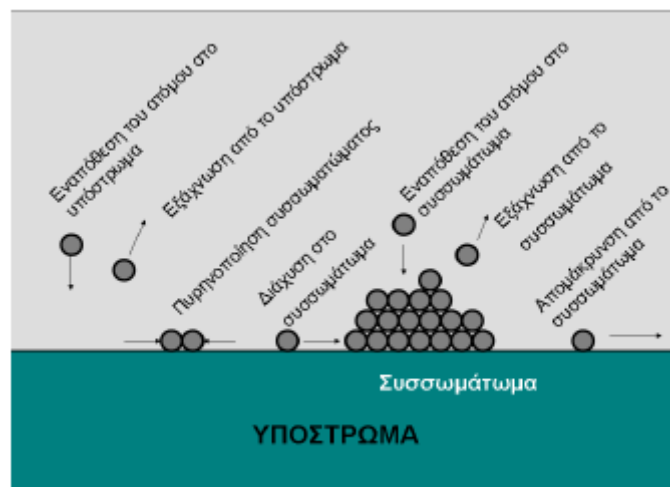
**Εικόνα (4.10):** Οι τρεις (3) τύποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων επί μίας καθαρής επιφάνειας.

Η ανάπτυξη σε συσσωματώματα, γνωστή και ως ανάπτυξη **Volmer-Weber**, εμπλέκει ένα αριθμό διαδικασιών ατομικής κλίμακας που λαμβάνουν χώρα από τη στιγμή που τα σωματίδια φτάνουν στο υπόστρωμα. Η ισορροπία μεταξύ ανάπτυξης και απομάκρυνσης ενός συσσωματώματος καθορίζεται από τη συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Με τη μείωση της θερμοκρασίας ή με την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης, η ελεύθερη ενέργεια της ανάπτυξης νησίδων μπορεί να γίνει αρνητική, δηλαδή ο ρυθμός ανάπτυξης νησίδων μπορεί να αυξηθεί. Εντούτοις, η μείωση της θερμοκρασίας μπορεί να επιβραδύνει το σχηματισμό της δομής ισορροπίας της εναπόθεσης, η οποία αυξάνει την πιθανότητα δημιουργίας μεταθέσεων ή άμορφων φάσεων.

Ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα των πυρήνων καθώς και των τιμών ενεργειών των διεπιφανειών συσσωματώματος, υποστρώματος και ατμού μπορεί να είναι ενεργειακά ευνοϊκότερο για το λεπτό υμένιο να αναπτυχθεί ως

μονοστρωματικό αντί της μορφής συσσωματώματος. Ο συγκεκριμένος τρόπος ανάπτυξης, ο οποίος επίσης ονομάζεται *Frank-van der Merwe* ανάπτυξη, είναι πιο πιθανός σε συνθήκες όπου η επιφανειακή ενέργεια του υμενίου είναι χαμηλή, ενώ η επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος υψηλή. Ωστόσο, οι ατομικές διεργασίες κατά την Frank-van der Merwe ανάπτυξη είναι επί της ουσίας ίδιες με της Volmer-Weber, αλλά το πάχος των συσσωματωμάτων είναι αντίστοιχο με της μονοστρωματικής επίστρωσης. Ο ρυθμός σχηματισμού πυρήνων ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να ελεγχθεί αλλάζοντας τη θερμοκρασία ή το ρυθμό εναπόθεσης.

Τέλος, υπάρχει η πιθανότητα, ο σχηματισμός του υμενίου να αρχίσει με πλήρεις μονοστρωματικές επιστρώσεις, 1-5 στον αριθμό, αλλά μετά η ανάπτυξη να συνεχίσει με σχηματισμό συσσωματωμάτων. Ο συγκεκριμένος τύπος ανάπτυξης λεπτών υμενίων ονομάζεται *Stranski – Krastanov*. Ο λόγος εμφάνισης μιας τέτοιας συμπεριφοράς πιθανώς οφείλεται σε παραμένουσα τάση του κρυσταλλικού πλέγματος, η οποία είναι μεγαλύτερη στην επιφάνεια των εναποτιθέμενων μονοστρωμάτων παρά στο γυμνό υπόστρωμα.



**Εικόνα (4.11):** Διάφοροι μηχανισμοί ανάπτυξης υμενίων

Σε κάθε περίπτωση γίνεται η παραδοχή ότι η δημιουργία πυρήνων ανάπτυξης υμενίου συμβαίνει σε τυχαίες θέσεις, ομογενώς σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Στην πράξη ωστόσο, η επιφάνεια του υποστρώματος δεν είναι αρκετά ομογενής ώστε να εξασφαλίζεται και ομογενής πυρηνοποίηση, με τις ατέλειες να αποτελούν τα πιο ευνοϊκά σημεία δημιουργίας

πυρήνων. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η προετοιμασία του υποστρώματος μπορεί να έχει αξιοσημείωτη επίδραση στην πυκνότητα των πυρήνων και το ρυθμό πυρηνοποίησης [4.35],[4.39].

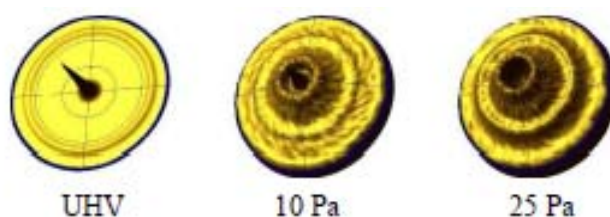
#### **4.2.3.6. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου PLD**

Η μέθοδος παλμικής εναπόθεσης με laser θεωρείται για πολλούς λόγους, μία ιδιαίτερα ευέλικτη τεχνική. Κατά την παλμική εναπόθεση με laser, πολλές παράμετροι μπορούν να μεταβάλλονται επιδρώντας έτσι στις ιδιότητες του υμενίου. Πρώτον, μπορούν να μεταβληθούν οι παράμετροι του laser, όπως η ενέργεια, το μήκος κύματος, η διάρκεια του παλμού και η συχνότητα. Δεύτερον, μπορούν να μεταβληθούν οι συνθήκες προετοιμασίας, όπως η απόσταση στόχου υποστρώματος, η θερμοκρασία του υποστρώματος, το περιβάλλον αέριο και η πίεση του, και να επηρεάσουν έτσι την ανάπτυξη του υμενίου.

##### **♦ Υψηλό κενό και περιβάλλον αέριο**

Για να επιτευχθεί η δημιουργία διαφορετικών υλικών υπάρχει η δυνατότητα η εναπόθεση να λαμβάνει χώρα σε υψηλό κενό ή σε αντιδρών αέριο μέσα στο θάλαμο. Κατά την ανάπτυξη οξειδίων από κεραμικούς στόχους απαιτείται συχνά και χρήση οξυγόνου ώστε να υπάρχει η απαραίτητη ποσότητα οξυγόνου στο αναπτυσσόμενο λεπτό υμένιο. Η ανάπτυξη υμενίων με περιβάλλον αέριο κάνει πιο εύκολη τη ρύθμιση των ιδιοτήτων του υμενίου (αντοχή, σύσταση, οπτικές, μαγνητικές ιδιότητες) μεταβάλλοντας την κινητική ενέργεια των εναποτεθειμένων σωματιδίων [4.40].

Επίσης με τη μεταβολή της πίεσης του αντιδρώντος αερίου μπορεί να μεταβάλλεται και το πάχος του υμενίου. Η ανομοιομορφία όμως στο πάχος των παραγόμενων υμενίων αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου.



**Εικόνα (4.12):** Αλλαγή στην επιφάνεια του υμενίου από την πίεση του αερίου [4.40]

♦ **Μικρό μέγεθος στόχου**

Η PLD είναι επίσης ευέλικτη, γιατί το μέγεθος της εστιασμένης δέσμης του laser είναι μικρό κι έτσι η επιφάνεια του στόχου μπορεί να είναι μικρότερη από  $1\text{cm}^2$ . Επίσης ο στόχος μπορεί να αλλάξει εύκολα ή να προσαρμοστεί κατάλληλα στο κάθε πείραμα αλλά και να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα δύο ή περισσότεροι στόχοι [4.40].



***Εικόνα (4.13):** Βάση όπου μπορούν να τοποθετηθούν πολλοί και διαφορετικοί στόχοι*

Το μικρό μέγεθος του στόχου μπορεί να αποτελέσει και πρόβλημα καθώς υπάρχει το ενδεχόμενο μεταβολής της επιφάνειας του στόχου, με επακόλουθη επίπτωση στα χαρακτηριστικά του υμενίου [4.41].

Μέχρι τώρα, το μικρό μέγεθος του στόχου είχε σαν αποτέλεσμα και τη μικρή επιφάνεια του αναπτυσσόμενου υμενίου, περίπου  $1\text{cm}^2$ , σε αντίθεση με την απαιτούμενη για βιομηχανικές εφαρμογές επιφάνεια η οποία είναι περίπου  $(7,5 \times 7,5)\text{cm}^2$  [4.31]. Τελευταία, όμως με την προσθήκη επιπλέον εξαρτημάτων στο σύστημα εναπόθεσης έχει επιτευχθεί ανάπτυξη λεπτών υμενίων σε μεγάλες επιφάνειες με τη μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με laser και πλέον χρησιμοποιείται και στη Βιομηχανία [4.42].

♦ **Μεταφορά της στοιχειομετρίας**

Σε πολλές περιπτώσεις, το πλεονέκτημα είναι ότι κατά τη διάρκεια παλμικής εναπόθεσης με laser η στοιχειομετρία του εναποτεθειμένου υμενίου είναι πολύ κοντά σε αυτή του στόχου και έτσι είναι δυνατό να αναπτυχθούν λεπτά υμένια από ένα σύνθετο κεραμικό στόχο [4.40],[4.31]. Αυτό κάνει την PLD ενδιαφέρουσα τεχνική για την ανάπτυξη σύνθετων συστημάτων, όπως για παράδειγμα αγωγών με ιδιότητες υπεραγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες, πιεζοηλεκτρικών και σιδηροηλεκτρικών

υλικών με δομές περοβσκίτη καθώς και αισθητήρων, πυκνωτών και άλλων υλικών για διάφορες τεχνικές εφαρμογές.

Η μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο αναπτυσσόμενο λεπτό υμένιο είναι δύσκολο να επιτευχθεί με την ιοντοβολή ή την εξάχνωση χρησιμοποιώντας ένα σύνθετο στόχο, καθώς ο ρυθμός εξάχνωσης, του κάθε συστατικού σε ανομοιογενείς στόχους και το σημείο ιοντοβολής διαφέρουν, με αποτέλεσμα τη διαφορετική συγκέντρωση στο λεπτό υμένιο.

Η γρήγορη και υψηλή θέρμανση της επιφάνειας του στόχου από την ένταση της δέσμης του laser (περίπου 5000 K σε μερικά ns, δηλαδή ταχύτητα θέρμανσης περίπου  $10^{12}$  K/s), εξασφαλίζει ότι όλα τα συστατικά του στόχου, ανεξάρτητα από τις μερικές ενέργειες δεσμού, εξατμίζονται την ίδια χρονική στιγμή. Όταν ο ρυθμός αποδόμησης είναι αρκετά υψηλός (δηλαδή όταν η ενέργεια του laser είναι αρκετά μεγαλύτερη από το κατώφλι ενέργειας αποδόμησης), η επιπλέον θέρμανση οδηγεί τα συστατικά της αποδομηθείσας μάζας του στόχου να σχηματίσουν ένα πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας, το οποίο εκτονώνεται αδιαβατικά και σε κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια του στόχου. Έτσι κατά την παλμική εναπόθεση με laser η μεταφορά του υλικού από το στόχο στο υμένιο λαμβάνει χώρα διαμέσου ενός 'πακέτου υλικού' όπου όλα τα συστατικά του στόχου βρίσκονται με την αναλογία που είχαν μέσα στο στόχο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί με τη μέθοδο PLD μπορούν επίσης να παρασκευαστούν πολυμερή, όπου η χημική δομή τους και το μήκος της αλυσίδας εξαρτάται από το μήκος κύματος και την ενέργεια του laser [4.40].

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η στοιχειομετρία μεταφέρεται από το στόχο στο αναπτυσσόμενο υμένιο, αρκεί να υπάρχει αρκετή ροή ενέργειας laser. Για παράδειγμα, η στοιχειομετρία μεταφέρεται από στόχο  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{U}_7$  στο υμένιο μόνο όταν η ροή ενέργειας του laser είναι μεγαλύτερη από  $0,75 \text{ J/cm}^2$  [4.34].

#### ♦ Ιόντα μεγάλης κινητικής ενέργειας

Για να επιτευχθούν υψηλές ταχύτητες αποδόμησης (της τάξης των 0,01 nm για κάθε παλμό του laser) για την εναπόθεση π.χ. μεταλλικών συστημάτων σε υψηλό κενό, χρειάζονται υψηλές ροές ενέργειας laser (περισσότερο από  $5 \text{ J/cm}^2$ ). Κάτω από

αυτές τις συνθήκες, η εναπόθεση του λεπτού υμενίου λαμβάνει χώρα με 'ενεργά σωματίδια'.

Για ενέργειες laser της τάξης των  $8 \text{ J/cm}^2$  οι ταχύτητες διάδοσης του πλάσματος αντιστοιχούν σε μέση κινητική ενέργεια των αποδομημένων ιόντων μεγαλύτερη από 100 eV (για σύγκριση, η ενέργεια των ουδέτερων ατόμων είναι της τάξης 5-10 eV). Στην πραγματικότητα, η επιτάχυνση των ιόντων στο ισχυρά φορτισμένο πεδίο που έχει δημιουργηθεί από τα κινούμενα ηλεκτρόνια, που απομακρύνονται από τα ιόντα, είναι υπεύθυνη για τις υψηλές ενέργειες των αποδομημένων ιόντων.

Η εναπόθεση με 'ενεργά σωματίδια' επιτρέπει το σχηματισμό μετασταθών φάσεων, για παράδειγμα νάνο-κρυσταλλικά υπερκορεσμένα στερεά διαλύματα ή άμορφα υμένια [4.40].

Μειονέκτημα όμως της ενέργειας laser μεγαλύτερης από το κατώφλι αποδόμησης είναι η παρουσία σταγονιδίων (droplets) και σωματιδίων (particulates) από το υλικό του στόχου που εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτά μπορούν να διαχωριστούν σε [4.33]:

- Στερεοποιημένες υγρές σταγόνες με διάμετρο από 0,1 μέχρι 3  $\mu\text{m}$ . Αυτές οι σταγόνες σχετίζονται με τη συμπύκνωση ατμών και/ή με υδροδυναμικές αστάθειες στην επιφάνεια του στόχου. Κατά την ανάπτυξη του υμενίου, οι σταγόνες μπορεί να αλλάξουν το σχήμα τους λόγω κρυστάλλωσης, επικάλυψης του υλικού κ.λ.π.
- Στερεοί κόκκοι ακανόνιστου σχήματος με διάμετρο από 1 μέχρι 10  $\mu\text{m}$ . Αυτοί οι κόκκοι εξέρχονται απ' ευθείας από το στόχο λόγω θερμικών τάσεων χωρίς να εξαχνωθούν ή λόγω ολικής τήξης τους.
- Στερεοποιημένες εκτοξευόμενες σταγόνες με μέγεθος μεγαλύτερο των 10  $\mu\text{m}$  προερχόμενες από υπερθέρμανση.

Σε πολλές περιπτώσεις, ο σχηματισμός μεγάλων σταγόνων ή η απόσπαση κομματιών του στόχου μπορούν να μειωθούν χρησιμοποιώντας ομογενείς και λείους στόχους. Παρόλα αυτά, η αποδόμηση μικρών σταγόνων που προέρχονται από τη γρήγορη θέρμανση και ψύξη του στόχου σαν αποτέλεσμα της ισχυρής ακτινοβολήσης με laser, δεν μπορεί πάντα να αποφευχθεί εντελώς. Αυτό συνήθως δεν αποτελεί

πρόβλημα όταν η εναπόθεση γίνεται με παλμούς laser πολύ μικρής διάρκειας. Επιπλέον, τα σωματίδια αποτελούν μειονέκτημα μόνο για ένα συγκεκριμένο εύρος εφαρμογών (π.χ. στη μικροηλεκτρονική) και γι' αυτό τα σωματίδια δεν αναφέρονται συχνά σαν ένα σημαντικό πρόβλημα [4.31].

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφοροι τρόποι μείωσης μέχρι και πλήρους εξάλειψης των σταγόνων, όπως μεταβλητή ροή ακτινοβολίας laser, χρήση δεύτερου laser, ηλεκτροστατική τάση πόλωσης και άλλες [4.43]–[4.45].

Τα σχηματιζόμενα σωματίδια ελαττώνουν το κατώφλι καταστροφής των υμενίων, προκαλούν το σχηματισμό ατελειών που μπορούν να ελαττώσουν την κινητικότητα των φορέων σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, αυξάνοντας την ηλεκτρική αντίσταση τους και επηρεάζουν σημαντικά τις οπτικές ιδιότητες (απορρόφηση, διαπερατότητα) των υμενίων [4.41].

#### ♦ Ρυθμιζόμενη ενέργεια σωματιδίων

Η κινητική ενέργεια των εναποτεθειμένων σωματιδίων μπορεί να ποικίλλει από 50 eV μέχρι και 150 eV αυξάνοντας την ενέργεια του laser από 2 μέχρι 10 J/cm<sup>2</sup> για τα μεταλλικά συστήματα. Αυτό επιδρά κυρίως στην καλύτερη πρόσφυση του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα. Μία πολύ μεγαλύτερη επίδραση στις ιδιότητες του υμενίου, έχει η ελάττωση της ενέργειας των σωματιδίων λόγω της πίεσης του περιβάλλοντος αερίου. Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια των σωματιδίων μπορεί να μειωθεί ακόμα και κάτω από 1 eV.

Σε ατμόσφαιρα ενός αδρανούς αερίου, όπως αργού, σε χαμηλή πίεση, η μείωση της μέσης ενέργειας των αποδομημένων σωματιδίων μπορεί να προσομοιωθεί με τη διασπορά ενός πυκνού σύννεφου αποδομημένου υλικού, το οποίο εξαπλώνεται μέσα στο περιβάλλον αέριο. Κατά τη διαδρομή προς το υπόστρωμα, σκεδάζονται κυρίως τα ιόντα εκτός της διεύθυνσης της εναπόθεσης, καθώς τα βραδέως κινούμενα άτομα φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος χωρίς κανένα εμπόδιο. Σε υψηλότερες πιέσεις, η διάδοση του πλάσματος οδηγεί στη δημιουργία ωστικού επιφανειακού κύματος ανάμεσα στο πλάσμα και το περιβάλλον αέριο, το οποίο εμποδίζει την διάδοση του πλάσματος και προκαλεί επιπλέον μείωση της ταχύτητας.

Η μείωση της ενέργειας των σωματιδίων συνοδεύεται από αλλαγές στη σύσταση και τη μικροδομή του υμενίου. Συνήθως, με τις συμβατικές τεχνικές

ανάπτυξης λεπτών υμενίων, για να μεταβληθεί η σύσταση του υμενίου πρέπει να μεταβληθεί η θερμοκρασία του υποστρώματος. Αντίθετα στην περίπτωση της παλμικής εναπόθεσης με laser, η δυνατότητα ρύθμισης της κινητικής ενέργειας των 'ενεργών σωματιδίων' μας δίνει μια επιπλέον παράμετρο που μπορεί να μεταβληθεί [4.40]. Παρόλα αυτά, η θέρμανση του υποστρώματος επιλέγεται και στην PLD για την επίτευξη της επιθυμητής στοιχειομετρίας του υμενίου.

#### ♦ **Κόστος και ποιότητα**

Η μέθοδος PLD πλεονεκτεί και ως προς το κόστος. Είναι ανταγωνιστική με την Επιταξία Μοριακής Δέσμης (MBE), που είναι μία ώριμη μέθοδος και εφαρμόζεται πλέον σε βιομηχανική κλίμακα, η μέθοδος PLD οδηγεί ωστόσο στην ανάπτυξη υμενίων εξίσου καλής ποιότητας [4.41].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

#### **5.1 Διαγνωστικές μέθοδοι χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων**

Η ευρεία βιομηχανική παραγωγή και χρήση λεπτών υμενίων για διάφορες εφαρμογές αλλά και οι υψηλές απαιτήσεις της σύγχρονης τεχνολογίας για σύνθεση νέων υλικών με ιδιαίτερες φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη και εφαρμογή ποικίλων μεθόδων ανάλυσης και χαρακτηρισμού υλικών, προκειμένου να καθορισθεί και να διασφαλισθεί η ποιότητα των παραγομένων προϊόντων. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

**1. Καταστροφικές μέθοδοι:** είναι εκείνες στις οποίες είναι αναγκαία, για το χαρακτηρισμό του υλικού, η απόσπαση από αυτό, δείγματος καθορισμένων διαστάσεων.

**2. Μη καταστροφικές μέθοδοι:** είναι εκείνες που η εφαρμογή τους δεν επηρεάζει την ακεραιότητα ή την λειτουργικότητα, του προς μελέτη υλικού. Οι οποίες και μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Για την μελέτη της επιφανειακής δομής, της τραχύτητας, του ποσοστού των μικροατελειών (σταγονίδια, μικροσωματίδια) και της απορρόφησης της ακτινοβολίας στα λεπτά υμένια που παρήχθησαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής διαγνωστικές μέθοδοι:

- Η μορφολογία των επικαλύψεων, μελετήθηκε με την χρήση του μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης A.F.M. (Atomic Force Microscopy), του Εργαστηρίου του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., καθώς και με το Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope) του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (Ε.Ι.Ε.).
- Οι μετρήσεις Διαπερατότητας (Transmittance) και Ανακλαστικότητας (Reflectance), έγιναν με το Φασματόμετρο (Spectrophotometer) Perkin Elmer Lambda 19, του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (Ε.Ι.Ε.).

Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως στην επιστήμη των υλικών για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

## **5.2. Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)**

### **5.2.1 Εισαγωγή**

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, A.F.M.) αποτελεί ένα πολύ υψηλής ανάλυσης μικροσκόπιο σάρωσης κάθετου τύπου. Ο προάγγελος του A.F.M., το S.T.M. (Scanning Tunneling Microscope), κατασκευάστηκε το 1980 στο εργαστήριο ερευνών της IBM στη Ζυρίχη της Ελβετίας από τον Gerd Binnig και τον Heinrich Rohrer, μία ανακάλυψη που τους απέδωσε το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1986. Ωστόσο, το STM μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τη μελέτη επιφανειών που είναι ηλεκτρικά αγωγίμες σε κάποιο βαθμό. Βασισμένοι στο STM, ο Binnig, ο Quate και ο Gerber δημιούργησαν το 1986 το πρώτο AFM για να μπορούν να μετρήσουν όλων των ειδών τις επιφάνειες με βάση την δύναμη αλληλεπίδρασης, είτε αυτές είναι ηλεκτρικά αγωγίμες είτε όχι. Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο AFM κυκλοφόρησε το 1989. Το AFM είναι ένα από τα κυριότερα μηχανήματα που χρησιμοποιείται ευρέως για την απεικόνιση, τη μέτρηση και το χειρισμό ύλης σε κλίμακα nm (nano-κλίμακα). [5.1]

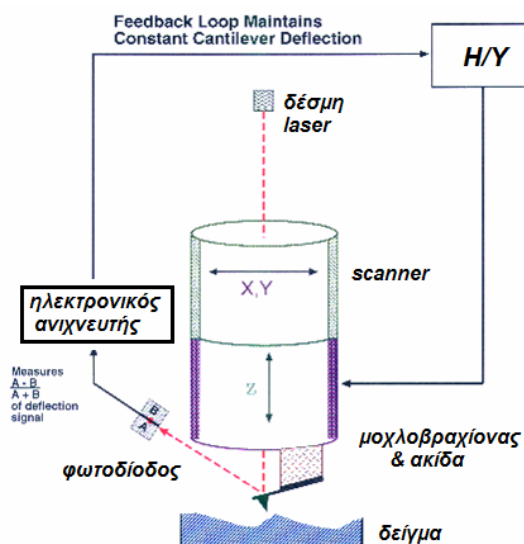
### **5.2.2 Βασικές Αρχές Λειτουργίας AFM**

Η μέθοδος AFM χρησιμοποιείται για την μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας και των επιφανειακών διαταραχών. Η τραχύτητα (roughness, R) είναι μία ιδιότητα, η οποία αποτελεί βασικό κριτήριο της μηχανικής ποιότητας των επιφανειών. Η αρχή λειτουργίας του AFM είναι η μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ μίας ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος. Το όργανο φέρει μία ακίδα προσαρμοσμένη στο άκρο μοχλοβραχίονα, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος όπως φαίνεται στην εικ.(5.1). Η δύναμη που εφαρμόζεται από την επιφάνεια στην ακίδα έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη του μοχλοβραχίονα. Μετρώντας κανείς τη μετατόπιση του μοχλοβραχίονα, είναι δυνατόν να εκτιμήσει τη δύναμη αλληλεπίδρασης ακίδας – επιφάνειας. Οι δυνάμεις που μετρώνται με το AFM μπορούν να εξηγηθούν ποιοτικά με την θεώρηση των δυνάμεων Van der Waals. Οι αλλαγές στην απόκλιση του μοχλοβραχίονα καταγράφονται με ένα ανιχνευτή φωτοδίοδου και με τη βοήθεια μιας δέσμης laser. Το κύκλωμα ανάδρασης διατηρεί

σταθερή την απόκλιση, μετατοπίζοντας κάθετα το scanner σε κάθε  $(x,y)$  σημείο. Με σταθερή απόκλιση  $x$ , η δύναμη  $F$  μεταξύ ακίδας-δείγματος διατηρείται σταθερή με βάση την σχέση του Hooke:

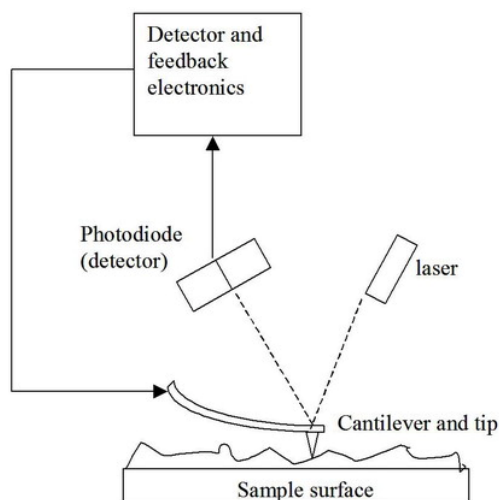
$$F = - kx \quad (5.1)$$

όπου,  $k$  η σταθερά ελατηρίου (ελάσματος μοχλοβραχίονα).



**Εικόνα (5.1):** Σχηματική αναπαράσταση ενός ανιχνευτή AFM [5.1]

Το οπτικό σύστημα είναι ευθυγραμμισμένο με τέτοιο τρόπο, ώστε η ακτίνα που εκπέμπεται από ένα laser διόδου, να επικεντρώνεται στο μοχλοβραχίονα, όπως φαίνεται και στην εικ. (5.2), η πάνω επιφάνεια του οποίου είναι έντονα ανακλαστική και η ανακλώμενη ακτίνα να χτυπά στο κέντρο ενός φωτοανιχνευτή.

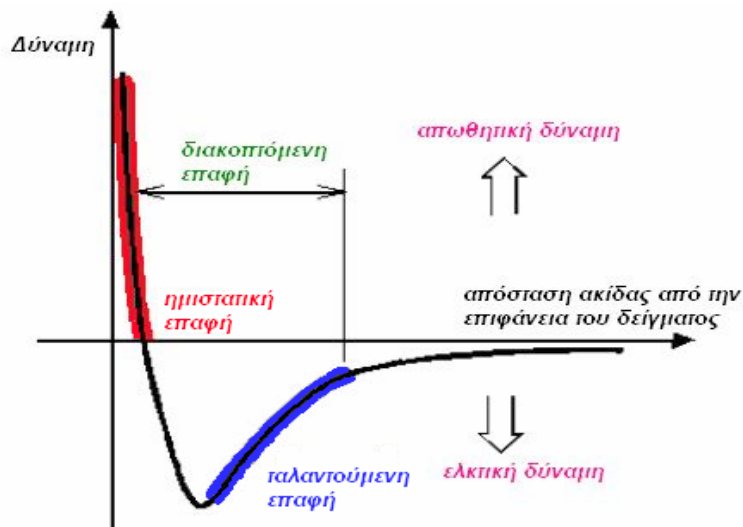


**Εικόνα (5.2):** Αναπαράσταση του οπτικού συστήματος του AFM για ανίχνευση της κάμψης του μοχλβραχίονα. [5.2]

Στα AFM χρησιμοποιούνται δύο τύποι ανιχνευτών, με μοχλοβραχίονες ορθογώνιου σχήματος και με μοχλοβραχίονες τριγωνικού σχήματος. [5.3],[5.4].

### 5.2.3 Τρόποι λειτουργίας απεικόνισης του AFM

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στο AFM για την παραγωγή εικόνων, εξαρτώνται από τη σχέση μεταξύ της δύναμης που αναπτύσσεται από την αλληλεπίδραση της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος και της απόστασης που μετακινείται ο μοχλοβραχίονας, όπως φαίνεται στην εικόνα (5.3).



**Εικόνα (5.3):** Δυνάμεις Van der Waals συναρτήσει της απόστασης της ακίδας από την επιφάνεια του δείγματος. [5.3]

Στη δεξιά πλευρά της καμπύλης τα άτομα των δύο επιφανειών (ακίδας-επιφάνειας δείγματος) έχουν μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Καθώς αυτά προοδευτικά έρχονται σε επαφή, αρχίζουν ελαφρώς να έλκονται. Αυτή η έλξη αυξάνεται μέχρι που τα άτομα είναι τόσο κοντά μεταξύ τους που τα ηλεκτρονικά νέφη τους αρχίζουν να απωθούνται ηλεκτροστατικά. Η ηλεκτροστατική άπωση προοδευτικά εξασθενεί την ελκτική δύναμη, όσο η απόσταση μεταξύ των ατόμων μειώνεται. Ακολουθώντας το γράφημα, η δύναμη τείνει στο μηδέν όταν η απόσταση φθάσει σε μερικά angstroms. Σε οτιδήποτε πιο κοντά από αυτό, η συνολική δύναμη Van der Waals γίνεται θετική (απωθητική). Η απόσταση αυτή δεν δύναται να γίνει μικρότερη, γι' αυτό και όποια προσπάθεια γίνει προς αυτή την κατεύθυνση θα έχει σαν αποτέλεσμα την αλλοίωση ή καταστροφή της ακίδας ή του δείγματος. [5.3]

### **5.2.3.1 Περιοχή ημιστατικής επαφής (contact mode)**

Στην περιοχή ημιστατικής επαφής (contact mode), η αιχμή της ακίδας βρίσκεται τοποθετημένη λιγότερο από μερικά angstroms ( $10^{-10}$  m) από την επιφάνεια του δείγματος και οι ατομικές δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι απωθητικές. Εξαιτίας της συνεχούς επαφής με το δείγμα, οι μοχλοβραχίονες που χρησιμοποιούνται είναι εύκαμπτοι, παρέχοντας έτσι υψηλή ευαισθησία και αποφεύγοντας υπερβολικές επιδράσεις της ακίδας πάνω στο δείγμα. [5.3],[5.1].

### **5.2.3.2 Περιοχή ταλαντούμενης επαφής (Non - contact mode)**

Στην περιοχή ταλαντούμενης επαφής η ακίδα βρίσκεται κοντά στο δείγμα αλλά δεν το αγγίζει. Χρησιμοποιείται δύσκαμπτος μοχλοβραχίονας, ο οποίος πραγματοποιεί εξαναγκασμένη ταλάντωση λόγω των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Οι δυνάμεις αυτές είναι της τάξης των pN ( $10^{-12}$  N) και η ανιχνευτική διάταξη μετρά τις αλλαγές στην συχνότητα ή το εύρος με το οποίο ταλαντώνεται ο μοχλοβραχίονας. Απαιτεί πολύ μεγάλη ακρίβεια και σταθερότητα του συστήματος ανάδρασης για να υπάρξει αξιόπιστη πληροφορία. [5.3],[5.1].

### **5.2.3.3 Περιοχή διακοπτόμενης επαφής (tapping mode)**

Στην περιοχή διακοπτόμενης επαφής χρησιμοποιείται δύσκαμπτος μοχλοβραχίονας που η εξαναγκασμένη ταλάντωση διεγείρεται κοντά ή ακριβώς στη συχνότητα συντονισμού του, με πλάτος 10-100 nm. Το μεγαλύτερο μέρος της ταλάντωσης πραγματοποιείται στην περιοχή όπου η δύναμη είναι απωστική και η ακίδα διακοπτόμενα αγγίζει το δείγμα. Είναι κατάλληλο για μαλακά δείγματα. [5.3], [5.1].

### **5.2.4 Διορθώσεις εικόνας A.F.M**

Οι εικόνες που παίρνουμε από το AFM, λόγω της κατασκευής του, εμφανίζουν κάποιες ατέλειες-παραμορφώσεις. Για να είναι εφικτή η διόρθωση αυτών των παραμορφώσεων, το AFM συνοδεύεται από κατάλληλο λογισμικό που τις αφαιρεί με κατάλληλη επεξεργασία. Οι βασικότερες διορθώσεις που γίνονται είναι: αφαίρεση μίας σταθερής κλίσης που εμφανίζεται σε εικόνες επιφανειακής

τοπογραφίας, απαλοιφή παραμορφώσεων που οφείλονται σε ατέλειες του σαρωτή, απαλοιφή παραμορφώσεων που οφείλονται στην ακίδα του ανιχνευτή. [5.3]

### **5.2.5 Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα AFM**

Ένα βασικό πλεονέκτημα που παρέχει το AFM είναι η δυνατότητα για τρισδιάστατη απεικόνιση του προφίλ μίας επιφάνειας. Αυτό γίνεται μέσω προγράμματος. Το AFM δίνει πρακτικά δι-διάστατες εικόνες από τις οποίες με χρήση κατάλληλου προγράμματος έχουμε την τρισδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας. Ακόμα, τα δείγματα που επεξεργάζονται δεν απαιτούν ιδιαίτερη επεξεργασία, όπως μεταλλική επένδυση, η οποία θα μπορούσε ακόμα και να καταστρέψει το δείγμα. Επίσης, το AFM δεν χρειάζεται συνθήκες υψηλού κενού για να λειτουργήσει, αφού μπορεί να αποδώσει πολύ καλά σε ατμοσφαιρικό αέρα. Τέλος, ένα ακόμα βασικό πλεονέκτημα του AFM είναι ότι μπορεί να συνδυαστεί με μία ποικιλία από άλλες τεχνικές οπτικής μικροσκοπίας επεκτείνοντας περαιτέρω τη δυνατότητα εφαρμογής του. Το βασικότερο πλεονέκτημα του AFM παραμένει πάντα η πολύ υψηλή ανάλυση που μπορεί να πετύχει.

Ένα μειονέκτημα του AFM είναι το μικρό μέγεθος σάρωσης εικόνας που μπορεί να πετύχει, με μέγιστο ύψος της τάξης των 10-20  $\mu\text{m}$  και μέγιστη περιοχή σάρωσης περίπου 150 x 150  $\mu\text{m}$ . Επίσης, ένα άλλο μειονέκτημα είναι η πολύ μικρή ταχύτητα σάρωσής του. [5.1]

### **5.3 Φασματοφωτόμετρο (spectrophotometer)**

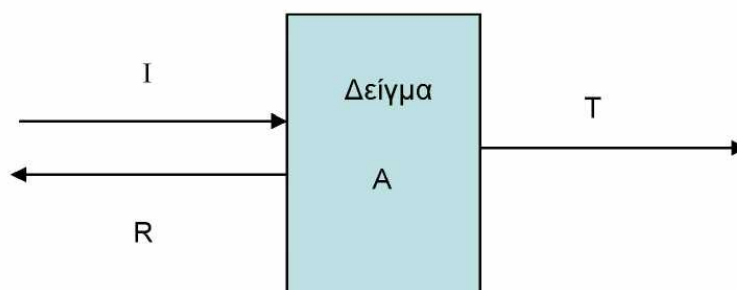
Η φασματοφωτομετρία **υπεριώδους - ορατού φωτός** στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας **(100-800nm)** από τα μόρια του υλικού. Στην πράξη οι μετρήσεις περιορίζονται στην περιοχή **400-800nm (ορατό)** και **190-400nm (εγγύς υπεριώδες)**, αφού στην περιοχή **100-190nm (άπω υπεριώδες)** απορροφάει ο αέρας και οι μετρήσεις θα έπρεπε να γίνουν υπό κενό.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS το μετρούμενο μέγεθος είναι η **διαπερατότητα  $T$  (Transmittance)**, η οποία ορίζεται από τη σχέση [5.5]:

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (5.2)$$

Όπου  $I_o$ : η αρχική ένταση της ακτινοβολίας και  $I$ : η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα.

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της ανακλαστικότητας των δειγμάτων φαίνεται στην εικόνα (5.4) [5.6].



**Εικόνα (5.4):** Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου, όπου διακρίνεται η πρόσπτωση της δέσμης ( $I$ ), η ανάκλαση ( $R$ ), η απορρόφηση ( $A$ ) και η διαπερατότητα ( $T$ ) [5.6].

Η συσχέτιση μεταξύ **απορροφητικότητας  $A$**  (Absorbance) και **διαπερατότητας** δίνεται από τη σχέση:

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_o}\right) \quad (5.3)$$

Το οπτικό σύστημα του φασματοφωτομέτρου αποτελείται από τρία κυρίως μέρη:

- α) Το σύστημα επιλογής του μήκους κύματος της ακτινοβολίας
- β) Τον χώρο τοποθέτησης του δείγματος
- γ) Το σύστημα ανίχνευσης

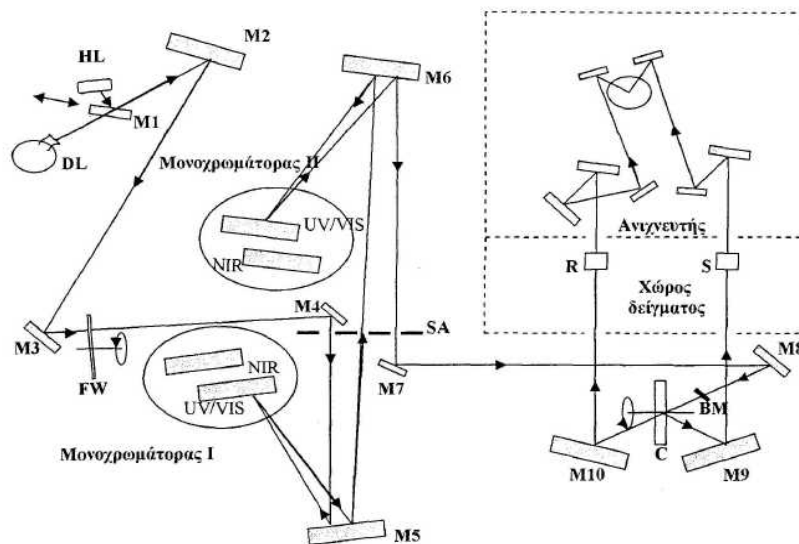
Με την εγκατάσταση ενός ειδικού εξαρτήματος (specular reflectance accessory) στο χώρο του δείγματος, είναι δυνατόν να μετρηθεί η ανακλαστικότητα ( $R$ ) της επιφάνειας του υμενίου [5.6].

Η σχηματική αναπαράσταση του οπτικού συστήματος φαίνεται στην εικόνα (5.5). Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται μία λάμπα δευτερίου (DL) και μία αλογόνου (HL), ώστε να είναι δυνατό να καλυφθεί όλο το φάσμα των

μηκών κύματος, από το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το ορατό (VIS), έως το υπεριώδες (UV).

Για τη λειτουργία του οργάνου στο εγγύς υπέρυθρο και στο ορατό φάσμα, ο καθρέπτης M1 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα αλογόνου στον καθρέπτη M2, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει τη διέλευση της ακτινοβολίας από τη λάμπα δευτερίου. Για λειτουργία στο υπεριώδες, ο καθρέπτης M1 μετατοπίζεται κατάλληλα και ο M2 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα δευτερίου [5.5].

Οι δύο μονοχρωμάτορες της διάταξης αποτελούνται από δύο φράγματα, τα οποία επιλέγονται αυτόματα, με βάση το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.



**Εικόνα (5.5):** Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του φασματοφωτομέτρου Perkin Elmer Lambda 19. Διακρίνονται οι λάμπες αλογόνου (HL) και δευτερίου (DL), οι δύο μονοχρωμάτορες, τα διάφορα κάτοπτρα M, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος S, ο χώρος τοποθέτησης του υποστρώματος R, προκειμένου να γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου και ο ανιχνευτής [5.5]

Πιο αναλυτικά, το κάτοπτρο M1 κινείται έτσι ώστε να επιτρέπει την διέλευση τη ακτινοβολίας της χρησιμοποιούμενης πηγής προς τα υπόλοιπα οπτικά στοιχεία. Τα υπόλοιπα κάτοπτρα οδηγούν διαδοχικά την δέσμη στους δύο μονοχρωμάτορες οι οποίοι αποτελούνται από δύο ανακλαστικά φράγματα περίθλασης, ένα για την περιοχή του ορατού – υπεριώδους και ένα για την περιοχή του κοντινού υπέρυθρου. Η περιστροφική θέση του ανακλαστικού φράγματος του πρώτου μονοχρωμάτορα, ανακλά μια συγκεκριμένη περιοχή του αναλυμένου φάσματος πίσω στο κάτοπτρο



M5, η οποία και οδηγείται στο μονοχρωμάτορα II δια μέσω της σχισμής εξόδου-εισόδου. Η περιστροφική θέση του δεύτερου φράγματος είναι συγχρονισμένη με εκείνη του πρώτου. Η τελικά εξερχόμενη δέσμη από την σχισμή εξόδου οδηγείται μέσω των M7 και M8 σε ένα περιστρεφόμενο διάφραγμα του οποίου το ένα τρίτο είναι ένα κάτοπτρο, το δεύτερο ένα άνοιγμα εξόδου, και το τρίτο μέρος είναι καλυμμένο. Η περιοχή του κατόπτρου στέλνει ένα κομμάτι της δέσμης στον M9 η οποία προσπίπτει στη συνέχεια στο δείγμα, ενώ η περιοχή του ανοίγματος οδηγεί κομμάτι της δέσμης, η οποία αποτελεί πλέον την δέσμη αναφοράς, στον M10 και στη συνέχεια στο σύστημα ανίχνευσης. Η σκοτεινή περιοχή δεν στέλνει σήμα και επιτρέπει στον ανιχνευτή να καθορίσει το μηδέν της μέτρησης. Οι δέσμες αναφοράς και δείγματος μέσω ανακλάσεων στα οπτικά του συστήματος ανίχνευσης, οδηγούνται σε φωτοπολλαπλασιαστή για την περιοχή UV-VIS ή σε κατάλληλο ανιχνευτή για την περιοχή NIR και στη συνέχεια αναλύονται στο λογισμικό του συνδεδεμένου με το σύστημα υπολογιστή.

Τα φράγματα περίθλασης που χρησιμοποιήθηκαν έχουν 1440 χαραγές/mm, το ακριβές εύρος λειτουργίας της συσκευής είναι μεταξύ 175-3200nm και η ανάλυση του οργάνου κυμαίνεται μεταξύ 0.05-5nm στις περιοχές UV-VIS και μεταξύ 0.2-20nm στην περιοχή NIR [ 5.7 ] .

## **5.4 Μέθοδοι υπολογισμού πάχους λεπτών υμενίων**

### **5.4.1 Γενικά για το φως**

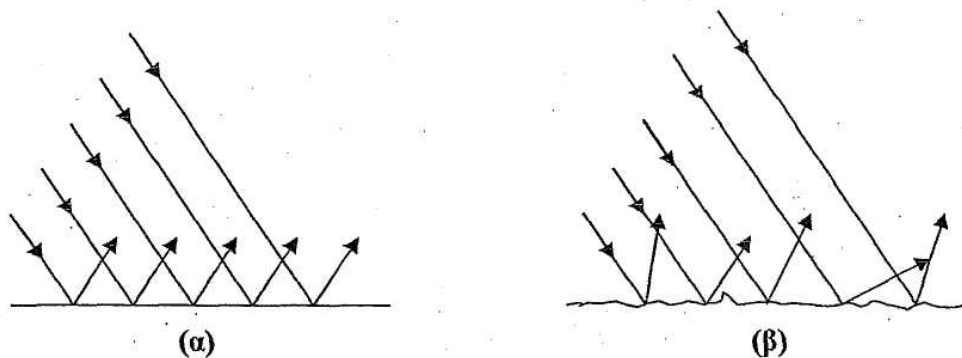
Σήμερα θεωρούμε ότι το φως έχει διττή υπόσταση, δηλαδή ότι μερικές φορές συμπεριφέρεται ως κύμα, ενώ άλλες ως σωματίδιο. Η κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία ερμηνεύει τη διάδοση, τη συμβολή και την περίθλαση του, ενώ η σωματιδιακή θεωρία ερμηνεύει το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, καθώς και άλλα πειραματικά δεδομένα που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη.

#### **5.4.1.1 Ανάκλαση του φωτός**

Όταν μια φωτεινή ακτίνα που διαδίδεται σε ένα μέσο συναντήσει τη διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο αρχικό μέσο διάδοσης με ένα άλλο, τότε ένα μέρος της αρχικής ακτίνας ανακλάται πίσω στο αρχικό μέσο διάδοσης. Στην εικόνα (5.6 α) βλέπουμε να ανακλώνται οι ακτίνες φωτός που προσπίπτουν πάνω σε μια λεία και στιλπνή επιφάνεια, η

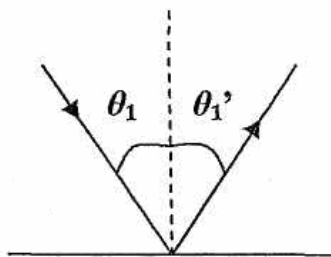
οποία μοιάζει με κάτοπτρο. Οι ανακλώμενες ακτίνες εξακολουθούν να είναι παράλληλες μεταξύ τους. Για το λόγο αυτό η ανάκλαση αυτή ονομάζεται **κατοπτρική ανάκλαση**.

Εάν όμως η επιφάνεια πάνω στην οποία προσπίπτουν οι ακτίνες είναι τραχιά και ανώμαλη, τότε οι ακτίνες ανακλώνται προς διαφορετικές κατευθύνσεις και διασκορπίζονται στο γύρω χώρο (εικόνα (5.6β)). Η ανάκλαση αυτή, κατά την οποία οι ακτίνες κατευθύνονται ακανόνιστα προς όλες τις κατευθύνσεις, ονομάζεται **διάχυση**. Μια επιφάνεια θα παίζει το ρόλο του κατόπτρου μόνο όταν οι ατέλειες της είναι μικρές σε σύγκριση με το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός [5.7].



**Εικόνα (5.6):** Σχηματική παράσταση (α) κατοπτρικής ανάκλασης, όπου όλες οι ανακλώμενες ακτίνες είναι παράλληλες και (β) της διάχυτης ανάκλασης (διάχυσης), όπου οι ανακλώμενες ακτίνες κατευθύνονται σε τυχαίες διευθύνσεις.

Έστω ότι μία φωτεινή ακτίνα διαδίδεται στον αέρα και προσπίπτει υπό γωνία πάνω σε μια λεία επιφάνεια, όπως στην εικόνα (5.7). Η προσπίπτουσα και η ανακλώμενη ακτίνα σχηματίζουν γωνίες  $\theta_1$  και  $\theta_1'$ , αντίστοιχα, με την κάθετο προς την ανακλώσα επιφάνεια στο σημείο ανάκλασης. Γνωρίζουμε από πειράματα ότι η γωνία ανάκλασης ισούται με τη γωνία πρόσπτωσης, δηλαδή  $\theta_1 = \theta_1'$  [5.7].



**Εικόνα (5.7):** Σύμφωνα με το νόμο της ανάκλασης,  $\theta_1 = \theta_1'$ .

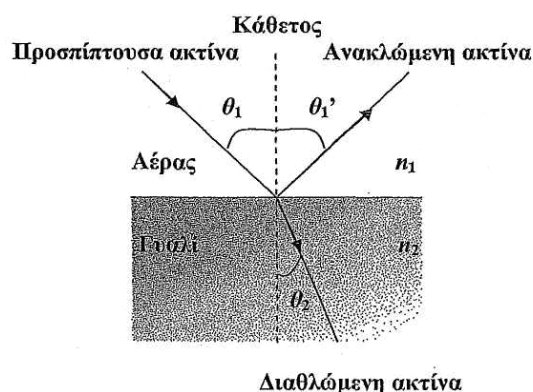
#### 5.4.1.2 Διάθλαση του φωτός

Όταν μια ακτίνα φωτός που διαδίδεται σε ένα μέσον συναντήσει τη διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο μέσο αυτό με ένα άλλο διαφανές μέσο, ένα μέρος της αρχικής ακτίνας ανακλάται, αλλά ένα μέρος της διαθλάται μέσα στο δεύτερο μέσο. Η προσπίπτουσα, η ανακλώμενη και η διαθλώμενη ακτίνα κείνται όλες στο ίδιο επίπεδο.

Η διαθλώμενη ακτίνα δε συνεχίζει την πορεία της προσπίπτουσας ακτίνας, αλλά σχηματίζει γωνία  $\theta_2$  με την κάθετο στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο μέσων. Η γωνία  $\theta_2$  λέγεται γωνία διάθλασης (εικόνα (5.8)) και εξαρτάται από τις οπτικές ιδιότητες των δύο μέσων και από τη γωνία πρόσπτωσης ( $\theta_1$ ) της αρχικής ακτίνας, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1} = \frac{v_2}{v_1} = \text{σταθερά} \quad (5.4)$$

όπου  $v_1$  είναι το μέτρο της ταχύτητας του φωτός μέσα στο μέσο 1 και  $v_2$  στο μέσο 2 [5.7].



**Εικόνα (5.8):** Ακτίνα προσπίπτει πλάγια στο επίπεδο που χωρίζει τον αέρα από το γυαλί. Η διαθλώμενη (στο γυαλί) ακτίνα πλησιάζει την κάθετο διότι  $n_2 > n_1$  και  $v_2 < v_1$ .

Η Εξ. (5.4) ονομάζεται νόμος του Snell, προς τιμήν του Willebrord Snell, ο οποίος πρώτος την διατύπωσε.

Από πειράματα γνωρίζουμε ότι η διαδρομή μιας φωτεινής ακτίνας, η οποία προσπίπτει σε μια διαχωριστική επιφάνεια και διαθλάται είναι αντιστρέψιμη.

Όταν το φως μεταβαίνει από ένα μέσο στο οποίο η ταχύτητα του φωτός είναι μεγαλύτερη, σε ένα μέσο στο οποίο η ταχύτητα του φωτός είναι μικρότερη, τότε η γωνία διάθλασης  $\theta_2$  είναι μικρότερη από τη γωνία πρόσπτωσης  $\theta_1$ . Εάν όμως η ταχύτητα του φωτός στο δεύτερο μέσο είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα στο πρώτο, τότε απομακρύνεται από την κάθετο, διότι η γωνία διάθλασης  $\theta_2$  είναι μεγαλύτερη από τη γωνία πρόσπτωσης  $\theta_1$ .

Ο λόγος για τον οποίο το φως διαθλάται καθώς διέρχεται από ένα μέσο σε ένα άλλο είναι ότι η ταχύτητα του είναι διαφορετική στα δύο μέσα. Γνωρίζουμε ότι το μέτρο της ταχύτητας του φωτός έχει τη μέγιστη τιμή του όταν το φως διαδίδεται στο κενό. Για διευκόλυνση μας ορίζουμε ένα συντελεστή, το **δείκτη διάθλασης,  $n$** , ενός μέσου μέσω της σχέσης:

$$n = \frac{c}{v} \quad (5.5)$$

όπου  $c$  είναι το μέτρο της ταχύτητας του φωτός στο κενό και  $v$  το μέτρο της ταχύτητας του φωτός στο μέσο.

Από τον ορισμό βλέπουμε ότι ο δείκτης διάθλασης του μέσου είναι ένας καθαρός αριθμός και πάντοτε μεγαλύτερος από τη μονάδα, αφού η  $v$  είναι πάντοτε μικρότερη από τη  $c$ . Είναι προφανές ότι στο κενό  $n=1$ .

Καθώς το φως διαδίδεται από ένα υλικό σε άλλο, η συχνότητα του δε μεταβάλλεται. Επειδή όμως η σχέση  $v = f \lambda$ , πρέπει να ισχύει και στα δύο μέσα, έπεται ότι:

$$v_1 = f \lambda_1 \quad v_2 = f \lambda_2$$

Εάν διαιρέσουμε τις δύο τελευταίες εξισώσεις και χρησιμοποιήσουμε τον ορισμό του δείκτη διάθλασης, βρίσκουμε:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{c/n_1}{c/n_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

που μας δίνει

$$\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 \quad (5.6)$$

Εάν το μέσο 1 είναι το κενό ή -ισοδύναμα- για τις πιο πολλές πρακτικές εφαρμογές ο αέρας, τότε  $n_1 = 1$ . Έπεται λοιπόν από την **Εξ. (8.3)** ότι ο δείκτης διάθλασης οποιουδήποτε υλικού ισούται με:

$$n = \frac{\lambda_o}{\lambda_n} \quad (5.7)$$

όπου  $\lambda_o$  είναι το μήκος κύματος του φωτός στο κενό και  $\lambda_n$  είναι το μήκος κύματος του φωτός στο μέσο που έχει δείκτη διάθλασης  $n$ .

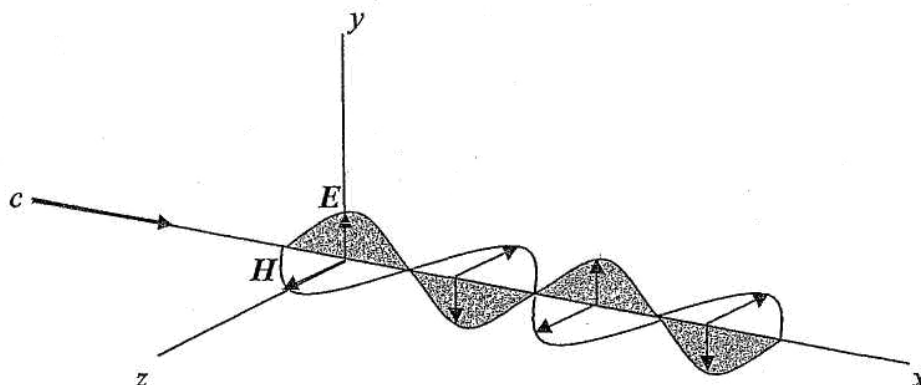
Τώρα μπορούμε να ξαναγράψουμε το **νόμο του Snell** σε διαφορετική μορφή. Θέτουμε την Εξ. (5.6) στην Εξ. (5.4) και βρίσκουμε:

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 \quad (5.8)$$

Αυτή είναι η γενικά γνωστή και πιο διαδεδομένη μορφή του νόμου του Snell [5.7].

#### 5.4.1.3. Πόλωση του φωτός

Μια συνήθης δέσμη φωτός αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό κυμάτων, τα οποία έχουν εκπεμφθεί από τα άτομα ή τα μόρια της φωτεινής πηγής. Το καθένα άτομο παράγει ένα κύμα με τη δική του διεύθυνση  $E$ , η οποία οφείλεται στη διεύθυνση της ατομικής ταλάντωσης (εικόνα(5.8-A)[5.7].

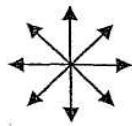


**Εικόνα (5.8-A):** Διάγραμμα ηλεκτρομαγνητικού κύματος κατευθυνόμενου κατά τον άξονα  $x$ . Το διάνυσμα  $E$  του ηλεκτρικού πεδίου ταλαντώνεται στο πεδίο  $xy$ , ενώ το διάνυσμα του μαγνητικού πεδίου  $H$  ταλαντώνεται στο επίπεδο  $xz$ .

Ορίζουμε ότι η διεύθυνση της πόλωσης ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος συμπίπτει με τη διεύθυνση στην οποία ταλαντώνεται το ηλεκτρικό πεδίο  $E$ . Ωστόσο, αφού όλες οι διευθύνσεις ταλάντωσης είναι δυνατές, το προκύπτον ηλεκτρομαγνητικό κύμα είναι υπέρθεση των κυμάτων που εκπέμπουν τα άτομα. Το αποτέλεσμα είναι ένα μη πολωμένο κύμα φωτός, όπως αυτό που περιγράφεται από

την εικόνα (5.8-a). Η διεύθυνση της διάδοσης του κύματος σχήματος είναι κάθετη στο επίπεδο της σελίδας.

Όλες οι δυνατές διευθύνσεις του ηλεκτρικού πεδίου είναι το ίδιο πιθανές, αλλά όλες κείνται στο πεδίο που είναι κάθετο στην κατεύθυνση διάδοσης του κύματος. Σε μια οποιαδήποτε χρονική στιγμή και σε ένα οποιοδήποτε σημείο υπάρχει μόνο ένα συνιστάμενο ηλεκτρικό πεδίο. Λέμε ότι ένα κύμα είναι γραμμικά πολωμένο εάν το διάνυσμα  $E$  ταλαντώνεται στο ίδιο σημείο πάντοτε κατά την ίδια διεύθυνση, όπως στην εικόνα (5.8-b) [5.7].



(α)



(β)

**Εικόνα (5.8-B):** (α) Μη πολωμένη δέσμη φωτός που κατευθύνεται κάθετα προς τη σελίδα. Το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να ταλαντώνεται με την ίδια πιθανότητα προς κάθε κατεύθυνση, (β) Γραμμικά (ή επίπεδα) πολωμένη δέσμη φωτός της οποίας το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται στην κατεύθυνση του βέλους.

## 5.4.2 Υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού πάχους λεπτών υμενίων

### 5.4.2.1 Ανάκλαση και διάθλαση του φωτός στην επιφάνεια ενός διαφανούς μέσου

Για ένα ισότροπο μέσο οι νόμοι του ηλεκτρομαγνητισμού εκφράζονται μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \varepsilon \operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho \quad (5.9)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = \mu \operatorname{div} \mathbf{H} = 0 \quad (5.10)$$

$$\operatorname{curl} \mathbf{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (5.11)$$

$$\operatorname{curl} \mathbf{H} = \frac{4\pi\sigma\mathbf{E}}{c} + \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (5.12)$$

όπου τα σύμβολα χρησιμοποιούνται με τη συνηθισμένη τους σημασία. Για ένα μέσο στο οποίο δεν υπάρχει φορτίο στο χώρο, οι παραπάνω σχέσεις οδηγούν απευθείας στις εξισώσεις του Maxwell, οι οποίες περιγράφουν τη διάδοση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων μέσα σε αυτό το μέσο.

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \nabla^2 \mathbf{E} \quad (5.13)$$

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \nabla^2 \mathbf{H} \quad (5.14)$$

Για διάδοση του φωτός σε ένα μη αγώγιμο μέσο ( $\sigma = 0$ ), καταλήγουμε στις παρακάτω σχέσεις:

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \nabla^2 \mathbf{E} \quad (5.15)$$

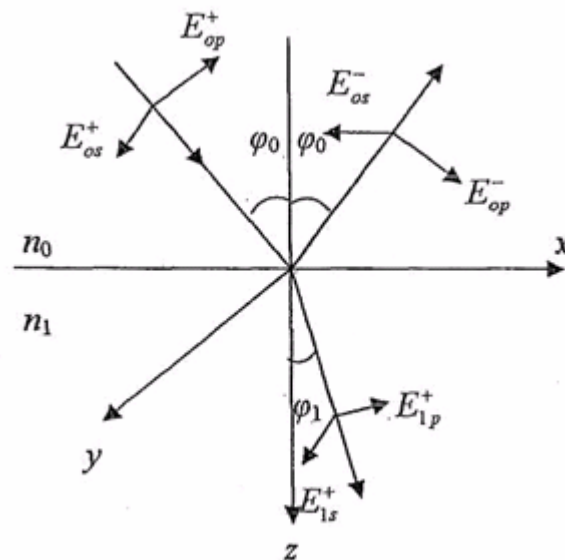
$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = \nabla^2 \mathbf{H} \quad (5.16)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις φαίνεται ότι τα κύματα μεταδίδονται με ταχύτητα  $c\sqrt{(\mu\varepsilon)}$ . Καθώς στις οπτικές συχνότητες η τιμή του  $\mu$  για όλα τα υλικά είναι ελάχιστα διαφορετική από τη μονάδα, η ταχύτητα διάδοσης είναι  $c/\sqrt{\varepsilon}$ , όπου  $\varepsilon$  είναι

η διηλεκτρική σταθερά στη συχνότητα του φωτεινού κύματος. Από τον ορισμό του δείκτη διάθλασης, προκύπτει η σχέση  $n = \sqrt{\varepsilon}$  [5.8].

Το πρόβλημα καθορισμού της ανάκλασης και διάθλασης του φωτός σε μία επιφάνεια που χωρίζει δύο μέσα, αντιμετωπίζεται με εφαρμογή των οριακών συνθηκών στις λύσεις των εξισώσεων του Maxwell.

Θεωρούμε ένα επίπεδο κύμα, το οποίο προσπίπτει στην επιφάνεια  $z=0$ . Το επίπεδο πρόσπτωσης είναι το  $xOz$ , η γωνία πρόσπτωσης είναι  $\phi_0$  και η γωνία ανάκλασης  $\phi_1$ . Το σύστημα των συντεταγμένων φαίνεται στην εικόνα (5.9). Τα μέτρα των ηλεκτρικών διανυσμάτων του κύματος που πλησιάζει την επιφάνεια συμβολίζονται ως  $E_{op}^+$  και  $E_{os}^+$  για τις δύο συνιστώσες. Για το ανακλώμενο κύμα χρησιμοποιείται ο συμβολισμός  $E_{op}^-$ ,  $E_{os}^-$ , ενώ για το διαθλώμενο κύμα ο συμβολισμός  $E_{1p}^+$  και  $E_{1s}^+$ .



**Εικόνα (5.9):** Το σύστημα συντεταγμένων κατά την πρόσπτωση ενός επίπεδου κύματος στο επίπεδο  $xOz$  για  $z=0$ .

Οι παράγοντες φάσης για το προσπίπτον, το ανακλώμενο και το διαθλώμενο κύμα είναι αντίστοιχα της μορφής:

$$\exp i \left( \omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \phi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos \phi_0}{\lambda} \right) \text{ (προσπίπτον κύμα)}$$

$$\exp i \left( \omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \phi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos \phi_0}{\lambda} \right) \text{ (ανακλώμενο κύμα)}$$



$$\exp i \left( \omega t - \frac{2\pi n_l x \sin \phi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos \phi_0}{\lambda} \right) \text{ (διαθλώμενο κύμα)}$$

Στο σημείο  $z = 0$ , ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις για τις συνιστώσες των ηλεκτρικών και μαγνητικών διανυσμάτων στις διευθύνσεις  $x$  και  $y$ :

$$\left. \begin{aligned} E_{0x} &= (E_{0p}^+ + E_{0p}^-) \cos \phi_0 \\ E_{0y} &= E_{0s}^+ + E_{0s}^- \\ H_{0x} &= n_0 (-E_{0s}^+ + E_{0s}^-) \cos \phi_0 \\ H_{0y} &= n_0 (E_{0p}^+ + E_{0p}^-) \end{aligned} \right\} \quad (5.17)$$

$$\left. \begin{aligned} E_{lx} &= E_{lp}^+ \cos \phi_l \\ E_{ly} &= E_{ls}^+ \\ H_{lx} &= -n_l E_{ls}^+ \cos \phi_l \\ H_{ly} &= n_l E_{lp}^+ \end{aligned} \right\} \quad (5.18)$$

Με εφαρμογή των οριακών συνθηκών, προκύπτουν εξισώσεις, οι οποίες συνδέουν τα μέτρα των διαθλώμενων και ανακλώμενων διανυσμάτων με εκείνα των προσπιπόντων διανυσμάτων.

$$\frac{E_{0p}^-}{E_{0p}^+} = \frac{n_0 \cos \phi_l - n_l \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_l + n_l \cos \phi_0} = r_{lp} \quad (5.19)$$

$$\frac{E_{lp}^+}{E_{0p}^+} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_l + n_l \cos \phi_0} = t_{lp} \quad (5.20)$$

$$\frac{E_{0s}^-}{E_{0s}^+} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_l \cos \phi_l}{n_0 \cos \phi_0 + n_l \cos \phi_l} = r_{ls} \quad (5.21)$$

$$\frac{E_{ls}^+}{E_{0s}^+} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_l \cos \phi_l} = t_{ls} \quad (5.22)$$

Τα  $r_{lp}$  και  $r_{ls}$  ονομάζονται συντελεστές ανάκλασης Fresnel, ενώ τα  $t_{lp}$  και  $t_{ls}$ , ονομάζονται συντελεστές διάθλασης Fresnel.

**Η ανακλαστικότητα** (η οποία ορίζεται ως ο λόγος της ανακλώμενης προς την προσπίπτουσα ενέργεια) για κάθε συνιστώσα  $p$  και  $s$  δίνεται από τις σχέσεις:

$$\left. \begin{aligned} R_p &= \frac{(E_{0p}^-)^2}{(E_{0p}^+)^2} = r_{lp}^2 \\ R_s &= \frac{(E_{0s}^-)^2}{(E_{0s}^+)^2} = r_{ls}^2 \end{aligned} \right\} \quad (5.23)$$

**Η διαπερατότητα** δίνεται αντίστοιχα από τις εξισώσεις:

$$\left. \begin{aligned} T_p &= \frac{n_l (E_{lp}^+)^2}{n_o (E_{0p}^+)^2} = \frac{n_l}{n_o} t_{lp}^2 \\ T_s &= \frac{n_l (E_{ls}^+)^2}{n_o (E_{0s}^+)^2} = \frac{n_l}{n_o} t_{ls}^2 \end{aligned} \right\} \quad (5.24)$$

Για κάθετη πρόσπτωση σε ένα ισότροπο μέσο, **οι συντελεστές ανάκλασης και διάθλασης**, εκφρασμένοι μέσω των δεικτών διάθλασης, λαμβάνουν τη μορφή:

$$R_p = R_s = \left( \frac{n_o - n_l}{n_o + n_l} \right)^2 \quad (5.25)$$

$$T_p = T_s = \frac{4n_o n_l}{(n_o + n_l)^2} \quad (5.26)$$

Με **βάση το νόμο του Snell** οι συντελεστές Fresnel γράφονται ως εξής [5.8]:

$$r_{lp} = \frac{\tan(\phi_l - \phi_o)}{\tan(\phi_l + \phi_o)} \quad (5.27)$$

$$t_{lp} = \frac{2 \sin \phi_l \cos \phi_o}{\sin(\phi_l + \phi_o) \cos(\phi_l - \phi_o)} \quad (5.28)$$

$$r_{ls} = \frac{\sin(\phi_l - \phi_o)}{\sin(\phi_l + \phi_o)} \quad (5.29)$$

$$t_{ls} = \frac{2 \sin \phi_l \cos \phi_0}{\sin(\phi_l + \phi_0)} \quad (5.30)$$

#### 5.4.2.2 Μέθοδος των πινάκων χρησιμοποιώντας τους συντελεστές Fresnel

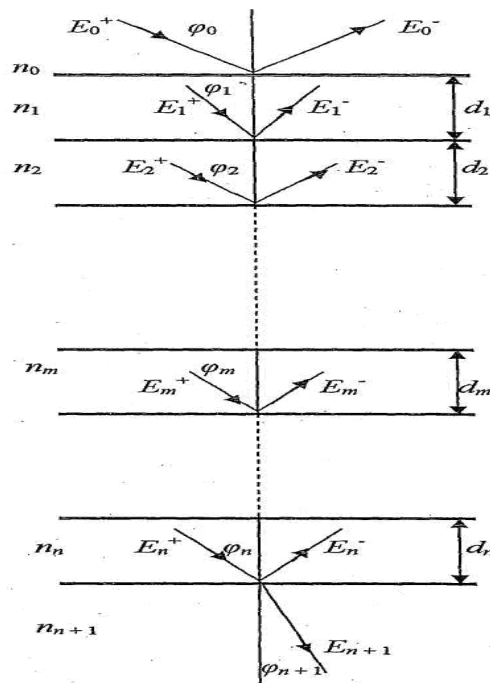
Έστω ότι έχουμε ένα **σύστημα  $n$  υμενίων** (εικ. 5.10). Μπορούμε να εκφράσουμε τις σχέσεις μεταξύ των ηλεκτρικών διανυσμάτων σε διαδοχικά υμένια μέσω των συντελεστών Fresnel.

Για το  $m$  υμένιο μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω σχέσεις για τις  $x$  και  $y$  συνιστώσες των μεγεθών  $E$  και  $H$  [5.8]:

$$\left. \begin{aligned} E_{mx} &= (E_{mp}^+ e^{-i\kappa_m z} + E_{mp}^- e^{+i\kappa_m z}) \cos \phi_m \\ E_{my} &= E_{ms}^+ e^{-i\kappa_m z} + E_{ms}^- e^{+i\kappa_m z} \\ H_{mx} &= (-E_{ms}^+ e^{-i\kappa_m z} + E_{ms}^- e^{+i\kappa_m z}) n_m \cos \phi_m \\ H_{my} &= (E_{mp}^+ e^{-i\kappa_m z} - E_{mp}^- e^{+i\kappa_m z}) n_m \end{aligned} \right\} \quad (5.31)$$

Όπου

$$\kappa_m = \frac{2\pi n_m \cos \phi_m}{\lambda}$$



Εικόνα (5.10): Σύστημα  $n$  υμενίων

Όταν ένα επίπεδο κύμα προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υμενίου, τα μέτρα των ηλεκτρικών διανυσμάτων του, συμβολίζονται ως :  $E_0^+, E_1^+, \dots, E_m^+, \dots, E_n^+$ , ενώ για το ανακλώμενο κύμα είναι αντίστοιχα:  $E_0^-, E_1^-, E_2^-, \dots, E_m^-, \dots, E_n^-$ . Η διάταξη παρουσιάστηκε στην παραπάνω εικόνα..

Ορίζοντας το μέγεθος  $C_m = \sum_{i=1}^{m-1} d_i$  και χρησιμοποιώντας τους συντελεστές Fresnel,

μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω σχέσεις για τη m επιφάνεια:

$$E_{m-1}^+ e^{-i\kappa_{m-1}c_m} = (E_m^+ e^{-i\kappa_m c_m} + r_m E_m^- e^{+i\kappa_m c_m}) / t_m \quad (5.32)$$

$$E_{m-1}^- e^{+i\kappa_{m-1}c_m} = (r_m E_m^+ e^{-i\kappa_m c_m} + E_m^- e^{+i\kappa_m c_m}) / t_m \quad (5.33)$$

Ορίζοντας  $\delta_m = \kappa_m c_m$  και γράφοντας τις παρακάτω σχέσεις σε μορφή πίνακα, καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\begin{pmatrix} E_{m-1}^+ \\ E_{m-1}^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_m} \begin{pmatrix} e^{i\delta_{m-1}} & r_m e^{i\delta_{m-1}} \\ r_m e^{i\delta_{m-1}} & e^{i\delta_{m-1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

Για ένα σύστημα n υμενίων (εικόνα 5.10) χρειάζεται να είναι γνωστή η σχέση μεταξύ των  $E_{n+1}^+$  και  $E_0^+$ , προκειμένου να μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάθλασης. Επιπλέον, για τον υπολογισμό του συντελεστή ανάκλασης απαιτείται η σχέση μεταξύ των  $E_0^-$  και  $E_0^+$ . Από την Εξ. (5.34) προκύπτει:

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \frac{(C_1)(C_2) \dots (C_{n+1})}{t_1 t_2 \dots t_{n+1}} \begin{pmatrix} E_{n+1}^+ \\ E_{n+1}^- \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

$$(C_m) = \begin{pmatrix} e^{i\delta_{m-1}} & r_m e^{i\delta_{m-1}} \\ r_m e^{-i\delta_{m-1}} & e^{-i\delta_{m-1}} \end{pmatrix} \quad (5.36)$$

Καθώς δεν υπάρχει κύμα στο μέσο (n+1) το οποίο να ταξιδεύει προς την αρνητική κατεύθυνση  $E_{n+1}^- = 0$ . Αν γράψουμε το γινόμενο των πινάκων με την μορφή:

$$(C_1)(C_2) \dots (C_{n+1}) = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (5.37)$$

Από την Εξ. (5.35) προκύπτει:

$$R = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{c}{a} \quad T = \frac{E_{n+1}^+}{E_0^+} = \frac{t_1 t_2 \dots t_{n+1}}{a} \quad (5.38)$$

Για την περίπτωση που έχουμε ένα μόνο υμένιο προκύπτει:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & r_l \\ r_l & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\delta_l} & r_2 e^{i\delta_l} \\ r_2 e^{-i\delta_l} & e^{-i\delta_l} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\delta_l} + r_l r_2 e^{-i\delta_l} & r_2 e^{i\delta_l} + r_l e^{-i\delta_l} \\ r_l r_2 e^{i\delta_l} + r_2 e^{-i\delta_l} & r_l r_2 e^{-i\delta_l} + e^{-i\delta_l} \end{pmatrix} \quad (5.39)$$

οπότε από την Εξ. (5.38) οδηγούμαστε τελικά στις σχέσεις: [5.8]

$$R = \frac{r_l e^{i\delta_l} + r_2 e^{-i\delta_l}}{e^{i\delta_l} + r_l r_2 e^{-i\delta_l}} \quad (5.40)$$

$$T = \frac{t_1 t_2}{e^{i\delta_l} + r_l r_2 e^{-i\delta_l}} \quad (5.41)$$

#### 5.4.2.3 Εφαρμογή της μεθόδου των πινάκων για τον υπολογισμό της ανακλαστικότητας και της διαπερατότητας

Καταρχήν θα θεωρήσουμε ότι έχουμε κάθετη πρόσπτωση στην επιφάνεια. Στη συνέχεια θα συμβολίσουμε τα στοιχεία των πινάκων με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι δυνατό να προκύψουν εύκολα υπολογιζόμενες σχέσεις για οποιοδήποτε αριθμό υμενίων. Για τους συντελεστές στην  $m$  διεπιφάνεια γράφουμε  $r_m = g_m + ih_m$  και  $t_m = 1 + g_m + ih_m$ . Αν απορροφούν, τόσο το  $(m-1)$  όσο και το  $m$  μέσο, με  $n_{m-1} = n_{m-1} - ik_l$  και  $n_m = n_m - ik_m$ , τότε για την περίπτωση της κάθετης πρόσπτωσης έχουμε [5.8]:

$$g_m = \frac{n_{m-1}^2 + k_{m-1}^2 - n_m^2 - k_m^2}{(n_{m-1} + n_m)^2 + (k_{m-1} + k_m)^2}$$

$$h_m = \frac{2(n_{m-1} + k_m - n_m - k_{m-1})}{(n_{m-1} + n_m)^2 + (k_{m-1} + k_m)^2} \quad (5.42)$$

Αν το πάχος του  $(m-1)$  υμενίου είναι  $d_{m-1}$ , τότε ο όρος της φάσης στον  $m$  πίνακα γράφεται:

$$\exp i\delta_{m-1} = \exp \frac{i2\pi}{\gamma} (n_{m-1} - ik_{m-1}) d_{m-1} = \exp a_{m-1} \exp i\gamma_{m-1} \quad (5.43)$$

Όπου:

$$a_{m-1} = \frac{2\pi}{\lambda} k_{m-1} d_{m-1} \text{ και } \gamma_{m-1} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} d_{m-1}$$

Όλα τα στοιχεία των πινάκων είναι μιγαδικοί αριθμοί. Ο  $m$  πίνακας γράφεται:

$$(C_m) = \begin{pmatrix} p_m + iq_m & r_m + is_m \\ t_m + iu_m & v_m + iw_m \end{pmatrix}$$

Τα στοιχεία του πίνακα υπολογίζονται από τις Εξ. (5.36), (5.42) και (5.43) [5.8].

$$(C_m) = \begin{pmatrix} e^{i\delta_{m-1}} & r_m e^{i\delta_{m-1}} \\ r_m e^{-i\delta_{m-1}} & e^{-i\delta_{m-1}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_m + iq_m & r_m + is_m \\ t_m + iu_m & v_m + iw_m \end{pmatrix}$$

$$p_m = e^{\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1}$$

$$q_m = e^{\alpha_{m-1}} \sin \gamma_{m-1}$$

$$r_m = e^{\alpha_{m-1}} (g_m \cos \gamma_{m-1} - h_m \sin \gamma_{m-1})$$

$$s_m = e^{\alpha_{m-1}} (h_m \cos \gamma_{m-1} + g_m \sin \gamma_{m-1})$$

$$t_m = e^{-\alpha_{m-1}} (g_m \cos \gamma_{m-1} + h_m \sin \gamma_{m-1})$$

$$u_m = e^{-\alpha_{m-1}} (h_m \cos \gamma_{m-1} - g_m \sin \gamma_{m-1})$$

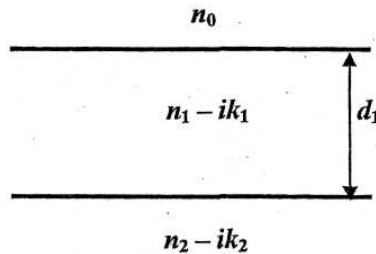
$$v_m = e^{-\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1}$$

$$w_m = -e^{-\alpha_{m-1}} \sin \gamma_{m-1}$$

♦ **Περίπτωση υμενίου που απορροφά πάνω σε υπόστρωμα που απορροφά**

Στην περίπτωση αυτή γίνονται ορισμένες απλοποιήσεις καθώς ο πρώτος πίνακας είναι

$$\begin{pmatrix} 1 & g_l + ih_l \\ g_l + ih_l & 1 \end{pmatrix}, \text{ απλούστερης μορφής από το γενικό όρο [5.8].}$$



**Εικόνα (5.11):** Υμένιο που απορροφά πάνω σε υπόστρωμα που απορροφά.

Όπου:  $\mathbf{n}_0$ : ο δείκτης διάθλασης του περιβάλλοντος χώρου (συνήθως αέρας)

$\mathbf{n}_1 = n_1 - ik_1$ : ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης του υμενίου

$\mathbf{n}_2 = n_2 - ik_2$ : ο μιγαδικός δείκτης του υποστρώματος

Οι μιγαδικοί δείκτες διάθλασης  $\mathbf{n}_1$  και  $\mathbf{n}_2$  που εμφανίζονται στις παρακάτω σχέσεις, είναι συναρτήσεις των συντελεστών διάθλασης του υμενίου  $n_1$  και του υποστρώματος  $n_2$ , καθώς και των συντελεστών απορρόφησης  $k_1$  και  $k_2$ , του υμενίου και του υποστρώματος αντίστοιχα.

Για ένα υμένιο με δείκτη διάθλασης  $\mathbf{n}_1 = n_1 - ik_1$  και πάχος  $d_1$ , πάνω σε ένα υπόστρωμα με δείκτη διάθλασης  $\mathbf{n}_2 = n_2 - ik_2$ , η ανακλαστικότητα σε ένα μήκος κύματος  $\lambda$  μπορεί να βρεθεί από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$h_1 = \frac{2n_0 \cdot k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 - k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}$$

$$h_1 = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}$$

$$p_2 = e^{a_1} \cos \gamma_1$$

$$q_2 = e^{a_1} \sin \gamma_1$$

$$t_2 = e^{-a_1} (g_2 \cos \gamma_1 + h_2 \sin \gamma_1)$$

$$u_2 = e^{-a_1} (h_2 \cos \gamma_1 + g_2 \sin \gamma_1)$$

όπου:

$$a_1 = \frac{2\pi k_1 d_1}{\lambda}$$

$$\gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}$$

$$p_{12} = p_2 + g_1 t_2 - h_1 u_2$$

$$q_{12} = q_2 + h_1 t_2 + g_1 u_2$$

$$t_{12} = t_2 + g_1 p_2 - h_1 q_2$$

$$u_{12} = u_2 + h_1 p_2 + g_1 q_2$$

Τότε προκύπτει η σχέση:

$$R_I = \frac{t_{I2}^2 + u_{I2}^2}{p_{I2}^2 + q_{I2}^2} \quad (5.44)$$

Οι εξισώσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την περίπτωση που έχουμε περισσότερα υμένια. Στην περίπτωση που έχουμε ένα μόνο υμένιο, μπορούν να γίνουν επιπρόσθετες απλοποιήσεις και η έκφραση για την ανακλαστικότητα μπορεί να δοθεί στην ακόλουθη μορφή [5.8]:

$$R_I = \frac{(g_I^2 + h_I^2)e^{2a_I} + (g_2^2 + h_2^2)e^{-2a_I} + A \cos 2\gamma_I + B \sin 2\gamma_I}{e^{2a_I} + (g_I^2 + h_I^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2a_I} + C \cos 2\gamma_I + D \sin 2\gamma_I}$$

όπου:

$$\begin{aligned} A &= 2(g_I g_2 + h_I h_2) & B &= 2(g_I h_2 - g_2 h_I) \\ C &= 2(g_I g_2 - h_I h_2) & D &= 2(g_I h_2 + g_2 h_I) \end{aligned}$$

Από τις αναλυτικές εκφράσεις των παραπάνω παραμέτρων, είναι φανερό ότι η παράμετρος του πάχους του υμενίου επηρεάζει μόνο τις παραμέτρους  $a_I$  και  $\gamma_I$ , ενώ οι παράμετροι  $g_I$ ,  $g_2$ ,  $h_I$ ,  $h_2$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  και  $D$  εξαρτώνται μόνο από τις οπτικές σταθερές  $n_I$ ,  $n_2$ ,  $k_I$  και  $k_2$ .

#### ♦ Περίπτωση υμενίου που απορροφά πάνω σε διαφανές υπόστρωμα

Στην περίπτωση που το υπόστρωμα είναι διαφανές,  $k_2=0$  εφόσον δεν απορροφά και οι τιμές των  $g_2$  και  $h_2$  μπορούν να απλοποιηθούν.

Για ένα τέτοιο υμένιο, η διαπερατότητα μπορεί εύκολα να υπολογιστεί. Επιπρόσθετα, ο υπολογισμός της διαπερατότητας επιτρέπει τον έλεγχο της αριθμητικής, καθώς το άθροισμα  $R + T$  δεν μπορεί να υπερβαίνει τη μονάδα. Η διαπερατότητα δίνεται από τη σχέση:

$$T_I = \frac{n_2}{n_0} \frac{[(1 + g_I)^2 + h_I^2][(1 + g_2)^2 + h_2^2]}{e^{2a_I} + (g_I^2 + h_I^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2a_I} + C \cos 2\gamma_I + D \sin 2\gamma_I} \quad (5.45)$$

Η ανακλαστικότητα του φιλμ είναι γενικά διαφορετική στις δύο πλευρές του υμενίου, όταν τα μέσα στα οποία περιέχεται έχουν διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Η διαπερατότητα είναι ίδια και για τις δύο διευθύνσεις διάδοσης του φωτός [5.8].



♦ **Περίπτωση διαφανούς υμενίου πάνω σε διαφανές υπόστρωμα**

Στην περίπτωση αυτή γίνονται σημαντικές απλοποιήσεις. Ισχύουν τα εξής:  $h_1=h_2=0$ ,  $\alpha_1=0$ ,  $A=C=2g_1g_2$  και  $B=D=0$ . Εδώ  $K_1=K_2=0$ , εφόσον το υμένιο και το υπόστρωμα είναι διαφανή. Οι εκφράσεις για τα  $R$  και  $T$  τροποποιούνται ως εξής [5.8]:

$$R_I = \frac{g_1^2 + g_2^2 + 2g_1g_2 \cos 2\gamma_1}{1 + g_1^2g_2^2 + 2g_1g_2 \cos 2\gamma_1} \quad (5.46)$$

$$T_I = \frac{n_2}{n_0} \frac{(1 + g_1)^2 (1 + g_2)^2}{1 + g_1^2g_2^2 + 2g_1g_2 \cos 2\gamma_1} \quad (5.47)$$

**5.4.3 Μέθοδος υπολογισμού πάχους λεπτών υμενίων με την βοήθεια της μεθόδου Manifacier.**

Μία απλή, αλλά αρκετά δημοφιλής μέθοδος προσδιορισμού του πάχους υμενίων που παρουσιάζουν απορρόφηση είναι εκείνη του J.C. Manifacier [5.9]. Οι Manifacier, Gasiot και Fillard πρότειναν μία μέθοδο προσδιορισμού του πάχους των εναποτιθέμενων υμενίων, με βάση τα μήκη κύματος και τους δείκτες διαθλάσεως δύο μεγίστων ή ελαχίστων στα φάσματα ανακλαστικότητας ή διαπερατότητας των υμενίων.

Η σχέση που δίνει το πάχος είναι η ακόλουθη:

$$d_I = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2[n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1]} \quad (5.48)$$

όπου:

- $\lambda_1$  και  $\lambda_2$ : τα μήκη κύματος των δύο ακροτάτων,
- $n(\lambda_1)$ ,  $n(\lambda_2)$ : οι αντίστοιχοι δείκτες διάθλασης και
- $M$ : ο αριθμός των ταλαντώσεων μεταξύ των δύο επιλεγθέντων ακροτάτων.

Για την περίπτωση δύο διαδοχικών ελαχίστων ή μεγίστων, είναι  $M=1$  και η σχέση υπολογισμού του πάχους παίρνει τη μορφή:

$$d_I = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2[n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1]} \quad (5.49)$$

Ο δείκτης διάθλασης  $n(\lambda)$ , υπολογίζεται με την βοήθεια τύπων από την βιβλιογραφία, π.χ. [5.11]:

$$n^2 = 1 + \frac{A \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B^2} \quad (5.50)$$

ή

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{A \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B^2}} \quad (5.51)$$

όπου για υμένιο ZnO – οξειδίου του ψευδαργύρου τα A, B βρέθηκαν να παίρνουν τις εξής τιμές:

✓  $A=1.881$  και

✓  $B=0.0538 \mu\text{m}$ , [5.11].

Η παραπάνω μέθοδος είναι εύχρηστη για υμένια σχετικά μεγάλου πάχους, τα οποία παρουσιάζουν διακυμάνσεις – ακρότατα στα διαγράμματα του φάσματος της διαπερατότητάς τους.

#### **5.4.4 Προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού πάχους πολύ λεπτών υμενίων**

Η προσεγγιστική αυτή μέθοδος, είναι ιδιαιτέρως χρήσιμη για τον υπολογισμό του πάχους πολύ λεπτών υμενίων, τα οποία δεν παρουσιάζουν ακρότατα (στα φάσματα ανακλαστικότητας και διαπερατότητας), προκειμένου να υπολογιστεί το πάχος τους με την μέθοδο του Manifacier. Αυτό ισχύει στην περίπτωση των οξειδίων του ψευδαργύρου, για υμένια με πάχος μικρότερο των 150 nm περίπου.

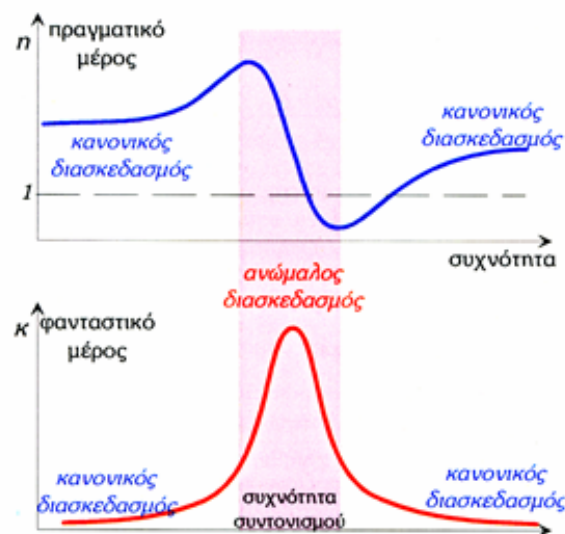
Μια πρώτη προσπάθεια, μπορεί να γίνει προγραμματίζοντας γνωστά προγράμματα, όπως Microsoft Excel, Mathematica ή Matlab. Εκεί εισάγονται οι σχέσεις (5.45)–(5.47), ανάλογα με την περίπτωση του υμενίου και του υποστρώματος που έχουμε κάθε φορά και οι οποίες περιγράφουν την Διαπερατότητα (T%) και την Ανακλαστικότητα (R %) του συστήματος “αέρας – υμένιο–υπόστρωμα” και οι οποίες υπολογίζονται επακριβώς. Η πρώτη ρυθμιζόμενη μεταβλητή που χρησιμοποιείται είναι το πάχος του υμενίου  $d_1$ . Η εξάρτηση των οπτικών σταθερών  $n$  και  $k$  του υμενίου, δίδονται με καλή προσέγγιση από τις σχέσεις (5.51) και (5.52) αντίστοιχα. Η εξάρτηση των οπτικών σταθερών από το μήκος κύματος  $\lambda$ , γίνεται κατανοητή με βάση την εικόνα(5.12), λαμβάνοντας υπ’

όψη την απορρόφηση του ZnO στην περιοχή  $\lambda < 375$  nm. Συνολικά, το συγκεκριμένο μοντέλο περιλαμβάνει 5 μεταβλητές οι οποίες με τεχνικές των ελαχίστων τετραγώνων μπορούν να βρεθούν.

Σε κοινή γραφική παράσταση των θεωρητικών καμπυλών Διαπερατότητας-Μήκους κύματος ή Ανακλαστικότητας-Μήκους κύματος με τις αντίστοιχες πειραματικές, μεταβάλλοντας το πάχος των υμενίων και των υπολοίπων σταθερών, προσεγγίζονται όσο το δυνατόν καλύτερα οι πειραματικές και οι θεωρητικές καμπύλες.

Είναι κατανοητό ότι η εκ των προτέρων γνώση του πάχους των υμενίων βοηθά ιδιαίτερα στη βελτίωση της πειραματικής διαδικασίας, καθότι θα υπάρχει η δυνατότητα να καθορίζονται ακριβέστερα οι συνθήκες της εναπόθεσης για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή.

$$K(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (5.52)$$



**Εικόνα (5.12):** Πραγματικό και φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης  $n(\lambda)$  υλικού γύρω από μία συχνότητα συντονισμού [5.10].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας ασχολείται με την ανάπτυξη λεπτών υμενίων οξειδίου και ψευδαργύρου (ZnO), καθώς και λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου εμπλουτισμένα με Χρυσό (Au:ZnO) που παρήχθησαν στο Εργαστήριο laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (Ε.Ι.Ε./LATA). Τα εν λόγω λεπτά υμένια αποτελούν το διαφανές πρόσθιο n - ηλεκτρόδιο των διατάξεων ηλιακών κυψελών CIGS. Σημειώνεται ότι οι διατάξεις ηλιακών κυψελών CIGS, οι οποίες έχουν παρουσιάσει τις υψηλότερες εργαστηριακές αποδόσεις έως σήμερα (19,2% και η τελευταία δημοσιευμένη 19,9%) χρησιμοποιούν ως πρόσθια επαφή καθαρό ZnO, είτε εμπλουτισμένο με ίνδιο (ZnO:In) ή αλουμίνιο (ZnO: Al) [6.1] –[6.2].

Επιπρόσθετα, σε όλα τα ανωτέρω λεπτά υμένια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις, με κατάλληλες διατάξεις και όργανα μέτρησης του Εργαστηρίου laser καθώς και του Μεταλλογραφικού Εργαστηρίου του Τομέα Τεχνολογίας και Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για τη μελέτη των οπτικών και μορφολογικών ιδιοτήτων αυτών, ενώ έγινε προσδιορισμός – υπολογισμός του πάχους των υμενίων με κατάλληλα υπολογιστικά μοντέλα.

Σε Βιομηχανικά δείγματα ZnO της εταιρείας παραγωγής φωτοβολταϊκών διατάξεων Heliosphera, πραγματοποιήθηκε μικρό-εγχάραξη με χρήση laser.

#### **6.1 Περιγραφή – παρουσίαση της διάταξης PLD και των υποσυστημάτων της**

Στην παράγραφο αυτή γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης και της πειραματικής διαδικασίας για την εναπόθεση των λεπτών υμενίων με την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με laser (PLD).

Στην παρούσα εργασία εναποτέθηκαν υμένια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) σε υπόστρωμα γυαλιού μικροσκοπίου. Εν συνεχεία θέλοντας να βελτιώσουμε τις οπτικές ιδιότητες των υμενίων μας προβήκαμε σε εναποθέσεις με κεραμικούς στόχους ZnO:Al και ZnO:In. Για περαιτέρω διερεύνηση, πραγματοποιήσαμε δύο (2) σειρές εναποθέσεων νανοσωματιδίων χρυσού (Au).

Η πρώτη σειρά εναποθέσεων περιελάμβανε νανοσωματίδια Au πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού μικροσκοπίου, με πέντε (5) διαφορετικά σενάρια συνθηκών εναπόθεσης, ενώ η δεύτερη σειρά είχε να κάνει με εναπόθεση χρυσού (Au) στα ήδη παραχθέντα λεπτά υμένια ZnO, με αποτέλεσμα τη δημιουργία υμενίων Au:ZnO.

Όλες οι εναποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε ιδιοκατασκευασμένο σύστημα PLD, εγκατεστημένο στο Ινστιτούτο Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Τεχνικών και Εφαρμογών laser.

### **6.1.1 Εναπόθεση λεπτών υμενίων με laser**

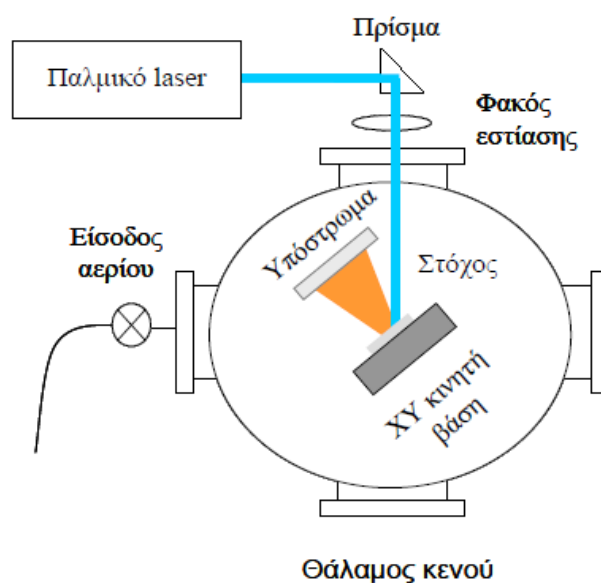
Για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων με την τεχνική της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser, ένας από τους παράγοντες που επηρεάζει την ποιότητα τους είναι και το μήκος κύματος εκπομπής της ακτινοβολίας laser. Είναι γνωστό ότι ο συντελεστής απορρόφησης αυξάνεται όσο η συχνότητα μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος, ενώ αντίστοιχα το βάθος διείσδυσης στο υλικό μειώνεται [6.3]. Γι' αυτό το λόγο η χρήσιμη περιοχή μηκών κύματος εκπομπής laser για τη βέλτιστη ποιότητα των υμενίων ορίζεται μεταξύ 200 - 550nm και τα lasers που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως τύπου excimer ή Nd:YAG.

Στα πειράματα τα οποία περιγράφονται στην εργασία αυτή, χρησιμοποιήθηκε ένα Nd:YAG laser το οποίο εκπέμπει στο υπεριώδες τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και συγκεκριμένα στα 355nm για την ανάπτυξη της πρόσθιας επαφής ZnO. Παρακάτω παρατίθενται τα υποσυστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση των υμενίων, ενώ στη συνέχεια γίνεται εκτενέστερη περιγραφή τους.

- ✓ Γεννήτρια παλμών του laser
- ✓ Nd: YAG laser της Quantel, Υπεριώδους Ακτινοβολίας
- ✓ Διάταξη με φακούς και πρίσματα για την κατεύθυνση της δέσμης του laser στο θάλαμο
- ✓ Θάλαμος εναπόθεσης υψηλού κενού στον οποίο τοποθετούνται ο στόχος και το υπόστρωμα
- ✓ Ενεργόμετρο για την καταγραφή της ενέργειας του laser

- ✓ Σύστημα αντλιών για τη δημιουργία υψηλού κενού (περιστροφικές και αντλίες διαχύσεως) και όργανα ελέγχου της πίεσης του θαλάμου
- ✓ x - y μεταφορέας για την ελεγχόμενη μετακίνηση του στόχου
- ✓ Ο H/Y που ελέγχει τον x - y μεταφορέα μέσω του προγράμματος NEAT
- ✓ Ένα τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος για να θερμαίνεται το υπόστρωμα
- ✓ Ένα θερμοστοιχείο που δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας του υποστρώματος
- ✓ Όργανο μέτρησης της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου
- ✓ Σωλήνας παροχής οξυγόνου
- ✓ Ψηφιακό μανόμετρο για την καταγραφή της πίεσης του παρεχόμενου αερίου

Στην εικόνα 6.1 παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση.



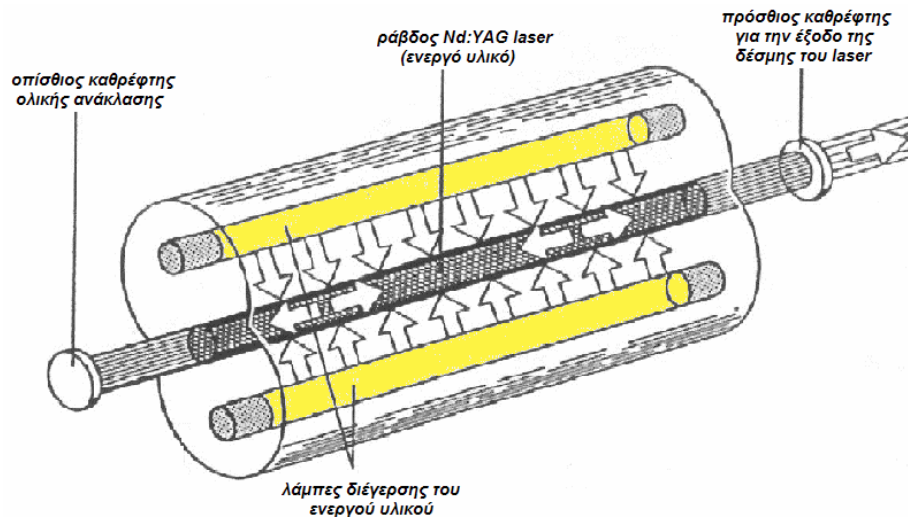
**Εικόνα (6.1):** Πειραματική διάταξη εναπόθεσης υμενίων

#### 6.1.1.1 Nd:YAG laser

Το laser που χρησιμοποιείται για την εγχάραξη των λεπτών υμενίων είναι ένα Nd:YAG laser της εταιρίας Quantel. Είναι laser στερεού ενεργού υλικού που λειτουργεί παλμικά, με παλμούς διάρκειας 10 ns. Το ενεργό μέσο του ταλαντωτή αποτελείται από ένα κρύσταλλο μέσα στον οποίο ιόντα  $\text{Nd}^{3+}$  είναι ενσωματωμένα σε

μία ράβδο (κρυσταλλικής μορφής) υττρίου – αλουμινίου τύπου γρανίτη (Yttrium – Aluminum – Garnet,  $Y_3Al_5O_{12}$ , YAG), σε αναλογία περίπου 1%.

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού Nd:YAG laser βασίζεται σε έναν ηλεκτρικό ταλαντωτή (oscillator). Εκεί λαμβάνει χώρα η διέγερση ενός κρυστάλλου, από φως που παράγεται από ειδικές λυχνίες (flash – lamps), όπως φαίνεται στην εικόνα (6.2).



**Εικόνα (6.2):** Σχηματική παράσταση του εσωτερικού ενός Nd:YAG laser[6.4]

Ακολουθεί η εξαναγκασμένη πορεία των παραγόμενων φωτονίων μέσα από τον κρύσταλλο (ενεργό μέσο) και παράγεται αναστροφή πληθυσμών. Ένας ηλεκτροοπτικός διακόπτης που βρίσκεται στο αντηχείο και αποτελείται από το συνδυασμό ενός πολωτή και ενός αναλυτή εμποδίζει τη δράση του laser μέχρι η αναστροφή πληθυσμών να φτάσει τη μέγιστη τιμή της. Όταν αυτό επιτευχθεί, ένας ηλεκτρικός παλμός (Q-switch), γυρίζει το επίπεδο πόλωσης του αναλυτή και επιτρέπει την δράση laser. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός ισχυρού γιγαντοπαλμού laser με πάρα πολύ μεγάλη ένταση με χρονική διάρκεια περίπου 10 ns.

Το μήκος κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας του laser είναι 1064 nm. Με τη χρήση κρυστάλλων με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, είναι δυνατός ο υποδιπλασιασμός (532 nm) και ο υποτριπλασιασμός (355 nm) του μήκους κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας. Το επιθυμητό μήκος κύματος που εξέρχεται από τη συσκευή επιτυγχάνεται χειροκίνητα, ρυθμίζοντας κατάλληλα τη θέση των κατόπτρων εντός της συσκευής. Για την ανάπτυξη και εγχάραξη των λεπτών υμενίων ZnO,



χρησιμοποιήθηκε το μήκος κύματος 355 nm με συχνότητα laser ρυθμισμένη στα 10Hz.

Για ένα σταθερό μήκος κύματος, μεταβάλλοντας τη γωνιακή θέση των κρυστάλλων αυτών, είναι δυνατή η μεταβολή της ενέργειας του παλμού laser. [6.5]

#### **6.1.1.2 Θάλαμος εναπόθεσης**

Ο θάλαμος εναπόθεσης είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και έχει κυλινδρική γεωμετρία περίπου 70 εκατοστών. Περιμετρικά του θαλάμου βρίσκονται δεκατέσσερα (14) παράθυρα. Ένα από αυτά χρησιμοποιείται για την είσοδο της δέσμης, μπροστά από το οποίο βρίσκεται ένας φακός που εστιάζει την δέσμη επάνω στον στόχο. Ένα άλλο πλησίον του, χρησιμεύει για την παρατήρηση της εναπόθεσης που λαμβάνει χώρα εντός του θαλάμου.

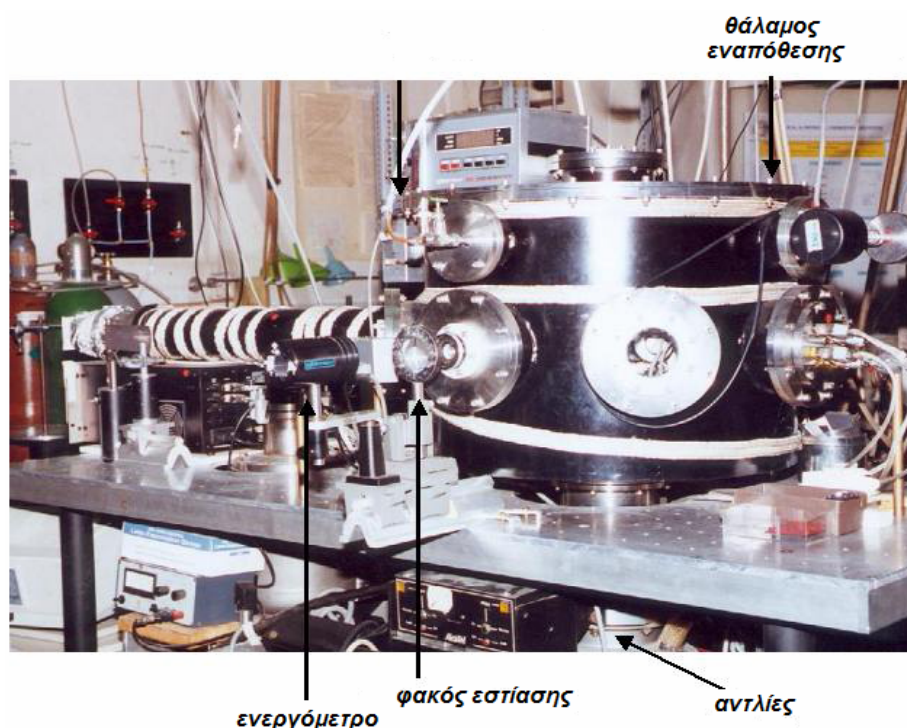
Στην όλη πειραματική διάταξη υπάρχει ένας φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης (TOF), ο οποίος βρίσκεται σε ένα άλλο άνοιγμα του θαλάμου και ο οποίος δεν χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη. Με αυτόν μπορεί να γίνει στοιχειακή ανάλυση των προϊόντων αποδόμησης του στόχου. Μέσω ενός τέταρτου παραθύρου και με τη βοήθεια μιας οπτικής ίνας που καταλήγει σε μονοχρωμάτορα (φασματογράφος) παρέχεται η δυνατότητα *in situ* μελέτης του φάσματος εκπομπής του πλάσματος (φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου με laser (LIPS)). Σε τρία ακόμα παράθυρα είναι τοποθετημένες οι βαλβίδες εισόδου των αερίων ( $O_2$ ,  $N_2$ ) καθώς και τα μετρητικά όργανα της πίεσης (pirani, penning, baratron) που επικρατεί στον θάλαμο.

Η εναπόθεση του λεπτού υμενίου μπορεί να γίνει είτε σε υψηλό κενό, είτε με ροή οξυγόνου (στην περίπτωση της εναπόθεσης οξειδίου κάποιου μετάλλου) σε συγκεκριμένη πίεση, που διατηρείται σταθερή με δυναμικό τρόπο. Η είσοδος του αντιδρώντος αερίου ( $O_2$  καθαρότητας 99,999%) γίνεται μέσω ενός σωλήνα και η μέτρηση της πίεσης εντός του θαλάμου με τη χρήση κατάλληλων αναλογικών οργάνων Pirani και Penning, για πιέσεις  $10^3 - 10^{-3}$  mbar και  $10^{-3} - 10^{-6}$  mbar αντίστοιχα. Για την ακριβή μέτρηση της πίεσης μέσα στο θάλαμο, ιδιαίτερα σημαντικό όταν η εναπόθεση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, χρησιμοποιείται ψηφιακό μανόμετρο, baratron, με ακρίβεια 3 δεκαδικά ψηφία στην κλίμακα των mbar.

Το κενό και η ροή του οξυγόνου ρυθμίζονται από τις αντλίες που βρίσκονται κάτω από το θάλαμο. Επίσης μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης τοποθετείται ο στόχος καθώς και το υπόστρωμα σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους.

Στο θάλαμο εναπόθεσης (εικ. 6.3) υπάρχουν και δύο είσοδοι άντλησης κενού. Το σύστημα κενού περιλαμβάνει δύο (2) περιστροφικές αντλίες, αντλητικής ικανότητας έως  $10^{-2}$  mbar ( $10^{-10}$  Pa) και δύο (2) αντλίες διαχύσεως, αντλητικής ικανότητας  $10^{-6}$  mbar ( $10^{-14}$  Pa). Έτσι, υπάρχει η δυνατότητα η εναπόθεση του λεπτού υμενίου να γίνει σε ελεγχόμενο περιβάλλον, είτε υπό συνθήκες υψηλού κενού είτε, όπως συμβαίνει στην περίπτωση ανάπτυξης λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων, με ροή οξυγόνου σε συγκεκριμένη πίεση που διατηρείται με δυναμικό τρόπο. Η ροή του οξυγόνου ρυθμίζεται από τις αντλίες που βρίσκονται κάτω από το θάλαμο και τη βαλβίδα εισαγωγής του οξυγόνου.

Μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης τοποθετείται ο κατά περίπτωση στόχος, καθώς και το υπόστρωμα. Η απόσταση στόχου – υποστρώματος είναι συγκεκριμένη, περίπου στα 50mm(45mm στο πείραμα μας). Το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο πάνω σε φούρνο, ο οποίος καθορίζει σε κάθε εναπόθεση την επιθυμητή θερμοκρασία του υποστρώματος. Ο φούρνος συνδέεται με τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος, το οποίο ρυθμίζεται κατάλληλα ώστε να παρέχει τη σωστή ισχύ για την θέρμανση του υποστρώματος στην επιθυμητή θερμοκρασία. Ένα θερμοστοιχείο μετράει την θερμοκρασία του φούρνου και η θερμοτάση (μερικά mV) μετριέται με ένα βολτόμετρο. Με τη βοήθεια της καμπύλης βαθμονόμησης του θερμοστοιχείου από τον κατασκευαστή, υπολογίζεται η θερμοκρασία του φούρνου.



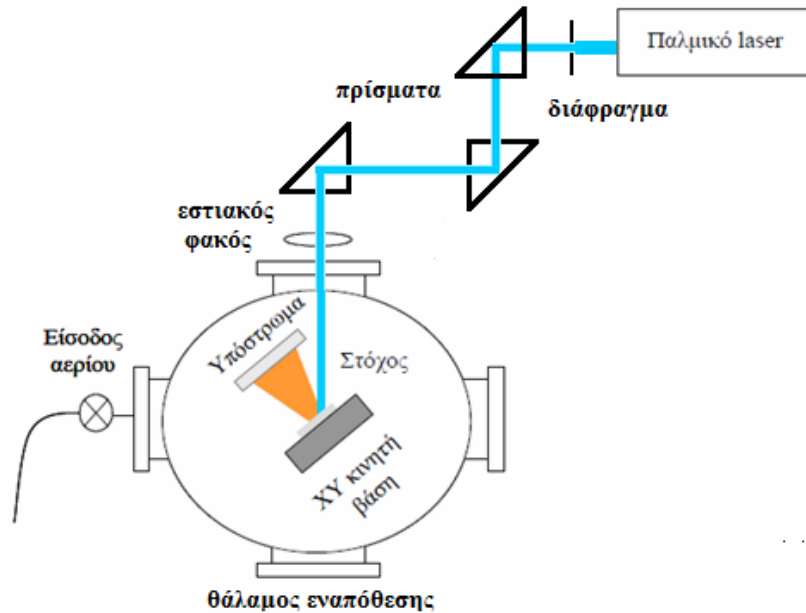
*Εικόνα (6.3): Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης.*

#### **6.1.1.3 Διάταξη οπτικών εξαρτημάτων για την οδήγηση της δέσμης**

Μετά την έξοδο της δέσμης του εκάστοτε χρησιμοποιούμενου laser, μεσολαβεί μια κατάλληλη οπτική διάταξη για την οδήγηση της στο εσωτερικό του θαλάμου και την εστίασή της στην επιφάνεια του στόχου. Η οπτική διάταξη για το Nd: YAG, εκτός από το διάφραγμα εξόδου του laser, περιλαμβάνει τρία (3) πρίσματα που επιτρέπουν τον έλεγχο της πορείας της δέσμης και έναν (1) συγκεντρωτικό φακό εστίασης απόστασης  $f = 45\text{cm}$ , σε μεταβλητή απόσταση από το παράθυρο εισόδου του θαλάμου, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος.

Για τα πειράματα με την δέσμη του Nd:YAG laser στα 355 nm, χρησιμοποιήθηκε ένας συγκεντρωτικός φακός από χαλαζία ( $f = 45\text{ cm}$ ), χωρίς την παρεμβολή άλλων οπτικών εξαρτημάτων. Η απόσταση του παραθύρου εισόδου από το κέντρο του στόχου είναι σταθερή και ίση με 35 cm.

Μεταξύ της εξόδου του laser και της εισόδου στο θάλαμο εναπόθεσης παρεμβάλλονται οπτικά στοιχεία (εικ. 6.4) τα οποία όπως προαναφέρθηκε, κατευθύνουν και εστιάζουν τη δέσμη του laser. Τα οπτικά στοιχεία που διαμορφώνουν χωρικά τη δέσμη του laser στην επιφάνεια του στόχου είναι ένα (1) διάφραγμα, τρία (3) πρίσματα κι ένας (1) εστιακός φακός.



**Εικόνα (6.4):** Σχηματική παράσταση διάταξης εναποθέσεων

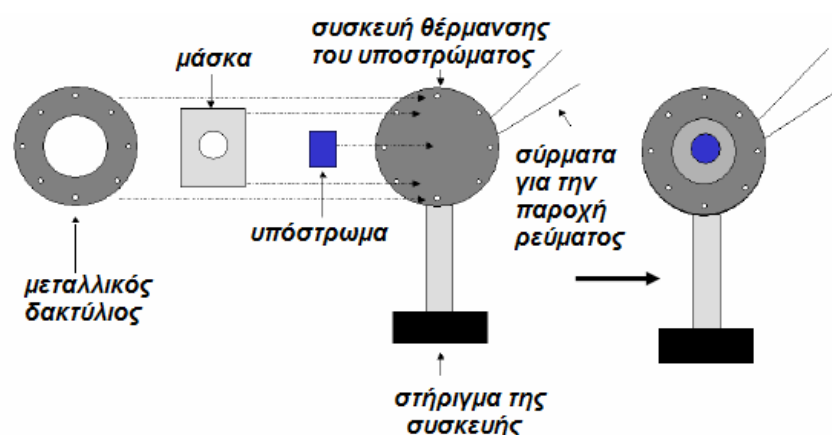
#### **6.1.1.4 Βάση τοποθέτησης στόχου**

Ο προς αποδόμηση στόχος τοποθετείται σε μία κινητή βάση, η οποία έχει τη δυνατότητα να κινείται σε δύο κατευθύνσεις (x,y) κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσής του από το laser. Η βάση είναι συνδεδεμένη με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και ελέγχεται μέσω ενός προγράμματος (NEAT) που καθορίζει την κίνηση της βάσης στην οριζόντια και κάθετη διεύθυνση, εκτελώντας σχήμα μαιάνδρου.

Η κίνηση του στόχου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης είναι απαραίτητη, καθώς έτσι επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αποδόμησης του και η αποφυγή σχηματισμού κρατήρα, που θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση εκπεμπόμενων σωματιδίων προς το υπόστρωμα, αλλά και διάτρηση του στόχου.

### 6.1.1.5 Συσκευή για θέρμανση και στήριξη του υποστρώματος (φούρνος)

Σε απόσταση 45 mm από το στόχο, τοποθετείται παράλληλα με την κινητή βάση του στόχου, η συσκευή στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος (φούρνος). Η PLD είναι μία μέθοδος εναπόθεσης που δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης λεπτών υμενίων καλής ποιότητας, ακόμα και χωρίς θέρμανση. Παρόλα αυτά, δεν είναι λίγες οι φορές που η θέρμανση του υποστρώματος κρίνεται απαραίτητη κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Στην εικόνα (6.5.) φαίνεται η συσκευή στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος.

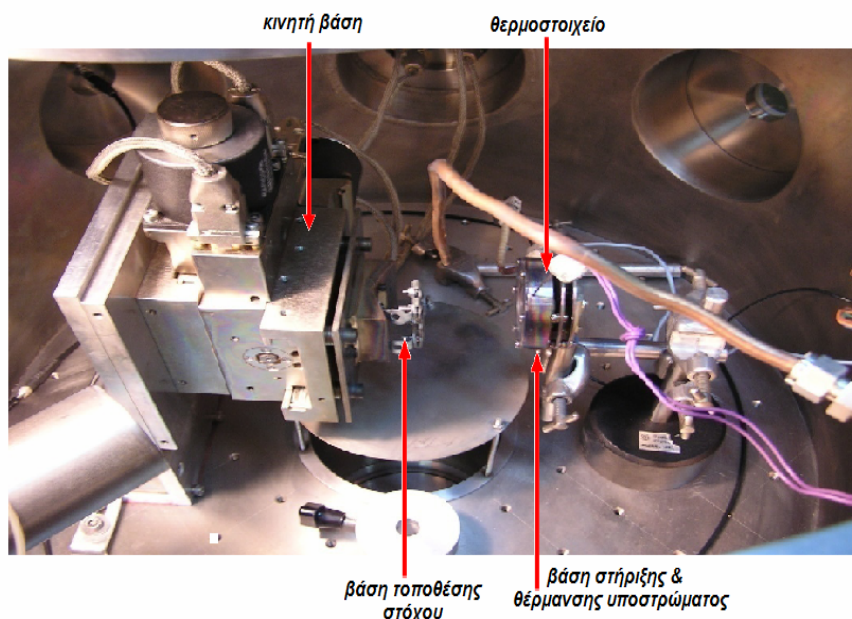


**Εικόνα (6.5):** Σχηματική παράσταση της συσκευής στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος

Το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο πάνω σε φούρνο, μέσω του οποίου καθορίζεται κάθε φορά η επιθυμητή θερμοκρασία του υποστρώματος για την εναπόθεση. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται μέσω των συρμάτων, από τα οποία διέρχεται ρεύμα, που παρέχεται από τροφοδοτικό εκτός του θαλάμου εναπόθεσης, ανάλογα με την τιμή της έντασής του.

Επιπλέον, μέσα στη συσκευή θέρμανσης ενσωματώνεται ένα θερμοστοιχείο, το οποίο καταγράφει συνεχώς τη θερμοκρασία του υποστρώματος, μέσω της καμπύλης βαθμονόμησής του, μετρώντας τη θερμοτάση σε mV.

Η εικόνα (6.6) που ακολουθεί δείχνει όλα τα προαναφερόμενα εξαρτήματα, όπως τοποθετούνται μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης.



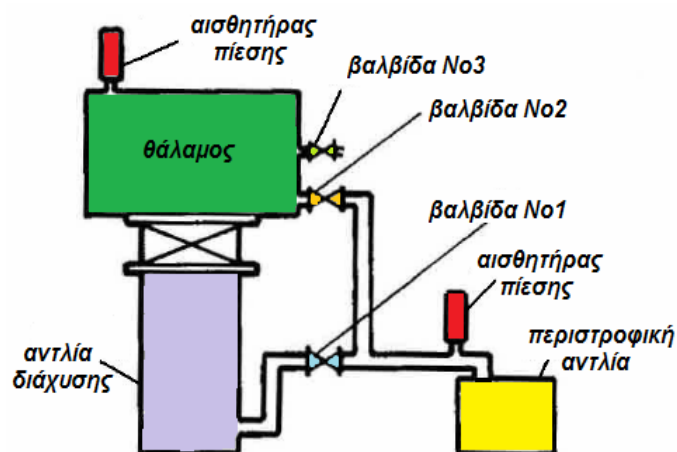
**Εικόνα (6.6):** Φωτογραφία του εσωτερικού του θαλάμου εναπόθεσης

#### **6.1.1.6 Μετρητές πίεσης**

Η μέτρηση της πίεσης στο θάλαμο γίνεται με τα αναλογικά όργανα Pirani και Penning για πιέσεις  $10^5 - 10^{-1}$  και  $10^{-1} - 10^{-4}$  Pa αντίστοιχα. Για την ακριβή μέτρηση της πίεσης, σημαντικό παράγοντα για την εναπόθεση ιδίως όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον  $O_2$ , χρησιμοποιείται ψηφιακό μέτρο, baratron, με ακρίβεια τριών (3) δεκαδικών ψηφίων στην κλίμακα των mbar.

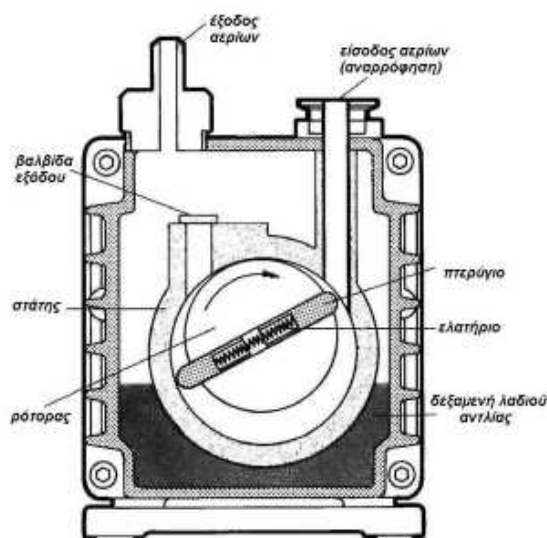
#### **6.1.1.7 Αντλίες**

Το κενό μέσα στον θάλαμο εναπόθεσης επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλιών, που βρίσκονται τοποθετημένες κάτω από τον θάλαμο, όπως φαίνεται στην εικόνα (6.7). Στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία, υπάρχουν δύο (2) συστήματα αντλιών, καθένα από τα οποία αποτελείται από δύο αντλίες: μία περιστροφική και μία διαχύσεως.



**Εικόνα (6.7):** Διάγραμμα σύνδεσης περιστροφικής αντλίας και αντλίας διάχυσεως. [6.6]

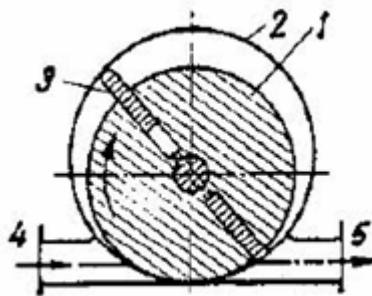
Οι **περιστροφικές αντλίες** αποτελούνται κυρίως από το **κέλυφος** ή **περίβλημα** που είναι σταθερό (ή ακίνητο) και περικλείει ένα χώρο, μέσα στον οποίο περιστρέφεται ο **ρότορας** (ή οι ρότορες), που μπορεί να είναι οδοντωτοί τροχοί (γρανάζια), λοβοί, κοχλίες κτλ. Ο άξονας του ρότορα συνδέεται μηχανικά με κατάλληλο κινητήρα, που προσδίδει στο ρότορα την απαραίτητη ροπή για την περιστροφή του. Η σύνδεση άξονα-ρότορα είναι δυνατό να γίνει και μαγνητικά, ενώ η παροχή της αντλίας αυτής ρυθμίζεται από τη συχνότητα περιστροφής του ρότορα. Όταν αυξηθεί υπερβολικά η πίεση στην περιοχή της κατάθλιψης των περιστροφικών αντλιών, θα προκληθεί βλάβη. Για την αποφυγή βλαβών θα πρέπει να τοποθετούνται στην κατάθλιψη κατάλληλες βαλβίδες εκτόνωσης (ή ανακούφισης), οι οποίες θα ανοίγουν όταν η πίεση ξεπεράσει μία ορισμένη τιμή, οπότε θα προστατεύεται η αντλία από ζημιά.



**Εικόνα (6.8):** Περιστροφική αντλία

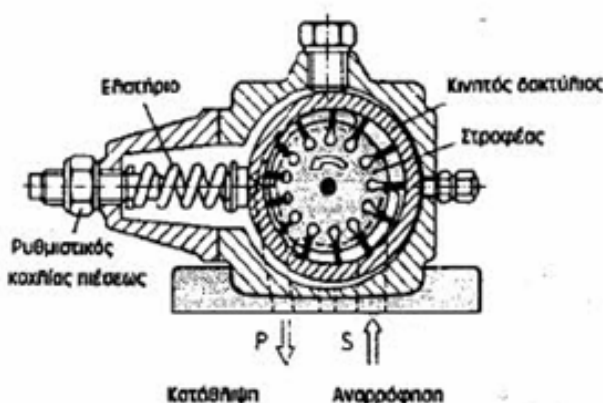
Η διαδικασία άντλησης στις περιστροφικές αντλίες μπορεί να χωριστεί σε τρεις (3) φάσεις, καθώς μία ορισμένη μάζα αερίου, που καθορίζεται από τη σχετική θέση και τη διαμόρφωση του κελύφους και του ρότορα, μεταβαίνει από την αναρρόφηση προς την κατάθλιψη. Αρχικά, η μεταφερόμενη μάζα του αερίου βρίσκεται σε επαφή με το αέριο στην αναρρόφηση και είναι απομονωμένη από την κατάθλιψη. Στη δεύτερη φάση, η μάζα του αερίου βρίσκεται μεταξύ ρότορα και κελύφους, απομονωμένη και από την αναρρόφηση και από την κατάθλιψη, ενώ στην τρίτη φάση, η μάζα του αερίου έρχεται σε επαφή με την κατάθλιψη, απομονωμένη πλέον από την αναρρόφηση. Για τη σωστή λειτουργία της αντλίας θα πρέπει η επαφή των πτερυγίων του ρότορα με την αναρρόφηση και την κατάθλιψη να γίνεται βαθμιαία, όπως επίσης, δεν θα πρέπει σε καμία φάση να υπάρχει επαφή μεταξύ αναρρόφησης και κατάθλιψης [6.7].

Στις αντλίες με συρταρωτά πτερύγια ο ρότορας είναι κυλινδρικός και τοποθετημένος έκκεντρα μέσα στο θάλαμο του κελύφους. Στην επιφάνεια του ρότορα υπάρχουν εσοχές (ισαπέχουσες μεταξύ τους), μέσα στις οποίες μπορούν να διολισθαίνουν κατάλληλα ορθογωνικά πτερύγια (σύρτες). Κατά την περιστροφή του ρότορα, τα πτερύγια κινούνται προς το κέλυφος και εφάπτονται σε αυτό, ώστε να εξασφαλίζεται η αναγκαία στεγανότητα (εικ. 6.9). Η περιστροφική αντλία λειτουργεί αποδοτικά, λόγω κατασκευής της σε πιέσεις από  $10^3$  mbar (1 atm) μέχρι  $10^{-2}$  mbar. (βλ. εικ.(6.8)).



**Εικόνα (6.9):** Αρχή λειτουργίας της περιστροφικής αντλίας συρταρωτών (μετατοπιζόμενων) πτερυγίων: (1) κινούμενο τμήμα (2) σταθερό κέλυφος (3) σύρτης (4) είσοδος αερίου (5) έξοδος αερίου

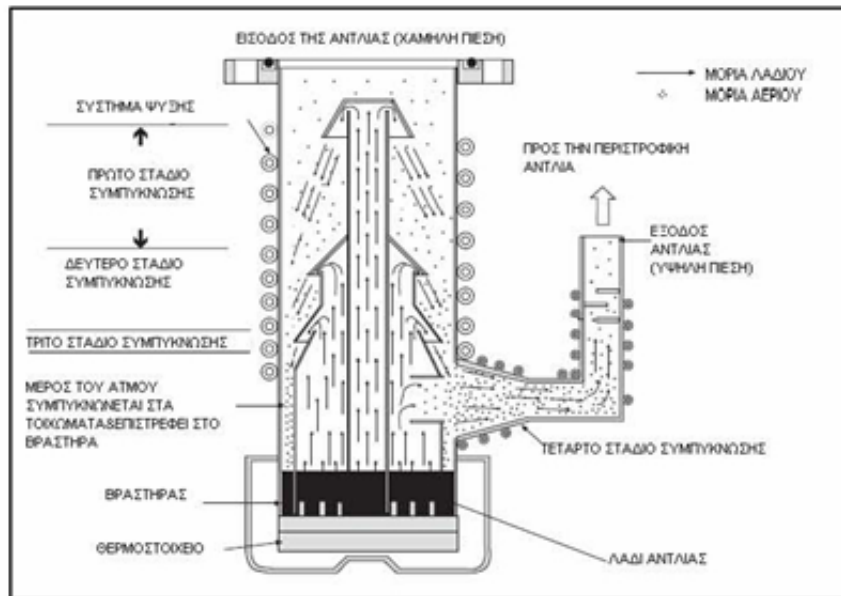




*Εικόνα (6.10): Πτερυγιοφόρος αντλία μετατοπιζόμενου στάτη*

Οι αντλίες διαχύσεως χρειάζονται κατάλληλες αντλίες υποστήριξης, κυρίως περιστροφικές, οι οποίες δημιουργούν το απαραίτητο προκενό. Οι αντλίες διαχύσεως λειτουργούν σε πιέσεις από  $10^{-2}$  mbar μέχρι και  $10^{-6}$  mbar και γενικά έχουν υψηλότερες ταχύτητες άντλησης για ελαφριά αέρια απ'ότι για βαριά. Στη βάση της αντλίας διαχύσεως υπάρχει μια ποσότητα ειδικού συνθετικού λαδιού (συνήθως λαδί σιλικόνης που είναι ιδανικό λόγω της χαμηλής πίεσης των ατμών του) το οποίο θερμαίνεται μέχρι το σημείο ζέσεως του και εξατμίζεται. Ο ατμός του λαδιού ανεβαίνει από τον κεντρικό σωλήνα της αντλίας και εκτονώνεται μέσα από ακροφύσια με κατεύθυνση προς τη βάση της, παρασέρνοντας το αέριο μέσα από το θάλαμο κενού. Το μεν αέριο αντλείται από την περιστροφική αντλία, οι δε ατμοί του λαδιού συμπυκνώνονται στα ψυχρά τοιχώματα της αντλίας και καταλήγουν στη βάση της αντλίας, όπου θερμαίνονται εκ νέου και επαναλαμβάνεται ο ανωτέρω κύκλος (εικ. 6.11). Τα τοιχώματα της αντλίας ψύχονται εξωτερικά είτε με σύστημα ροής ψυχρού αέρα, είτε με σερπαντίνα από την οποία περνάει νερό ψύξης [6.7].

Ένα σημαντικό μειονέκτημα των αντλιών διάχυσης είναι το φαινόμενο της αναρρόφησης (back-streaming) του λαδιού της αντλίας μέσα στο θάλαμο κενού [6.7]. Γι' αυτό το λόγο οι αντλίες διαχύσεως δεν είναι κατάλληλες για χρήση σε ιδιαίτερα ευαίσθητο αναλυτικό εξοπλισμό ή άλλες εφαρμογές που απαιτούν εξαιρετικά καθαρό περιβάλλον. Στην περίπτωση όμως της ανάπτυξης των δειγμάτων στα πλαίσια της εργασίας αυτής ο βαθμός «καθαρότητας» του περιβάλλοντος ήταν εξαιρετικά επαρκής.



*Εικόνα (6.11): Αντλία Διαχύσεως [6.8]*

### **6.1.2 Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων με την μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης (PLD).**

#### **6.1.2.1 Προετοιμασία δείγματος**

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικοί στόχοι Zn, καθώς και κεραμικοί στόχοι προσμεμειγμένοι με In (Ινδίο) και Al (Αλουμίνιο) σε περιεκτικότητες 2 % και 1.5%, αντίστοιχα. Η εναπόθεση έγινε σε γυαλί (glass) μικροσκοπίου πάχους 1 mm.

Σε δεύτερη φάση, χρησιμοποιήθηκε χρυσός-(Au) για την εναπόθεση νανοσωματιδίων αυτού, αρχικά σε υπόστρωμα γυαλιού. Εξετάστηκαν διάφορα σενάρια συνθηκών εναπόθεσης και επιλέγοντας το πιο κατάλληλο για την εφαρμογή μας. Σε τρίτη φάση προβήκαμε στην εναπόθεση νανοσωματιδίων Au πάνω στα λεπτά υμένια ZnO που είχαμε παράξει προηγουμένως, με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους σαν πρόσθια επαφή φωτοβολταϊκής κυψέλης.

Πριν την εναπόθεση, όλοι στόχοι καθαρίζονται και λειαινούνται με υαλόχαρτο. Ο μεταλλικός στόχος είναι φύλλο Ψευδαργύρου- Zn καθαρότητας 99,999%. Οι κεραμικοί στόχοι[In:ZnO(2%) & Al:ZnO(1.5%)], παρασκευάστηκαν από σκόνη ZnO προσμεμιγμένη με Al (1,5%) και In (2%) αντιστοίχως. Η σκόνη συμπίεστηκε σε μορφή παστίλιας και στη συνέχεια θερμάνθηκε σε φούρνο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Οι εν λόγω παστίλιες παρήχθησαν στο Βουκουρέστι (εικ.6.12).



**Εικόνα (6.12):** Κεραμικοί στόχοι ZnO εντός του θαλάμου εναπόθεσης: In:ZnO (άνω στόχος), Al:ZnO (κάτω στόχος)

Όσον αφορά το υπόστρωμα γυαλιού διαστάσεων 20 x 20 mm, αρχικά τοποθετείται σε δοχείο με διάλυμα ισοπροπανόλης, για την απομάκρυνση τυχόν ανεπιθύμητων επικαθίσεων πάνω σ' αυτό. Στη συνέχεια, τοποθετείται στη βάση στήριξης (φούρνος), όπου μπορεί να θερμαίνεται χωρίς να πραγματοποιεί κίνηση και η επιφάνεια στην οποία θα πραγματοποιηθεί η εναπόθεση καθαρίζεται εκ νέου με ασετόν, με τη χρήση μπατονέτας. Τέλος, τοποθετείται κατάλληλη μάσκα: Για την εναπόθεση του ZnO ήταν κυκλικής διαμέτρου περί τα 15 mm, ενώ για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων Au ήταν ορθογώνιου σχήματος.

Όπως έχουμε ήδη επισημάνει ο εκάστοτε στόχος, τοποθετείται, εντός του θαλάμου εναπόθεσης πάνω στον x - y μεταφορέα. Ο x - y μεταφορέας είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή και μέσω του προγράμματος NEAT μπορεί να εκτελεί κινήσεις στον οριζόντιο και κάθετο άξονα ακολουθώντας σχηματισμό μαιάνδρου (διαστάσεων 16mm x 16mm). Με τη κίνηση του στόχου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αποδόμησή του και αποφεύγεται ο σχηματισμός κρατήρα, ο οποίος θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των σωματιδίων που θα εκπέμπονταν προς το υπόστρωμα, ή ακόμη και τη διάτρηση του στόχου. Η επίτευξη ομοιόμορφης αποδόμησης του στόχου είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα προς επίλυση σε ότι αφορά την παλμική εναπόθεση με laser, διότι σε περίπτωση ύπαρξης ανωμαλιών στην επιφάνεια του στόχου η κατεύθυνση του πλάσματος αποκλίνει έως και 25°. Αυτή η απόκλιση και θεωρώντας ως δεδομένη τη σταθερή θέση του υποστρώματος, οδηγεί στη μείωση του ρυθμού εναπόθεσης καθώς και στην ανομοιομορφία του υμενίου [6.9]

Το υπόστρωμα τοποθετείται σε κατάλληλη θέση, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης. Γνωρίζοντας ότι η μέγιστη συγκέντρωση σωματιδίων στο νέφος

απαντώνται με διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του στόχου (άξονας εναπόθεσης) ανεξάρτητα από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης του laser, το υποστρώμα τοποθετείται έτσι ώστε το κέντρο του να βρίσκεται απέναντι ακριβώς από το στόχο και το επίπεδο του κάθετα στον άξονα εναπόθεσης. Ο ρυθμός εναπόθεσης κατά μήκος του άξονα εναπόθεσης μεταβάλλεται με το αντίστροφο τετράγωνο της απόστασης στόχου – υποστρώματος. Η συσκευή στήριξης του υποστρώματος επιτρέπει τη ρύθμιση της απόστασης στόχου – υποστρώματος. Με βάση τη βιβλιογραφία και το πείραμα, διαπιστώθηκε ότι σε απόσταση 45mm συνδυάζονται με επιτυχία ικανοποιητικά υψηλός ρυθμός εναπόθεσης, καλή ποιότητα υμενίου (χωρίς πολλά σταγονίδια τήγματος) και ικανοποιητικό παραγόμενο πάχος.

Η γωνία μεταξύ της δέσμης του laser και του επιπέδου της επιφάνειας του στόχου επιλέγεται αρκετά μεγάλη, ώστε να μη σκιάζεται από τη θέση του υποστρώματος. Η καταλληλότερη γωνία η οποία αναφέρεται στη βιβλιογραφία [6.10] είναι περίπου  $45^\circ$ . Αυτή είναι η γωνία που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω εργασία και η ακτινοβολία φθάνει ανεμπόδιστη στον στόχο.

Η αποδόμηση των στόχων Zn (μεταλλικού) και ZnO (κεραμικού) γίνεται με τη χρήση ενός Nd:YAG laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 355 nm παρουσία αντιδρώντος αερίου  $O_2$  απαραίτητο για τον σχηματισμό του ZnO. Το Nd: YAG laser τίθεται σε λειτουργία πριν την εναπόθεση, ώστε να ζεσταθούν οι κρύσταλλοι και να σταθεροποιηθεί η ενέργεια του παλμού. Το συγκεκριμένο laser επιλέγεται λόγω της ευκολίας στην χρήση του, του χαμηλού λειτουργικού κόστους και της σταθερής ενέργειας που έχει καθ' όλη την διάρκεια της εναπόθεσης.

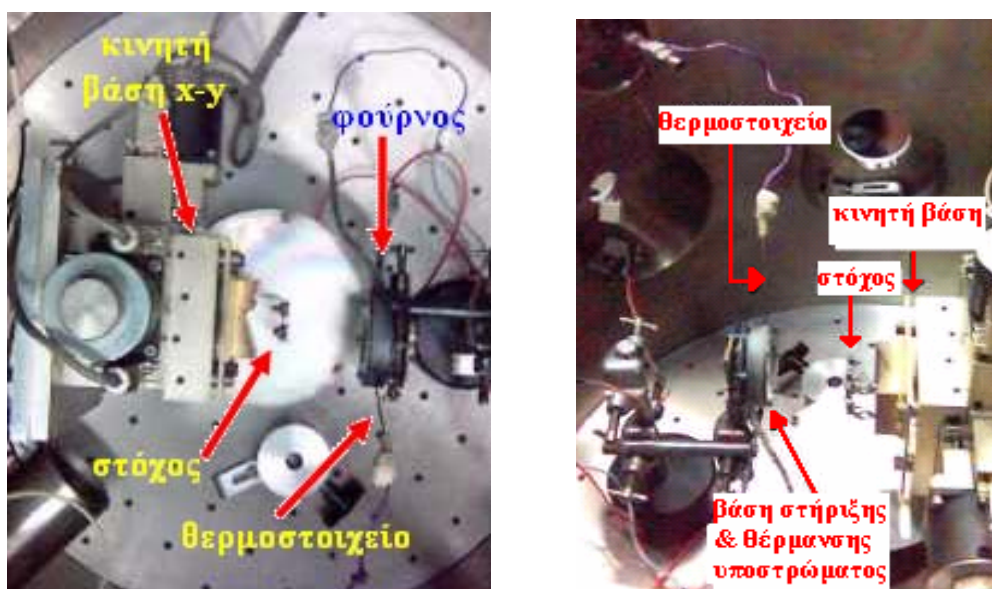
Η εναπόθεση λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον δραστικού αερίου σταθερής πίεσης, η οποία διατηρείται με συνεχή ροή οξυγόνου, που ρυθμίζεται κατάλληλα σε δύο (2) βαλβίδες εισόδου και εξόδου (δυναμική πίεση).

Πριν από την εναπόθεση ρυθμίζεται η ροή ενέργειας του laser στην επιθυμητή τιμή. Ως Ροή Ενέργειας laser (fluence), με μονάδες  $J/cm^2$ , ορίζεται το κλάσμα με αριθμητή την ενέργεια του παλμού του laser (J) προς το εμβαδόν της επιφάνειας που εστιάζεται η δέσμη πάνω στον εκάστοτε στόχο ( $cm^2$ ).

### 6.1.2.2 Διαδικασία εναπόθεσης

Η διαδικασία εναπόθεσης των υμενίων του οξειδίου του ψευδαργύρου, των νανοσωματιδίων Au σε υπόστρωμα γυαλιού (Au on glass) και τέλος των νανοσωματιδίων Au στα λεπτά υμένια του ZnO (Au/ZnO) με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Ο εκάστοτε στόχος τοποθετείται πάνω στην κινητή βάση.
- Ευθυγραμμίζεται η δέσμη του laser, ώστε να προσπίπτει στο κέντρο του στόχου.
- Το υπόστρωμα τοποθετείται στη βάση στήριξής του, μετά την κατάλληλη προετοιμασία, σε απόσταση 45 mm από το στόχο (όπως φαίνεται στην εικόνα 6.13).



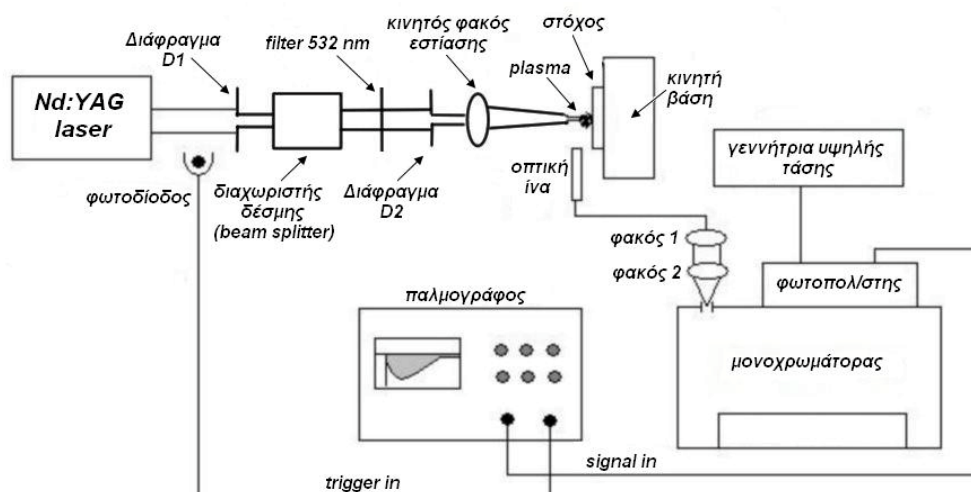
**Εικόνα (6.13):** Συσκευή στήριξης και θέρμανσης υποστρώματος παράλληλα στον στόχο, μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης.

- Ο θάλαμος εναπόθεσης κλείνει και τίθονται σε λειτουργία οι περιστροφικές αντλίες μέχρις ότου ο μετρητής πίεσης να δείξει  $10^{-2}$  mbar και στη συνέχεια τίθονται σε λειτουργία και οι αντλίες διαχύσεως, ώστε να δημιουργηθούν συνθήκες υψηλού κενού στο εσωτερικό του θαλάμου. Οι συνθήκες υψηλού κενού πρέπει να είναι της τάξης  $10^{-6}$  mbar. Για να δημιουργηθεί κενό στο θάλαμο απαιτούνται περίπου 12 ώρες και γι' αυτό η προεργασία γίνεται από το απόγευμα της προηγούμενης ημέρας.
- Ταυτόχρονα, η βάση στην οποία είναι τοποθετημένο το υπόστρωμα τροφοδοτείται με ρεύμα για τη θέρμανσή του, στα δείγματα με θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος, μέχρι να επιτευχθεί η κατάλληλη θερμοκρασία η οποία μετρείται με τη βοήθεια του θερμοστοιχείου.

- Την επόμενη μέρα, η πίεση εντός του θαλάμου έχει φθάσει τα  $10^{-6}$  mbar. Σε αυτό το στάδιο, κλείνουν οι αντλίες διαχύσεως και γίνεται εισαγωγή του αερίου  $O_2$ , ο χώρος σ' αυτή την περίπτωση αντλείται μόνο από την περιστροφική αντλία.. Ρυθμίζοντας κατάλληλα τη ροή οξυγόνου και το ρυθμό άντλησης από μία περιστροφική αντλία, σταθεροποιούμε την πίεση στην επιθυμητή τιμή κάθε φορά. Η τιμή της πίεσης ελέγχεται μέσω ενός ψηφιακού μανομέτρου.
- Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή προγραμματίζεται ο αριθμός των κινήσεων της βάσης του στόχου, καθώς και ο χρόνος παραμονής του σε κάθε σημείο.
- Μέσω ενός διαφράγματος και με τη βοήθεια του ενεργομέτρου ρυθμίζεται η ενέργεια του χρησιμοποιούμενου laser. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα παρακολουθείται, έτσι ώστε καθ' όλη τη διάρκεια της εναπόθεσης να διατηρείται σταθερή.
- Μετά το τέλος της εναπόθεσης ακολουθεί η ψύξη του υποστρώματος χαμηλώνοντας την ένταση του ρεύματος ανά τακτά διαστήματα μέχρις ότου η θερμοκρασία του υποστρώματος να γίνει ίση με του περιβάλλοντος.
- Προκειμένου να ανοιχθεί ο θάλαμος εναπόθεσης, διοχετεύεται αέριο  $N_2$  μέχρι η πίεση να είναι ίση με 1 atm. Προτιμήθηκε η παροχή  $N_2$  αντί ατμοσφαιρικού αέρα για την αποφυγή εισόδου υγρασίας, σκόνης κτλ εντός του θαλάμου, γεγονός που ενδεχομένως να οδηγήσει σε καταστροφή του υμενίου.
- Αφαιρείται το δείγμα από τη βάση που φέρει το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί το λεπτό υμένιο. Στη συνέχεια το δείγμα φυλάσσεται εντός ενός ξηραντήρα υπό κενό.

## **6.2 Περιγραφή της διάταξης Scribing**

Στην παράγραφο αυτή γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης για την εγχάραξη με laser λεπτών υμενίων  $ZnO$ , για φωτοβολταϊκά στοιχεία δεύτερης γενιάς. Για την εγχάραξη των υμενίων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη η οποία φαίνεται στην εικόνα (6.14).



**Εικόνα (6.14):** Διαγραμματική παράσταση της διάταξης εγχάραξης.

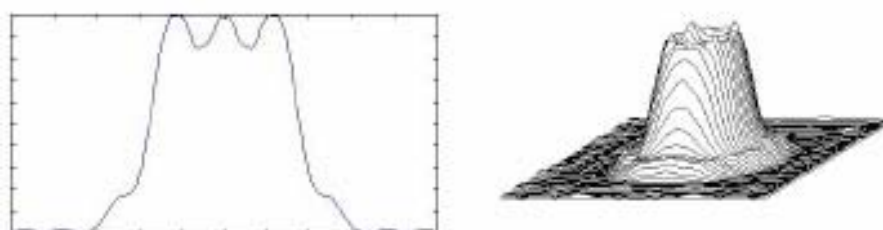
Η παραπάνω διάταξη μπορεί να χωριστεί σε δύο υποσυστήματα:

1. Υποσύστημα [1]: Περιλαμβάνει το Nd:YAG laser και οπτικά εξαρτήματα όπως διαφράγματα, διαχωριστή δέσμης, φίλτρα, φακούς εστίασης, τα οποία διαμορφώνουν την δέσμη του laser μέχρι αυτή να φτάσει στον στόχο.
2. Υποσύστημα [2]: Περιλαμβάνει οπτική ίνα, φωτοδίοδο, μονοχρωμάτορας, παλμογράφο και φωτοπολλαπλασιαστή, τα οποία είναι διαγνωστικά και βοηθούν να βρούμε την εστία του τελικού φακού, με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του πλάσματος σύμφωνα με την ένδειξη του παλμογράφου.

### 6.2.1 Υποσύστημα [1]

#### 6.2.1.1 Οπτικά εξαρτήματα

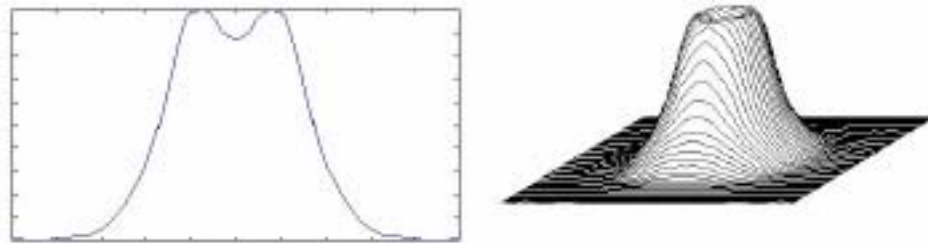
Η δέσμη όταν εξέρχεται από το laser δεν είναι ομοιόμορφη. Παρουσιάζει σημεία στα οποία η ενέργεια είναι μεγαλύτερη, “hot spots”, όπως φαίνεται και στην εικόνα (6.15). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αποδόμηση του υλικού να μην γίνεται ομοιόμορφα, αλλά να σχηματίζονται κρατήρες.



**Εικόνα (6.15):** Το προφίλ της δέσμης όταν εξέρχεται από το Nd:YAG laser. [6.11]



Με στόχο να διαμορφώσουμε το προφίλ της δέσμης και να ομαλοποιήσουμε τις ανομοιομορφίες που παρουσιάζει, χρησιμοποιήσαμε μία διάταξη αποτελούμενη από διαφράγματα, φακούς και φίλτρα έτσι ώστε τελικά να έχουμε ένα προφίλ κοντά σε αυτό της *εικόνας (6.16)*.



**Εικόνας (6.16):** Το ομογενοποιημένο προφίλ της δέσμης. [6.11]

Η διάταξη που αναπτύξαμε για το σκοπό αυτό φαίνεται στην *εικόνα (6.14)* και περιλαμβάνει δύο (2) διαφράγματα, D1 και D2, ένα διαχωριστή δέσμης (beam splitter), ένα φίλτρο του μήκους κύματος 532 nm (532 nm filter) και ένα κινητό φακό εστίασης της δέσμης laser.

Η δέσμη του laser διέρχεται αρχικά από το διάφραγμα D1, όπως φαίνεται και στην *εικόνα (6.17)*. Με τη χρήση αυτού του διαφράγματος αποκόπτουμε τις περιφερειακές περιοχές της δέσμης, των οποίων η ενέργεια είναι αρκετά χαμηλότερη και απομονώνουμε αυτές που η ενέργεια είναι μέγιστη. Ακόμα, διαμορφώνουμε τη διάμετρο της δέσμης στην διάμετρο που επιθυμούμε κάθε φορά, συνήθως στα 6 mm.



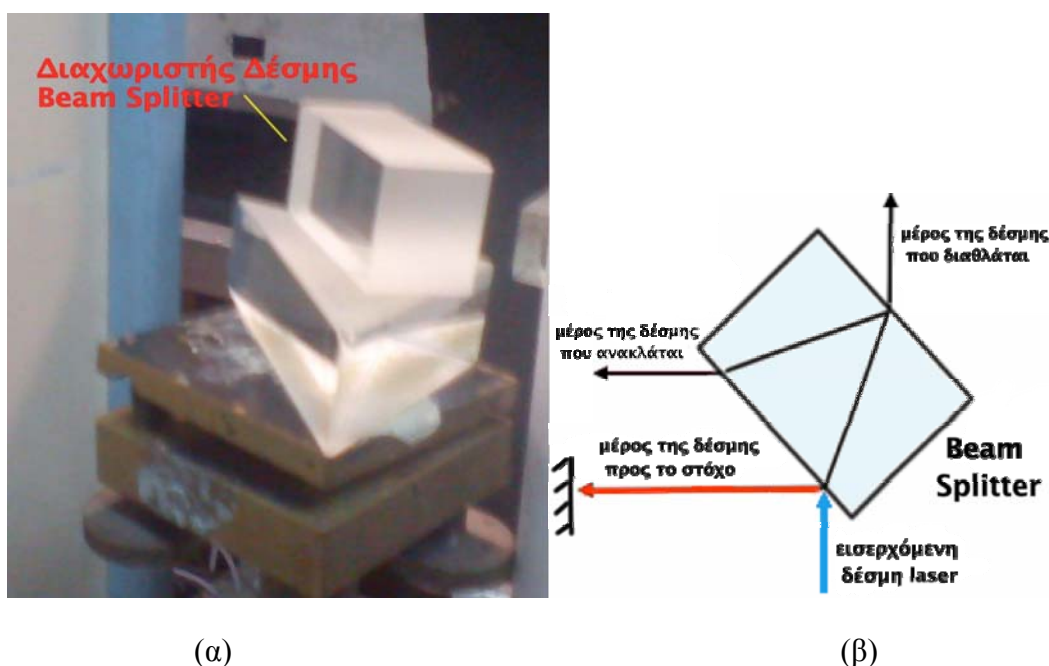
**Εικόνα (6.17):** Το διάφραγμα D1 της πειραματικής διάταξης.

Στη συνέχεια, η δέσμη του laser διέρχεται από το διαχωριστή δέσμης (beam splitter). Ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε τον διαχωριστή δέσμης (*εικ. (6.18α)*) είναι ο εξής: Με σκοπό την επίτευξη σταθερής ενέργειας δέσμης, εργαστήκαμε σε μεγάλες



για τα δεδομένα του scribing ενέργειες laser. Η ιδιότητα του διαχωριστή δέσμης είναι ότι ανακλά μέρος της εισερχόμενης σε αυτό δέσμης. Με αυτό τον τρόπο, μειώνουμε αισθητά την ενέργεια της δέσμης του laser στα επιθυμητά επίπεδα, χωρίς να αλλοιώνουμε τη μορφή της.

Στο πείραμά μας, με τη χρήση του διαχωριστή δέσμης, εκμεταλλευτήκαμε μόλις το 10 % της ενέργειας της αρχικής δέσμης laser, για να πραγματοποιήσουμε την εγχάραξη των λεπτών υμενίων. Ο διαχωριστής δέσμης που χρησιμοποιήσαμε και η αρχή λειτουργίας του φαίνονται στην *εικόνα (6.18 β)*.

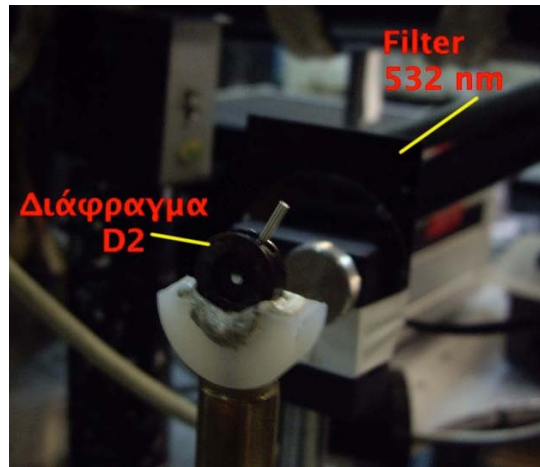


**Εικόνα (6.18):** (α) Ο διαχωριστής δέσμης της πειραματικής διάταξης, (β) Η λειτουργία του διαχωριστή δέσμης.

Τοποθετήσαμε ένα διαχωριστή αρκετά παχύ, ώστε να χρησιμοποιήσουμε για την εγχάραξη το μέρος της αρχική δέσμης με τη μικρότερη ενέργεια, το οποίο ανακλάται προς τη διεύθυνση του στόχου, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (κόκκινο βέλος). Τα μέρη της αρχικής δέσμης με τις μεγαλύτερες ενέργειες χρησιμοποιήθηκαν για άλλους σκοπούς του εργαστηρίου (π.χ. εναπόθεση λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της PLD). Με αυτό τον τρόπο, μπορούσαμε ταυτόχρονα να διεξάγουμε συνδυασμό πειραμάτων, χωρίς να χρειάζεται να αλλάζουμε κάθε φορά τη διάταξη.

Έπειτα, η δέσμη διέρχεται από ένα φίλτρο (filter 532 nm) με το οποίο αποκόπτουμε τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας κοντά στα 532 nm και από το

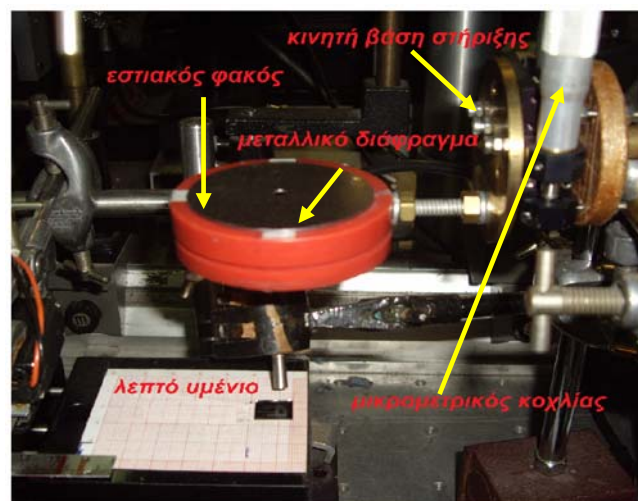
διάφραγμα D2 (εικ. 6.19), το οποίο χρησιμεύει για μειώσουμε και άλλο την διάμετρο της δέσμης, φτάνοντάς την περίπου στα 2 mm.



**Εικόνα (6.19):** Διάφραγμα D2 και filter 532 nm της πειραματικής διάταξης.

Στη συνέχεια, η δέσμη διέρχεται από τον φακό εστίασης, ο οποίος έχει τοποθετηθεί πάνω σε κινητή βάση με μικρομετρικό κοχλία (εικ. 6.20). Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να κινούμε το φακό κάθετα προς τον άξονα που βρίσκεται τοποθετημένος ο στόχος.

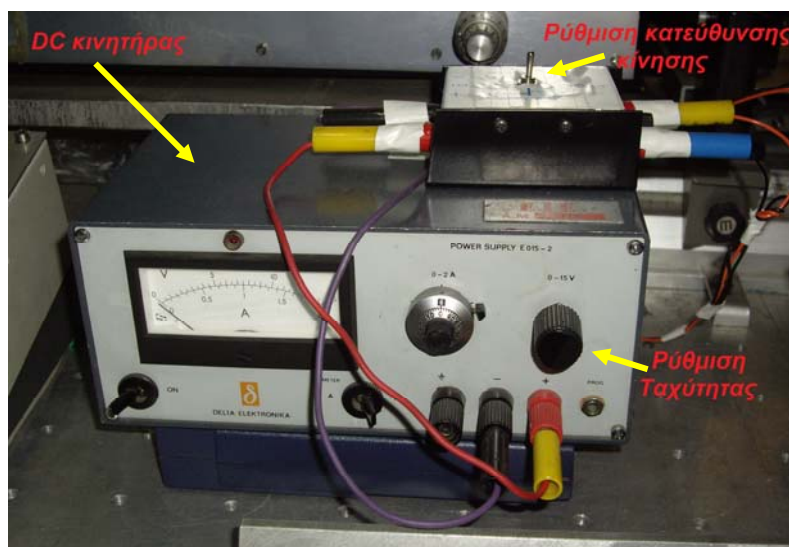
Κάθε φορά που μεταβάλλεται η ενέργεια του laser ή το πάχος του στόχου, μεταβάλλεται αντίστοιχα και η εστιακή απόσταση του φακού. Τοποθετώντας τον φακό εστίασης στην κινητή βάση με τον μικρομετρικό κοχλία, επιτυγχάνουμε εύκολα και με ακρίβεια την επανατοποθέτησή του στην κατάλληλη κάθε φορά θέση, ώστε να δουλεύει αποδοτικά η διάταξη.



**Εικόνα (6.20):** Φακός εστίασης, μικρομετρικός κοχλίας κίνησης της βάσης στήριξης του φακού και μεταλλικό διάφραγμα.

Πάνω στον φακό εστίασης τοποθετήσαμε ένα μεταλλικό διάφραγμα, όπως φαίνεται και στην εικόνα (6.20). Σκοπός αυτού του διαφράγματος είναι να αποκόψει τυχόν ανακλάσεις τις δέσμης του laser να εισέλθουν στον φακό και να δημιουργήσουν ανομοιομορφίες κατά την εγχάραξη.

Τέλος, η δέσμη καταλήγει στην επιφάνεια του στόχου, ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω σε μία κινητή βάση. Η κίνηση της βάσης επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός DC κινητήρα που φαίνεται στην εικόνα (6.21).



*Εικόνα (6.21): DC κινητήρας της πειραματικής διάταξης για κίνηση της βάσης τοποθέτησης του στόχου.*

Ο κινητήρας περιστρέφει τροχό, ο οποίος μέσω ενός υμάντα είναι συνδεδεμένος με μικρομετρικό κοχλία που κινεί τη βάση. Η βάση έχει τη δυνατότητα να κινείται αριστερά ή δεξιά, μέσω του διακόπτη που φαίνεται στην εικόνα (6.21). Ο διακόπτης αλλάζει την πολικότητα του ρεύματος και κινεί δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα αντίστοιχα τον υμάντα, οπότε και ρυθμίζει τη διεύθυνση της κίνησης. Η ρύθμιση της ταχύτητας της βάσης γίνεται αυξομειώνοντας την τάση του κινητήρα, μέσω του ρυθμιστή τάσης.

## 6.2.2 Υποσύστημα [2]

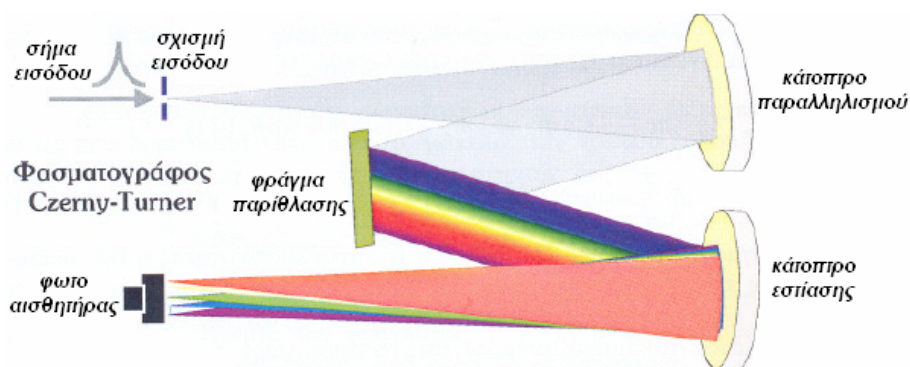
### 6.2.2.1 Φασματόμετρο ή Μονοχρωμάτορας

Το πιο σημαντικό όργανο είναι ο μονοχρωμάτορας ή φασματόμετρο τύπου Czerny – Turner, με φράγμα περίθλασης (grating). Είναι της εταιρείας Jobin – Yvon

με εστιακή απόσταση  $f = 600 \text{ mm}$ . Το όργανο αυτό είναι σχεδιασμένο για να αναλύει την ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Αυτό επιτυγχάνεται με ένα ανακλαστικό φράγμα περίθλασης που αποτελεί και το κεντρικό στοιχείο της διάταξης.

Όπως φαίνεται και στην *εικόνα (6.22)* τα μέρη ενός μονοχρωμάτορα είναι:

- Μία σχισμή εισόδου της δέσμης του φωτός
- Ένα πρώτο κοίλο κάτοπτρο, κάτοπτρο παραλληλισμού, που διαμορφώνει κατάλληλα τη δέσμη του φωτός
- Ένα φράγμα περίθλασης που αναλύει το φως στα επιμέρους μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται
- Ένα δεύτερο κοίλο κάτοπτρο, συγκεντρωτικός ανακλαστήρας, που διαμορφώνει κατάλληλα τη δέσμη, έτσι ώστε να μπορεί να εξέλθει από τη σχισμή εξόδου μόνο το επιθυμητό μήκος κύματος
- Μία σχισμή εξόδου



**Εικόνα (6.22):** Αρχή λειτουργίας φράγματος περίθλασης τύπου Czerny – turner. [6.12]

Το φως εισέρχεται στη διάταξη από μία σχισμή εισόδου ελεγχόμενου πλάτους (*entrance slit*). Το αποκλίνον φως με χαρακτηριστική γωνία που καθορίζεται από τη γεωμετρία εισόδου, παραλληλιζείται είτε από έναν παραλληλιστή φακό, είτε από ένα κάτοπτρο παραλληλισμού (*collimator optics*), και η παράλληλη δέσμη απ' όλες τις χρωματικές συνιστώσες προσπίπτει πάνω στο φράγμα περίθλασης. Εκεί αναλύεται στις επιμέρους δέσμες, ανάλογα τα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Τέλος, οι δέσμες αυτές εστιάζονται κατάλληλα πάνω σε κάποια διάταξη παρατήρησης μέσω του κατόπτρου εστίασης.

Το φράγμα περίθλασης είναι μία πλάκα, συνήθως επικαλυμμένη με κατάλληλο υλικό, που έχει ανακλαστικές ιδιότητες και είναι χαραγμένη με ειδικό τρόπο. Στηρίζεται πάνω σε μία περιστροφικά κινούμενη βάση. Υπάρχουν κάποια κατασκευαστικά δεδομένα για κάθε φράγμα, τα οποία καθορίζουν τη διασπορά και τη διαχωριστική ικανότητά του βάσει των παρακάτω σχέσεων:

$$m \cdot \lambda = d \cdot (\sin \alpha + \sin \beta)$$

Όπου: **m**: είναι ένας ακέραιος αριθμός μήκων κύματος, η τάξη ακτινοβολίας

**d**: η απόσταση μεταξύ δύο χαραγών

**$\alpha$** : η γωνία πρόσπτωσης

**$\beta$** : η γωνία ανάκλασης (ενίσχυση ακτινοβολίας)

και

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = N \times m$$

Όπου,

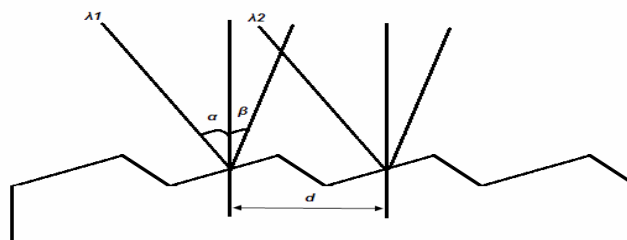
**R**: η διαχωριστική ικανότητα του φράγματος

**N**: ο συνολικός αριθμός των χαραγών

**$\lambda$** : ο μέσος όρος των μηκών κύματος των δύο γειτονικών φασματικών γραμμών

**$\delta\lambda$** : η διαφορά μήκους κύματος των δύο γειτονικών φασματικών γραμμών

Όπως φαίνεται και στην *εικόνα (6.23)*, η ανάλυση της ακτινοβολίας οφείλεται στο φαινόμενο της περίθλασης. Θεωρώντας, για λόγους ευκολίας, ότι η εισερχόμενη δέσμη αποτελείται από μόνο δύο (2) μήκη κύματος  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$ , καθώς αυτή προσπίπτει στο φράγμα, η γωνιακή διασπορά των διαφορετικών μηκών κύματος γίνεται με περίθλαση [6.5].



**Εικόνα (6.23):** Διαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού περίθλασης σε φράγμα ανάκλασης [6.5].

Κάθε μονοχρωμάτορας έχει καλύτερη ανάλυση σε μία συγκεκριμένη περιοχή μηκών κύματος, γι' αυτό συχνά αναφερόμαστε σε μονοχρωμάτορες υπέρυθρου, ορατού και υπεριώδους. Έτσι, ανάλογα με την περιοχή μηκών κύματος επιλέγονται και τα υλικά κατασκευής των διαφόρων εξαρτημάτων του.

Η εξερχόμενη δέσμη από το μονοχρωμάτορα περιέχει πάντα μικρές ποσότητες ακτινοβολίας σε μήκη κύματος διαφορετικά από το επιλεγμένο. Αυτό είναι αποτέλεσμα ανακλάσεων που συμβαίνουν σε διάφορα μέρη του μονοχρωμάτορα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξαλειφθεί με τη χρήση διπλού φασματομέτρου, το οποίο αποτελείται από δύο απλά που είναι τοποθετημένα το ένα μπροστά από το άλλο και ενώνονται μέσω μίας κοινής σχισμής. [6.13]

### • *Ευθυγράμμιση Μονοχρωμάτορα*

Τα κρίσιμα σημεία λειτουργίας ενός μονοχρωμάτορα είναι η απεικόνιση του φωτός στο φράγμα περίθλασης και το πλάτος της σχισμής εισόδου.

Για να λειτουργεί ικανοποιητικά ένας φασματογράφος θα πρέπει η κάλυψη του εισερχόμενου, από την σχισμή εισόδου, φωτός πάνω στην επιφάνεια του φράγματος να είναι η μεγαλύτερη δυνατή. Από την απεικόνιση αυτή κρίνεται αν και πόσο είναι ικανό το σύστημα να διαχωρίσει δύο διπλανές φασματικές γραμμές (διακριτότητα μονοχρωμάτορα).

Η βασική ρύθμιση για την σωστή γεωμετρία της δέσμης φωτός μέσα στον μονοχρωμάτορα γίνεται με τη χρήση ενός laser ηλίου – νέου (He – Ne). Ο μονοχρωμάτορας ρυθμίζεται στα 633.5 nm, όπου είναι το μήκος κύματος που εκπέμπει ένα laser He–Ne, και οι σχισμές εισόδου και εξόδου ανοίγονται στα 500 μm ώστε να περνάει μεγάλη ποσότητα φωτός. Η ακτίνα του laser He – Ne περνάει από τη σχισμή εξόδου και χτυπάει στο κέντρο του συγκεντρωτικού κατόπτρου. Στη συνέχεια, κατευθύνεται στο κέντρο του φράγματος, από εκεί στο κέντρο του κατόπτρου ευθυγράμμισης και βγαίνει από την σχισμή εισόδου και η εξερχόμενη δέσμη τοποθετείται στην έξοδο της οπτικής ίνας.

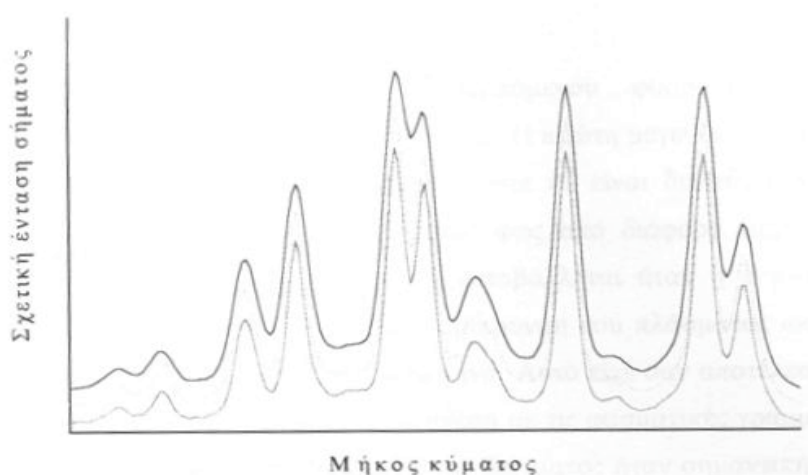
Αυτό που μας ενδιαφέρει είναι το κάτοπτρο ευθυγράμμισης να καλύπτεται πλήρως με φως (έχει διαστάσεις 10 x 10 cm), ώστε στέλνοντάς το στο φράγμα να φωτίζει όσο γίνεται περισσότερες χαραγές (grooves) του. Όσο περισσότερες γραμμές φωτίζονται, τόσο αυξάνεται η διακριτική του ικανότητα, δηλαδή η ικανότητα να



διαχωρίζει όλο και πιο κοντινές μεταξύ τους φασματικές γραμμές. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή της εστιακής απόστασης και της θέσης του φακού που μεταφέρει το φως από την έξοδο της οπτικής ίνας στην σχισμή εισόδου του φασματογράφου.

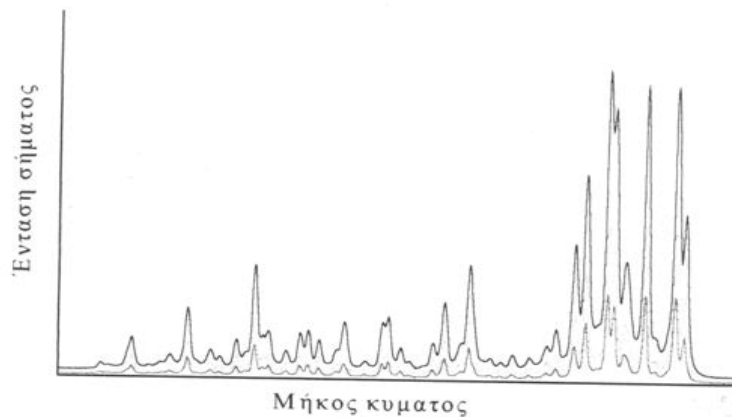
Ο ρόλος της σχισμής εισόδου είναι να ρυθμίσει κάθε φορά πόσο φως θα εισέρχεται στο φράγμα για ανάλυση. Όσο μικρότερη είναι η σχισμή εισόδου τόσο καλύτερα αναλύεται στα επιμέρους μήκη κύματος. Το πλάτος των φασματικών γραμμών μικραίνει, δηλαδή οι γραμμές γίνονται πιο λεπτές, με συνέπεια να ξεχωρίζουν καλύτερα τα όρια τους. Μειώνοντας όμως το πλάτος της σχισμής εισόδου η ένταση του σήματος μειώνεται με αποτέλεσμα κάποιες φασματικές γραμμές να εξασθενούν μέχρι εξαφάνισής τους. Μελετώντας το σήμα συναρτήσει του πλάτους της σχισμής εισόδου παρατηρείται μία περιοχή τιμών για την οποία και η ένταση του σήματος είναι αρκετή ώστε να εξάγονται ασφαλή συμπεράσματα και η διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου είναι η καλύτερη δυνατή. Από ένα σημείο και μετά η μείωση του πλάτους έχει αντίθετα αποτελέσματα [6.5].

Στην εικόνα (6.24) και εικόνα (6.25) που ακολουθούν φαίνεται η επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στις δύο παραμέτρους.



**Εικόνα (6.24):** Επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στην ευκρίνεια του φάσματος.

Στην εικόνα (6.24), όσο μικραίνει η σχισμή εισόδου, τόσο λεπταίνουν οι φασματικές γραμμές και η μεταξύ τους επικάλυψη.



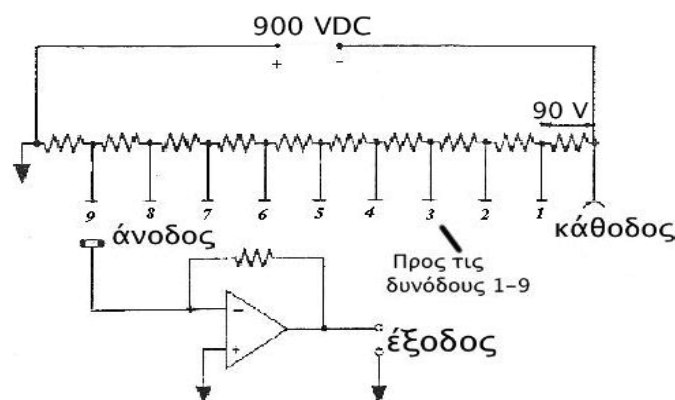
**Εικόνα (6.25):** Επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στην ένταση του φάσματος.

Στην εικόνα (6.25), όσο μικραίνει η σχισμή εισόδου μειώνεται και η ένταση των φασματικών γραμμών.

### 6.2.2.2 Φωτοπολλαπλασιαστής

Πολύ συχνά τα οπτικά σήματα που καταγράφονται και επεξεργάζονται είναι ασθενή. Για να είναι δυνατή η καταγραφή και η επεξεργασία τους, χρησιμοποιούνται διάφοροι ανιχνευτές φωτονίων, οι οποίοι μετατρέπουν το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό και ταυτόχρονα το ενισχύουν, έτσι ώστε να μπορεί να καταγραφεί και να γίνει αντικείμενο επεξεργασίας.

Ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι ένα όργανο πολύ σημαντικό στη φασματοσκοπία. Στην εικόνα (6.26) φαίνονται τα βασικά μέρη ενός φωτοπολλαπλασιαστή.



**Εικόνα (6.26):** Διαγραμματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των ηλεκτρικών κυκλωμάτων ενός φωτοπολλαπλασιαστή [6.13]

Η φωτοευαίσθητη κάθοδος του οργάνου έχει την ιδιότητα να εκπέμπει ηλεκτρόνια κάθε φορά που πάνω της προσπίπτει ένα φωτόνιο. Τα εκπεμπόμενα



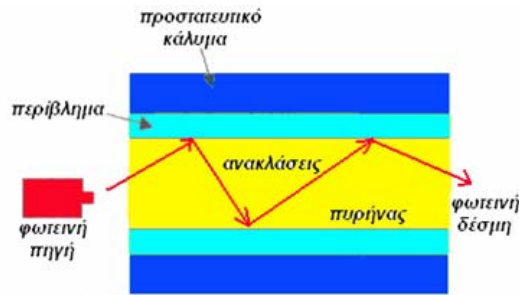
ηλεκτρόνια βρίσκονται σε ηλεκτρικό πεδίο τέτοιο, που οδηγούν σε διαδοχικά ηλεκτρόδια (δύνοδοι) και έχουν την ιδιότητα να εκπέμπουν αρκετά ηλεκτρόνια για κάθε ένα ηλεκτρόνιο που προσπίπτει σε αυτά. Η δύνοδος (1) βρίσκεται σε δυναμικό 90 Volt σε σχέση με την κάθοδο, η δύνοδος (2) βρίσκεται σε δυναμικό 90 Volt σε σχέση με την δύνοδο (1) κ.ο.κ. Με αυτόν τον τρόπο, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την κάθοδο πολλαπλασιάζονται στην πρώτη δύνοδο. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την πρώτη δύνοδο πολλαπλασιάζονται από τη δεύτερη κ.ο.κ. Στο τέλος της διαδρομής των ηλεκτρονίων, για κάθε φωτόνιο που έφτασε στην κάθοδο του οργάνου παράγονται από  $10^6$  έως και  $10^7$  ηλεκτρόνια, τα οποία οδηγούνται στην άνοδο. Όπως είναι προφανές, το οπτικό σήμα έχει πια μετατραπεί σε ηλεκτρικό, που μπορεί να μετρηθεί και να ενισχυθεί περισσότερο, εάν υπάρχει ανάγκη.

Οι φωτοπολλαπλασιαστές είναι πολύ ευαίσθητοι στην υπεριώδη και την ορατή ακτινοβολία και έχουν πολύ μικρούς χρόνους απόκρισης. Επειδή η έκθεση σε έντονο φως μπορεί να καταστρέψει το όργανο, είναι σκόπιμο να προφυλάσσονται με κατάλληλα καλύμματα. [6.13]

### **6.2.2.3 Η οπτική ίνα**

Η κατασκευή των οπτικών ινών βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης. Υπάρχουν πολλές γωνίες με τις οποίες το φως μπορεί να εισέλθει σε μία οπτική ίνα και να δημιουργήσει διαφορετικές γωνίες προσβολής της επικάλυψης, οι οποίες αναφέρονται ως ρυθμοί ή συχνότητες (modes) και αντιστοιχούν σε εγκάρσιους ρυθμούς ταλάντωσης. Οι ίνες που υποστηρίζουν πολλές συχνότητες διερχόμενου φωτός ονομάζονται πολύτροπες (MMF), ενώ εκείνες που μπορούν να μεταφέρουν μόνο μιας συχνότητας φως ονομάζονται single – mode fibers (SMF).

Οι μονότροπες οπτικές ίνες έχουν συνήθως διάμετρο πυρήνα περίπου 8 – 10  $\mu\text{m}$ , ενώ οι πολύτροπες 50 – 100  $\mu\text{m}$ . Οι μονότροπες οπτικές ίνες, σε αντίθεση με τις πολύτροπες, δεν διαχέουν τη δέσμη φωτός αλλά απαιτούν συγκέντρωση φωτός μεγάλης έντασης σε πυρήνα μικρής διαμέτρου, γεγονός που απαιτεί τη χρήση laser. Δηλαδή, η διάμετρος του πυρήνα να είναι στο ίδιο επίπεδο του μήκους κύματος του εκπεμπόμενου οπτικού σήματος. Η δομή των αγωγών φωτός που χρησιμοποιούνται ως οπτικές ίνες φαίνεται στην εικόνα (6.27).

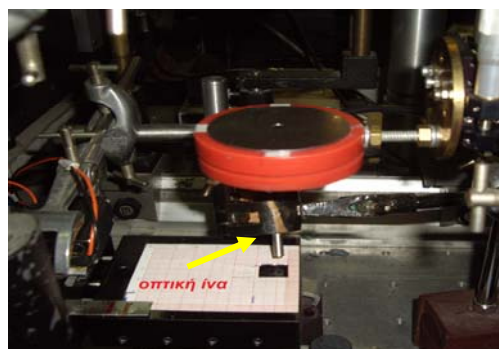


**Εικόνα (6.27):** Σχηματική παράσταση της οπτικής ίνας.

Ο εσωτερικός κυλινδρικός κεντρικός πυρήνας (core) κατασκευάζεται συνήθως από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου (σε καθαρή μορφή σχεδόν διαφανές γυαλί). Συγκεκριμένα, εάν το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί είναι γυαλί, ο δείκτης διάθλασης του είναι περίπου 1.5. Ο περιορισμός μέσα στον πυρήνα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που διαδίδεται κατά τον άξονα (κυματοδότηση), επιτυγχάνεται κάνοντας το δείκτη διάθλασης του πυρήνα μόλις περί το 1% μεγαλύτερο από αυτόν του μανδύα, ώστε να επανέρχεται το φως προς τον πυρήνα και να αποτρέπεται η διαφυγή του προς τον μανδύα.

Το περίβλημα ή μανδύας (cladding) περιβάλλει τον πυρήνα και αποτελείται από στρώμα γυαλιού πυριτίου ή πλαστικού υλικού με χαμηλό δείκτη διάθλασης. Το σύνολο προστατεύεται από πλαστικό στρώμα που αποτελείται από πολυαμίδια ή νήματα αρμιδίου και αυξάνει την αντοχή της ίνας.

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε μονότροπη ίνα από χαλαζία (quartz), η οποία φαίνεται στην εικόνα (6.28). Η ίνα τοποθετείται κοντά στην βάση πάνω στην οποία τοποθετείται ο στόχος και κοιτάει απευθείας το πλάσμα με στόχο να συλλέξει τον εκπεμπόμενο φθορισμό και να τον οδηγήσει στον μονοχρωμάτορα [6.12].



**Εικόνα (6.28):** Η οπτική ίνα της πειραματικής διάταξης.

### 6.2.3 Διαδικασία εγγράραξης του λεπτού υμενίου ZnO

Η διαδικασία εγγράραξης του λεπτού υμενίου οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) το οποίο προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Heliosphera, με χρήση laser (laser scribing) περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Αρχικά βάζουμε σε λειτουργία το Nd:YAG laser για να ζεσταθεί.
- Στη συνέχεια, ευθυγραμμίζουμε το μονοχρωμάτορα και ανοίγουμε την τάση της γεννήτριας τροφοδοσίας για τον φωτοπολλαπλασιαστή σε τάση  $< 700$  Volts.
- Επιλέγουμε στο μονοχρωμάτορα το μήκος κύματος της δέσμης που θέλουμε να καταγράψουμε. Για το υμένιο του οξειδίου του ψευδαργύρου, ZnO, τον ρυθμίζουμε στα 636.23 nm, γιατί στην περιοχή αυτή εμφανίζεται δυνατή γραμμή ψευδαργύρου.
- Συγχρονίζουμε τον παλμογράφο με το laser, μέσω της φωτοδιόδου.
- Ρυθμίζουμε τη δέσμη του laser έτσι ώστε να πέφτει κάθετα πάνω στο στόχο και ελέγχουμε για τυχόν ανακλάσεις της δέσμης.
- Καταγράφουμε και ρυθμίζουμε την ενέργεια του laser με τη βοήθεια ενός ενεργόμετρου.
- Βελτιστοποιούμε τη θέση της οπτικής ίνας για να έχουμε καλύτερο σήμα στον παλμογράφο.

(Για τη βελτιστοποίηση της θέσης της οπτικής ίνας χρησιμοποιούμε bulk στόχο Cu:

- Τοποθετείται ο στόχος Cu πάνω στην κινούμενη βάση και η δέσμη του laser προσπίπτοντας στην επιφάνεια του bulk Cu, την αποδομεί παράγοντας πλάσμα. Ο φθορισμός συλλέγεται από την οπτική ίνα και απεικονίζεται στην σχισμή του μονοχρωμάτορα, μέσω δύο φακών εστίασης.
- Ο μονοχρωμάτορας αναλύει το φως, μέσω του φράγματος περίθλασης και οδηγεί στην έξοδο την προεπιλεγμένου μήκος κύματος ακτινοβολία.
- Το οπτικό σήμα της εξερχόμενης από το μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας, διέρχεται από τον φωτοπολλαπλασιαστή, όπου μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ενισχύεται και καταλήγει στον παλμογράφο).

- Κινώντας τον εστιακό φακό, μέσω του μικρομετρικού κοχλία και παρατηρώντας το σήμα στον παλμογράφο, βρίσκουμε το σημείο εστίασης του φακού, το οποίο προκύπτει όταν μεγιστοποιείται η ένδειξη του παλμογράφου.
- Στην συνέχεια, τοποθετούμε το στόχο στον οποίο θέλουμε να πραγματοποιήσουμε εγχάραξη.
- Τέλος, ρυθμίζουμε την ταχύτητα κίνησης της βάσης και πραγματοποιούμε την εγχάραξη.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τον χαρακτηρισμό των λεπτών υμενίων Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO), Οξειδίου του Ψευδαργύρου με Χρυσό (Au:ZnO) καθώς και Au πάνω σε γυαλί (Au on glass), τα οποία αναπτύχθηκαν με την μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης (P.L.D.). Επίσης παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των Βιομηχανικών δειγμάτων ZnO, της ελληνικής εταιρείας παραγωγής φωτοβολταϊκών 2<sup>ης</sup> Γενιάς Heliosphera, όπου σε ένα εξ αυτών πραγματοποιήθηκε μικρο-εγχάραξη(scribing).

#### 7.1. Στάδια- Βήματα της Πειραματικής διαδικασίας.

Αρχικά ασχοληθήκαμε με την ανάπτυξη δομών λεπτών Υμενίων οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO) πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού (glass) εμπλουτισμένο με Na (γυαλί εργαστηρίου) που χρησιμοποιήσαμε στο Εργαστήριο laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Ε.Ι.Ε/ LATA. Η ανάπτυξη των υμενίων ZnO πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού(glass), πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης – PLD (Pulsed Laser Deposition).

Έλαβαν μέρος τρεις (3) εναποθέσεις για ανάπτυξη υμενίων ZnO, με τρεις διαφορετικούς στόχους: **(α)** Zn (Μεταλλικός), **(β)** In:ZnO (2% In) (κεραμικός), **(γ)** Al:ZnO (1,5% Al) (κεραμικός).

Εν συνεχεία στα υμένια ZnO που παρήχθησαν, πάρθηκαν οπτικές μετρήσεις: Διαπερατότητας- Transmission(T%) και Ανακλαστικότητα- Reflectivity(R%), στο φωτοφασματόμετρο (UV-VIS) του Εργαστηρίου laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Ε.Ι.Ε/LATA. Με τη βοήθεια της εφαρμογής του προγράμματος Origin και καταχωρώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων R% & T%, που πήραμε από το φωτοφασματόμετρο, απεικονίζουμε σε διαγράμματα τα αποτελέσματα T% & R%. Για τον υπολογισμό του πάχους των υμενίων ZnO, είναι απαραίτητα τα διαγράμματα του origin T% & R%, όπως αναφέραμε στο κεφ.5. Επίσης πάρθηκαν Εικόνες από το μηχάνημα A.F.M. (Atomic Force Microscopy),

δημοφιλές μηχάνημα δημιουργίας προφίλ επιφανειών τόσο για τοπογραφικές, όσο και για την μέτρηση δυνάμεων στην micro-nano κλίμακα, που πραγματοποιήθηκαν στο Ε.Μ.Π στην Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών. Σκοπός των μετρήσεων αυτών είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς το στρώμα του υμενίου του ZnO που αναπτύχθηκε κατά την παλμική εναπόθεσή του στο υπόστρωμα του γυαλιού και τον προσδιορισμό του πλήθους και του μεγέθους των σωματιδίων του ZnO.

Θέλοντας να βελτιώσουμε τις ιδιότητες των υμενίων του ZnO που παρήχθησαν, προβαίνουμε σε εναπόθεση Au (Χρυσού) πάνω σ' αυτά, ώστε να βελτιστοποιηθούν οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων μας, χωρίς όμως να δημιουργηθεί στρώμα (layer) Χρυσού, αλλά νανοσωματίδια Au που θα συμβάλλουν στην μείωση της Ανακλαστικότητας του υμενίου και συγκεκριμένα της **specular reflection** (κατοπτρικής ανάκλασης).

Για να έχουμε το κατάλληλο **πλήθος** και **μέγεθος** σωματιδίων χρυσού πάνω στο υπόστρωμα υμενίου ZnO, πρέπει να βρούμε τις «κατάλληλες συνθήκες εναπόθεσης του Au» που σημαίνει ότι από πριν πρέπει να έχουμε καθορίσει:

- α) Την **ενέργεια του laser [mj/p]**, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η αποδόμηση του στόχου (Au).
- β) Την **διάρκεια του χρόνου εναπόθεσης**.
- γ) Την **θερμοκρασία του Υποστρώματος**.

Το κατάλληλο σενάριο εξήχθει από μία σειρά εναποθέσεων Χρυσού (Au) πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού (glass) με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης (5 σενάρια) που αναλύονται στην συνέχεια του παρόντος Κεφαλαίου.

Εν συνεχεία, για κάθε ένα από τα παραπάνω Σενάρια(5), είδαμε τις οπτικές ιδιότητες των υμενίων, μέσω μετρήσεων: T% & R% στο φωτοφασματομέτρο, επίσης πάρθηκαν εικόνες από το οπτικό μικροσκόπιο του Εργαστηρίου του Ε.Ι.Ε. (Optical Microscope) καθώς και εικόνες από το A.F.M., αποκτώντας έτσι ολοκληρωμένη εικόνα των νανοσωματιδίων του Au πάνω στο Γυαλί. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, καταλήξαμε στο συμπέρασμα πως το καταλληλότερο Σενάριο, όσον αφορά το πλήθος και το μέγεθος των αναπτυσσόμενων σωματιδίων Au στην επιφάνεια του υποστρώματος του γυαλιού είναι:

♦ **Το Σενάριο 1° : [Ενέργεια laser: 15mJ/p, Χρόνος Εναπόθεσης Au: 2min,**

**Θερμοκρασία υποστρώματος: 140 °C].**

Ετσι λοιπόν επιλέγοντας το Σενάριο1 της Εναπόθεσης Au on glass, προβήκαμε στην εναπόθεση Au (χρυσού) σε υπόστρωμα υμενίων του ZnO, υπό τις συνθήκες του Σεναρίου1, παίρνοντας εκ νέου μετρήσεις διαπερατότητας(T%) και ανακλαστικότητας(R%) στο φωτοφασματομέτρο(UV-VIS), παρατηρώντας πως μεταβάλλονται οι οπτικές ιδιότητες με το Au (χρυσό).

Τέλος στα Βιομηχανικά Δείγματα ZnO: **α)**TCO-FC/ZnO(λεπτό υμένιο Οξειδίου του Ψευδαργύρου πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού), **β)**018 TCO-FC/aSi:1000nm(λεπτό υμένιο Οξειδίου του Ψευδαργύρου πάνω υπόστρωμα άμορφου Πυριτίου), της Heliosphera μελετήσαμε τις οπτικές τους ιδιότητες προβαίνοντας σε μετρήσεις R% & T% με το φασματομέτρο (UV-VIS) του E.I.E., κατόπιν υπολογίσαμε το πάχος του Υμενίου ZnO με βάση το Μαθηματικό τύπο του Manifacier που αναλύσαμε στο Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup> , βρίσκοντας ότι το πάχος που υπολογίσαμε ταυτίζεται με την τιμή του πάχους που μας είχαν αποστείλει από την Heliosphera.

Στο δείγμα **TCO-FC/ZnO**, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις (4) σειρές εγχαραξέων (scribing), αλλάζοντας κάθε φορά και κάποιες παραμέτρους, ώστε να επιτευχθεί σύμφωνα με τις προδιαγραφές, κανάλι μικρού πλάτους περί τα 50nm πλήρως αποδομημένο, εάν και εμείς τελικά επιτύχαμε 25-35nm. Ακολούθησαν οι συνήθεις πλέον μετρήσεις στο A.F.M και στο οπτικό μικροσκόπιο, όπου απεικονίσαμε την μορφολογία και το ανάγλυφο των αποδομημένων καναλιών.

## 7.2 Εναπόθεση και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων ZnO

Αρχικά έγινε η εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού (glass) στο Εργαστήριο laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Ε.Ι.Ε.

Όπως προαναφέραμε, έγιναν τρεις (3) σειρές εναποθέσεων, για τις ίδιες συνθήκες εναπόθεσης οι οποίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, με τρεις διαφορετικούς στόχους, μεταλλικού-ψευδαργύρου (Zn) και κεραμικών-οξειδίου του ψευδαργύρου με προσμίξεις αλουμινίου και ινδίου (ZnO:Al, ZnO:In).

| Συνθήκες<br>Εναπόθεση                 | Κωδικός δείγματος |                             |                               |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|
|                                       | 120612:#1         | 130612:#2                   | 140612:#3                     |
| Στόχος                                | Zn:<br>Μεταλλικός | In: ZnO (2%)<br>(κεραμικός) | Al: ZnO (1,5%)<br>(κεραμικός) |
| Πίεση O <sub>2</sub> (Pa)             | 30                | 30                          | 30                            |
| Μήκος Κύματος<br>Laser (nm)           | 355               | 355                         | 355                           |
| Διάρκεια<br>Εναπόθεσης (min)          | 180               | 180                         | 180                           |
| Θερμοκρασία<br>υποστρώματος (°C)      | 300               | 300                         | 300                           |
| Ενέργεια παλμού<br>του laser (mj/p)   | 16                | 17                          | 15                            |
| Απόσταση<br>ΣΤΟΧΟΥ-ΥΠΟΣΤΡ.<br>(mm)    | 45                | 45                          | 45                            |
| Απόσταση<br>Φακού – παραθύρου<br>(mm) | 70                | 70                          | 70                            |

*Πίνακας (7.1): Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης των λεπτών υμενίων ZnO*



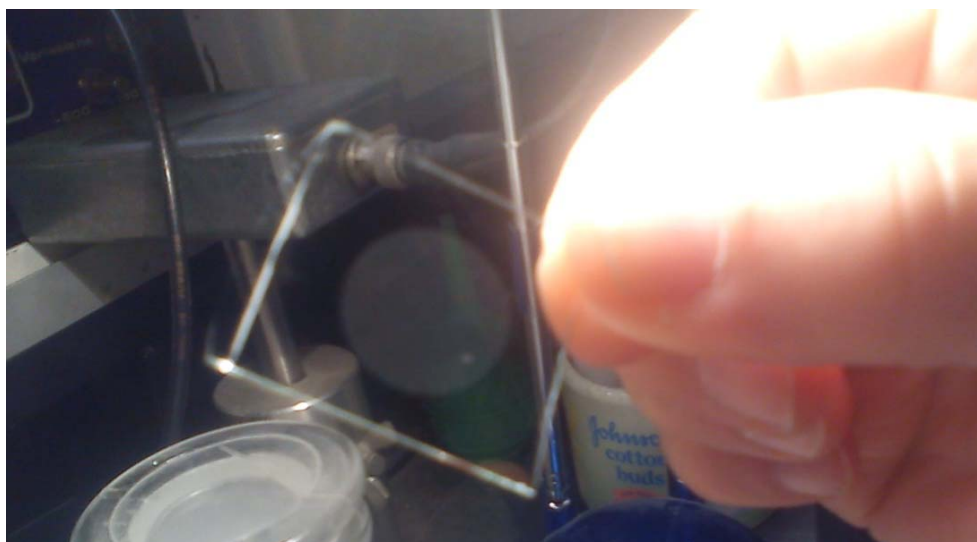
Οι οπτικές ιδιότητες των TCO είναι πολύ σημαντικές, καθώς εξ ορισμού πρέπει να έχουν υψηλή διαπερατότητα ( $T\%$ ), δηλαδή να είναι διαφανή. Οι οπτικές τους ιδιότητες (*ανακλαστικότητα* [ $R\%$ ], *διαπερατότητα* [ $T\%$ ] και *απορροφητικότητα* [ $A\%$ ]), εξαρτώνται έντονα από τις παραμέτρους εναπόθεσης. Τρεις σημαντικές από αυτές είναι: **α) η πίεση του οξυγόνου, β) η θερμοκρασία του υποστρώματος** κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, καθώς και **γ) η ενέργεια του laser** [mJ/p] που αποδομεί τον εκάστοτε στόχο [7.1]

Στις οπτικές ιδιότητες συμπεριλαμβάνεται και το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ), το οποίο για τα TCO πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 3eV, ώστε να μην απορροφά το υλικό στην ορατή περιοχή του φάσματος. Το ενεργειακό χάσμα μπορεί να μεταβάλλεται από προσμίξεις μετάλλων, κυρίως λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων [7.2].

Δεδομένου ότι το ZnO θα χρησιμοποιηθεί ως διαπερατό παράθυρο του ηλιακού κυττάρου, οι οπτικές του ιδιότητες είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Εμείς γενικά, θέλουμε τα δείγματά μας (TCO/ υμένα ZnO στην περίπτωσή μας), να είναι διαπερατά στην ορατή περιοχή (400-800nm) και ανακλαστικά στην υπέρυθρη.

Είναι προφανές ότι για τις ποικίλες εφαρμογές των TCO δεν υπάρχει ένα υλικό απόλυτα κατάλληλο για όλες. Ανάλογα με το ποια ιδιότητα είναι πιο σημαντική, η καλύτερη επιλογή είναι διαφορετική. Τα λεπτά υμένα θα χρησιμοποιηθούν ως πρόσθια επαφή και ταυτόχρονα «παράθυρο» της φωτοβολταϊκής κυψέλης, έτσι το καταλληλότερο υλικό είναι το ZnO, αφού απαιτείται να παρουσιάζουν μεγάλη διαπερατότητα, γι αυτό και ασχοληθήκαμε με αυτό (ZnO) στην παρούσα διπλωματική εργασία. Επίσης είναι υλικό με την μεγαλύτερη δυνατότητα εγχάραξης και μπορεί να αναπτυχθεί σε χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος σε σχέση με άλλα υλικά των TCO [7.15].

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7.1, τα λεπτά υμένα της εργασίας αναπτύχθηκαν πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού θερμοκρασίας 300°C και πίεσης οξυγόνου  $O_2$  30 Pa. Η θερμοκρασία και η πίεση επιλέχθηκαν βάσει προηγούμενων εργασιών και μελέτης της βιβλιογραφίας [7.3],[7.4], καθώς έχει αποδειχθεί ότι λεπτά υμένα ZnO ανεπτυγμένα με την μέθοδο P.L.D, υπό αυτές τις συνθήκες είναι υψηλής ποιότητας αφού παρουσιάζουν τις καλύτερες ιδιότητες. Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες συνθήκες, αναλύονται παρακάτω.



***Εικόνα (7.1):** Λεπτό υμένιο  $\text{ZnO}$  σε υπόστρωμα γυαλιού που έχει παραχθεί από μεταλλικό στόχο  $\text{Zn}$ .*

#### **α) Θερμοκρασία Υποστρώματος**

Παρατηρούμε πως στους **300°C θερμοκρασία υποστρώματος**, η επιφάνεια του υμενίου  $\text{ZnO}$  με PLD είναι ικανοποιητική, διατηρώντας υψηλή την διαπερατότητά του.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος η επιφανειακή τραχύτητα  $R_a$  του υμενίου είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα το φως να σκεδάζεται και η διαπερατότητα ( $T\%$ ) να μειώνεται [7.2]. Επίσης, έχει αποδειχθεί από προηγούμενες εργασίες ότι η θερμοκρασία των 300°C βελτιώνει την κρυσταλλικότητα του υμενίου  $\text{ZnO}$ , καθώς η μεγάλη θερμοκρασία του υποστρώματος, αυξάνει την κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων ατόμων και επιταχύνει την διάσχυσή τους σε ευνοϊκότερες ενεργειακές θέσεις.

#### **β) Πίεση Αερίου:**

Στην μέθοδο P.L.D. η αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας των αποδομημένων σωματιδίων, λόγω των κρούσεων αυτών με τα μόρια του αερίου. Συνεπώς, όσο αυξάνεται η πίεση του  $\text{O}_2$ , ο βομβαρδισμός του υμενίου είναι πιο ήπιος, δεδομένου ότι η κινητική ενέργεια των

σωματιδίων που θα φθάσουν στο υπόστρωμα, θα είναι μικρότερη. Άρα θα υπάρχει αρκετός χρόνος για τα εναποτιθέμενα άτομα, να διαχυθούν σε σταθερές θερμοδυναμικά θέσεις, πριν καλυφθούν από το επόμενο στρώμα ατόμων, αναπτύσσοντας υμένια ZnO υψηλής κρυσταλλικότητας.

**Η τιμή της πίεσης του αντιδρώντος αερίου ( $O_2$ )** που εκλέχθηκε για την πραγματοποίηση της εναπόθεσης ήταν τα **30 Pa**. Το ZnO όταν αναπτύσσεται δεν είναι στοιχειομετρικό και παρουσιάζει ενδογενείς ατέλειες δομής, όπως ενδοπλεγματικές θέσεις ψευδαργύρου ( $Zn_{in}$ ) και κενές θέσεις οξυγόνου ( $V_o$ ), τα οποία έχουν περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο της εργασίας (βλέπε εικ.(2.23)). Το φαινόμενο είναι εντονότερο όταν η εναπόθεση του ZnO γίνεται σε ατμόσφαιρα με ανεπαρκή παρουσία  $O_2$ . Οι ενδογενείς αυτές ατέλειες μπορούν να μειωθούν με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου  $O_2$  [7.5], παράγοντας υμένια με καλύτερη κρυσταλλικότητα και πιο στοιχειομετρικά.

Όσον αφορά την συσχέτιση του πάχους των υμενίων με την πίεση του αντιδρώντος αερίου, παρατηρούμε ότι ο ρυθμός εναπόθεσης επηρεάζεται από την πίεση του  $O_2$  και συγκεκριμένα μεγάλες τιμές πίεσης οδηγούν σε χαμηλότερο ρυθμό εναπόθεσης. Έτσι εξηγείται και η μείωση του πάχους με την αύξηση της πίεσης του οξυγόνου [7.6].

### **γ) Πυκνότητα Ενέργειας Laser**

Μια άλλη παράμετρος της μεθόδου P.L.D., που επηρεάζει σημαντικά τις οπτικές ιδιότητες του εναποτιθέμενου υμενίου, είναι η πυκνότητα ενέργειας του laser ( $J/cm^2$ ).

Το υμένιο ZnO που εναποτέθηκε με χαμηλή πυκνότητα ενέργειας laser εμφανίζει αυξημένο αριθμό σωματιδίων στην επιφάνεια του. Για χαμηλές πυκνότητες ενέργειας του laser, ο κάθε παλμός του απλά θερμαίνει και τήκει τον στόχο, έχοντας ως αποτέλεσμα την εκτόξευση τηγμένων σωματιδίων απ' αυτόν, που εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Με την αύξηση της πυκνότητας της ενέργειας του laser ξεπερνάται το κατώφλι της θερμικής αποδόμησης του στόχου, οδηγώντας στην ανάπτυξη υμενίων ZnO ομοιόμορφης επιφάνειας απαλλαγμένης από σωματίδια.

Όσο μειώνεται η πυκνότητα της ενέργειας του laser, μειώνεται και η κινητική ενέργεια των ατόμων που εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Συνεπώς, τα άτομα αυτά

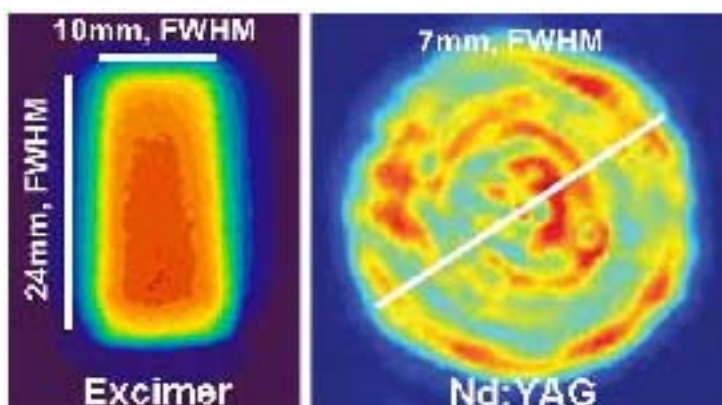
δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να διαχυθούν και να αναπτύξουν ομοιόμορφο υμένιο  $\text{ZnO}$ , με αποτέλεσμα να υπεραναπτύσσονται σημειακά, δημιουργώντας συσσωματώματα βελονοειδούς σχήματος στην επιφάνειά τους.

Ο σχηματισμός σωματιδίων του στόχου στην επιφάνεια του λεπτού υμενίου, είναι ένα από τα προβλήματα που παρουσιάζει η μέθοδος της P.L.D. Η δημιουργία τους οφείλεται στην εκτόξευση υλικού από το στόχο, το οποίο κατά την ακτινοβόλησή του από το laser, δεν αποδομήθηκε, αλλά υπό τη μορφή υγρών σταγονιδίων εναποτέθηκε στο υπόστρωμα [7.7]. Είναι γνωστό ότι η ύπαρξη σταγονιδίων στην επιφάνεια του υμενίου είναι άμεση συνέπεια, τόσο **α) της θερμικής αλληλεπίδρασης του στόχου με την πηγή ακτινοβόλησης**, όσο και **β) της φύσης του στόχου**.

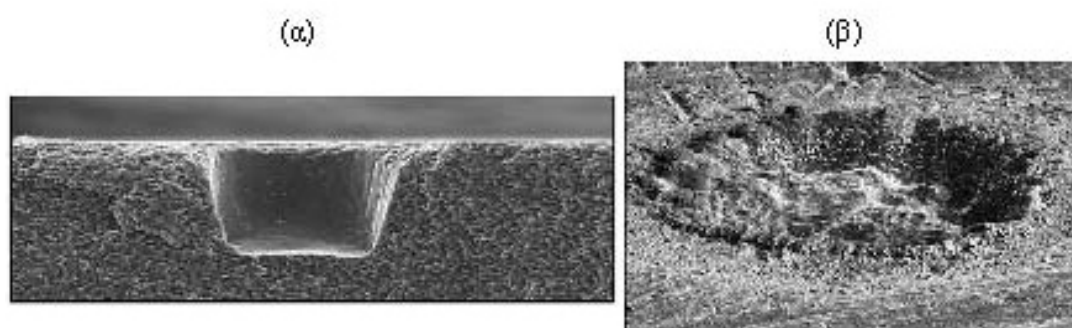
Πιο συγκεκριμένα, στον θάλαμο εναπόθεσης, τα αποδομημένα σωματίδια αλληλεπιδρούν όλο και περισσότερο με τα μόρια του αερίου ( $\text{O}_2$ ) και πριν ακόμη φθάσουν στο υπόστρωμα δημιουργούν συσσωματώματα, μέσω του μηχανισμού ατομοποίησης και ανάπτυξης, έχοντας σαν αποτέλεσμα την εναπόθεση μεγαλύτερων κόκκων στο υπόστρωμα. Εξαιτίας της πίεσης  $\text{O}_2$  (30 Pa) και της αύξησης των κρούσεων με τα αποδομημένα σωματίδια, δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια να διαχυθούν ομοιόμορφα στο υπόστρωμα, μ' αποτέλεσμα να υπεραναπτύσσονται σημειακά υπό μορφή συσσωματωμάτων, αυξάνοντας την επιφανειακή τραχύτητα του υμενίου Ra [7.16]. Επίσης, η επιφανειακή τραχύτητα αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος και κατά συνέπεια μειώνεται και η διαπερατότητα του υμενίου.

#### **α) Θερμική αλληλεπίδραση του στόχου με την πηγή ακτινοβόλησης.**

Το Nd: YAG laser, λόγω του ενεργειακά ανομοιόμορφα κατανεμημένου προφίλ του, προκαλεί τήξη και ανεξέλεγκτη εκτόξευση υλικού, λόγω διαφορετικής επιφανειακής κατανομής της πυκνότητας ενέργειας του laser(εικ. 7.2).



**Εικόνα (7.2):** Μια τυπική κατανομή της ενέργειας στο προφίλ της δέσμης του excimer laser (αριστερά) και του Nd: YAG laser (δεξιά) [7.8]



**Εικόνα (7.3):** α) Τυπική κάθετη τομή αποδόμησης στόχου (πολυαμίδιο) με χρήση excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248nm, β) Τυπική ζώνη αποδόμησης στόχου (νιτρίδιο του αλουμινίου) με Nd: YAG laser 266nm [7.8]

### **β) Φύση του στόχου.**

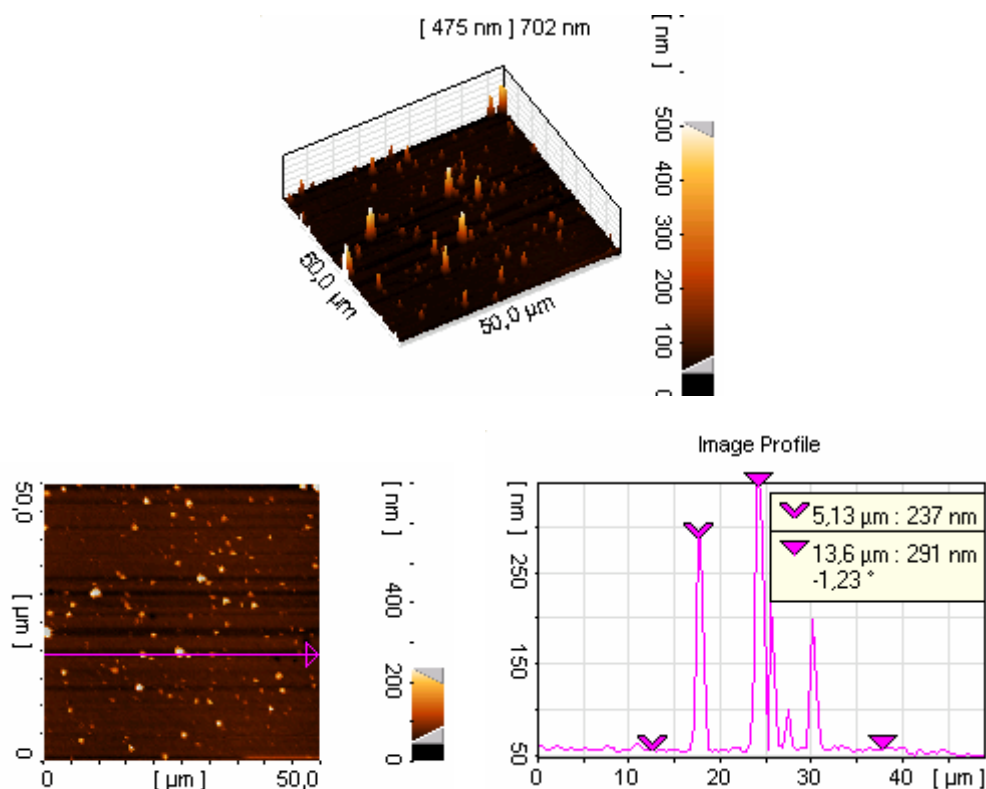
#### **• ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΣΤΟΧΟΣ Zn**

Για την αποδόμηση του στόχου, η ελάχιστη απαίτηση που θα πρέπει να πληρείται, είναι ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης του υλικού στο δεδομένο μήκος κύματος του laser. Με βάση το μοντέλο του R. K. Singh κ.α. [7.9], όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής απορρόφησης, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη (σε βάθος) από την ακτινοβολία. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας του υλικού που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του στόχου, οδηγεί σε μικροεκρήξεις και αποκόλληση του υλικού.

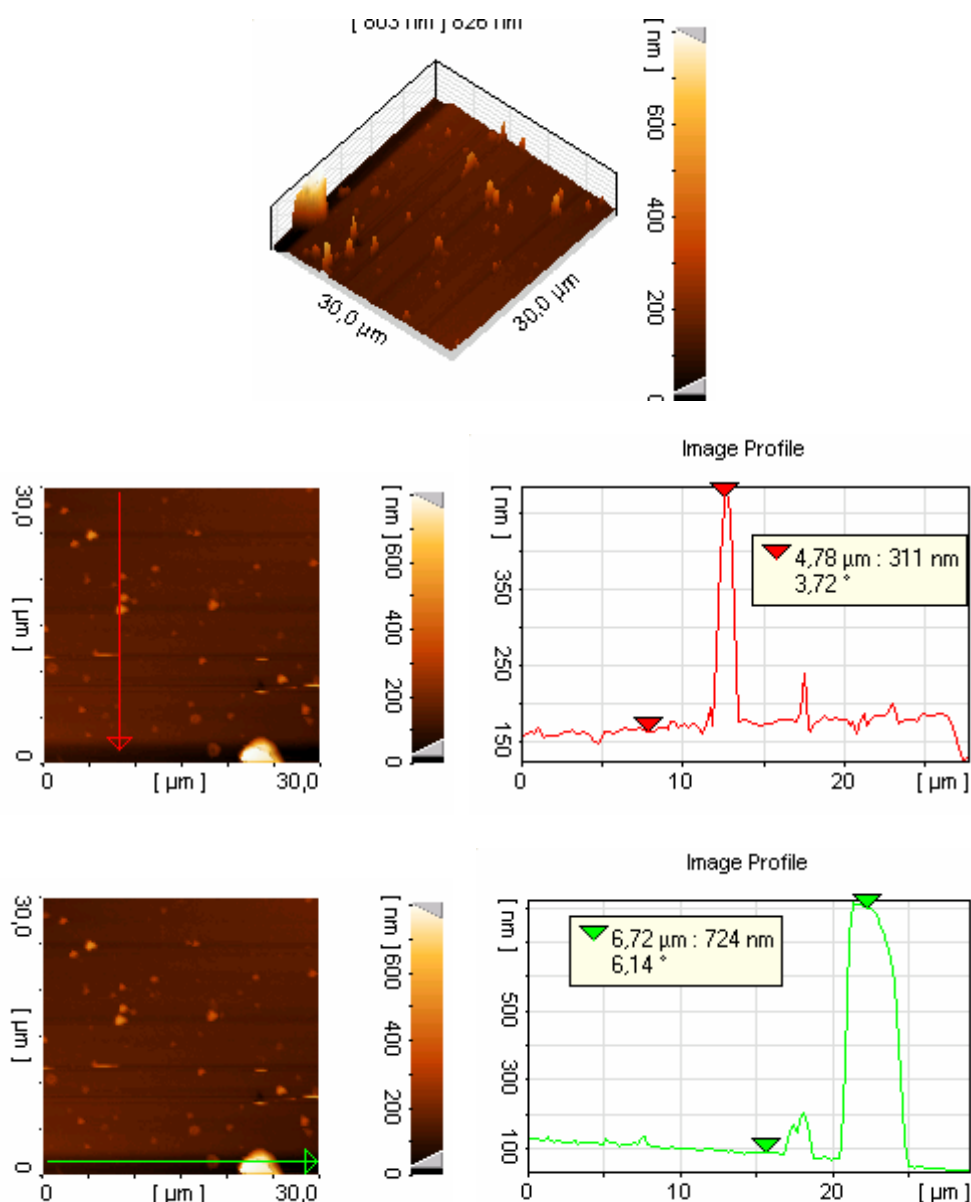
Η εναπόθεση του ZnO με την μέθοδο P.L.D., μπορεί να πραγματοποιηθεί ικανοποιητικά από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn, παρουσία αντιδρώντος

αερίου  $O_2$  στον θάλαμο εναπόθεσης. Παρ' όλο που ο μεταλλικός στόχος είναι διαθέσιμος στο εμπόριο και μάλιστα σε πολύ ψηλή καθαρότητα, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα. Λόγω της υψηλής ανακλαστικότητας που παρουσιάζει [7.10], ο ρυθμός αποδόμησής του (Zn μεταλλικός) είναι μικρός και κατά συνέπεια και ο ρυθμός εναπόθεσης των εναποτιθέμενων σωματιδίων.

Τα λεπτό υμένιο ZnO που παράχθηκε από την αποδόμηση του **μεταλλικού στόχου Zn**, εμφάνισε σωματίδια στην επιφάνεια του, που οφείλονται στα σταγονίδια που εκτοξεύονται από το στόχο (σημείο τήξης  $Zn=420^\circ C$ ) [7.11], όπως διαπιστώθηκε από τις εικόνες που καταγράφηκαν με το AFM για να μελετηθεί η μορφολογία της επιφάνειας.



**Εικόνα (7.4):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της επιφάνειας λεπτού υμενίου ZnO που παράχθηκε από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn.



**Εικόνα (7.5):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM σε επιφάνεια  $30 \times 30 \mu\text{m}$ , λεπτού υμενίου ZnO που παράχθηκε από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn.

Από τις παραπάνω εικόνες διαπιστώνουμε την παρουσία αρκετών σωματιδίων στην επιφάνεια του υμενίου, όπως αναμενόταν. Τα νανοσωματίδια έχουν στρογγυλό σχήμα και είναι ομοιόμορφα κατανομημένα. Οι διαστάσεις τους είναι διαμέτρου  $\sim 2,5 \mu\text{m}$  και το ύψος κυμαίνεται από 237 – 724 nm. Η τραχύτητα μετρήθηκε στα 9,6 nm.

Το AFM μπορεί να σαρώσει περιοχή μέχρι τα  $50 \mu\text{m}$ . Γι' αυτό τον λόγο στις εικόνες που βλέπουμε πιο πάνω, φαίνεται ένα μέρος της εναποτεθειμένης περιοχής.

### • ΚΕΡΑΜΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ:

Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το υλικό του κεραμικού στόχου να έχει πολύ μεγάλη πυκνότητα, ώστε κατά τη διαδικασία της αποδόμησης του να αποφευχθεί ο σχηματισμός σωματιδίων στην επιφάνεια του υμενίου. Επιπλέον, το ZnO έχει αρκετά υψηλό σημείο τήξης ( $1975^{\circ}\text{C}$ ) και μεταβαίνει από την κατάσταση τήξης στην αέρια κατάσταση, χωρίς να υφίσταται κάποιον μετασχηματισμό φάσης [7.11].

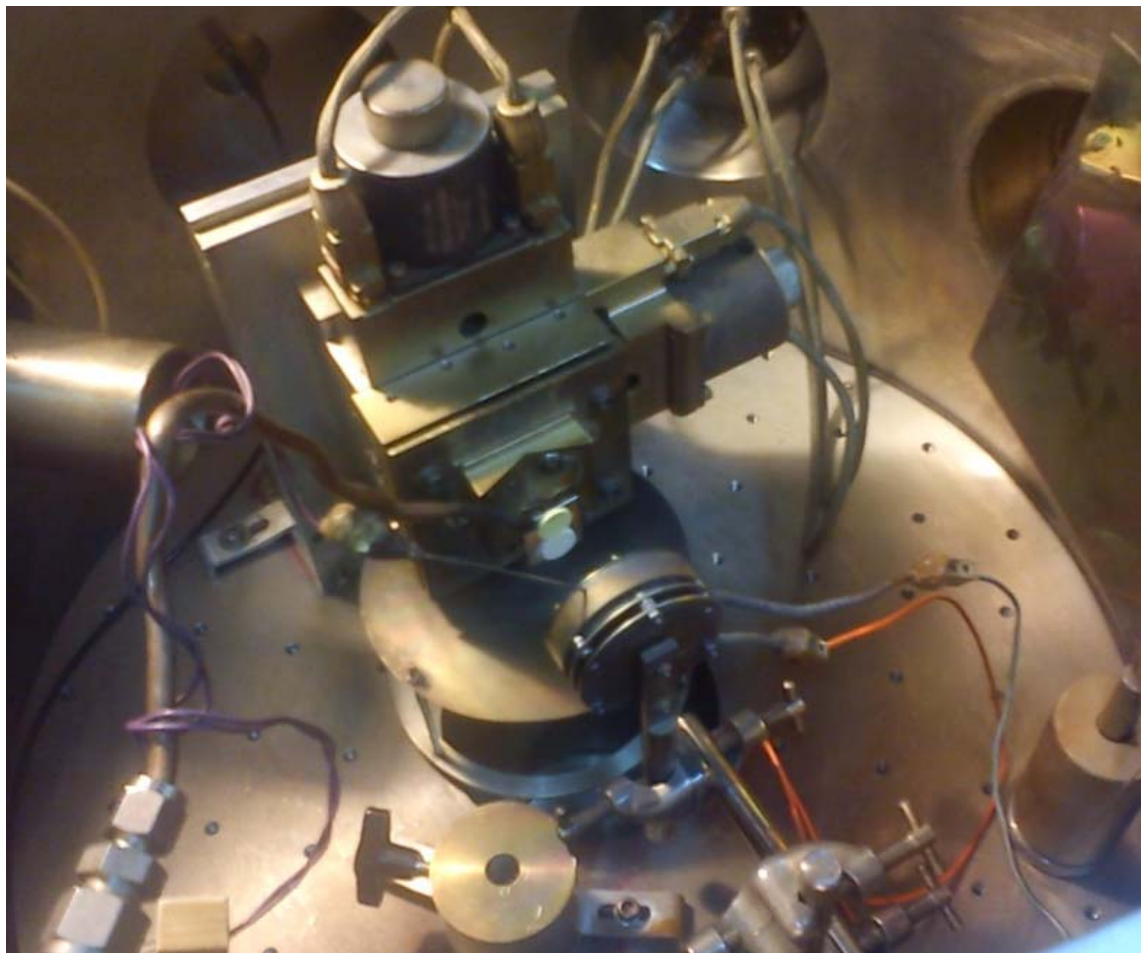
Επίσης το ZnO είναι ένα αρκετά κατάλληλο υλικό ως στόχος στην P.L.D. για εναπόθεση ομοιόμορφων και χωρίς σωματίδια στην επιφάνεια των υμενίων ZnO. Παρόλο που το ZnO εξαχνώνεται στο σημείο τήξης του, έχει αποδειχθεί ότι η κατάσταση τήξης του, διαρκεί πεπερασμένο χρονικό διάστημα και μπορεί να αποτελέσει πηγή εκτόξευσης σωματιδίων [7.11], όπως θα διαπιστώσουμε στην συνέχεια στις εικόνες που πάρθηκαν από το AFM, την ύπαρξη σωματιδίων στις επιφάνειες των υμενίων.

Παρόλο που οι στόχοι ZnO:In, ZnO:Al είναι κεραμικοί, για την ανάπτυξη στοιχειομετρικού υμενίου ZnO είναι απαραίτητη κατά την εναπόθεση, η παρουσία αντιδρώντος αερίου- $\text{O}_2$  [7.12]

Από τη βιβλιογραφία, για τους κεραμικούς στόχους, για πίεση έως 40 Pa έχουμε ανάπτυξη ομοιόμορφων υμενίων ZnO, με πολύ λίγα σωματίδια, διότι σε χαμηλή πίεση π.χ. 5 Pa το υμένιο εμφανίζει ανομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του υποστρώματος. Επίσης από προηγούμενες εργασίες και τη βιβλιογραφία, για μεγαλύτερη πίεση πάνω από 40Pa, αυξάνει το μέγεθος των σωματιδίων στο υμένιο, μ'αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας Ra και την μείωση της διαπερατότητας [7.13].

Ο ρυθμός εναπόθεσης από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO, είναι μεγαλύτερος από την αποδόμηση του μεταλλικού στόχου, για εναποθέσεις σε θερμοκρασία υποστρώματος  $300^{\circ}\text{C}$ . Αυτό συμβαίνει γιατί ο κεραμικός στόχος έχει μικρότερη ανακλαστικότητα, μ'αποτέλεσμα να αποδομείται περισσότερο υλικό από αυτόν. Εννοείται ότι το πάχος των υμενίων από την αποδόμηση κεραμικών στόχων αναμένεται να είναι μεγαλύτερο των υμενίων από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn [7.13].





*Εικόνα (7.6 α): Άποψη του θαλάμου εναπόθεσης με τους κεραμικούς στόχους ZnO, πριν από την εναπόθεση. [α) ZnO(2%In)\_άνω στόχος, β) ZnO(1.5%Al)\_κάτω στόχος].*

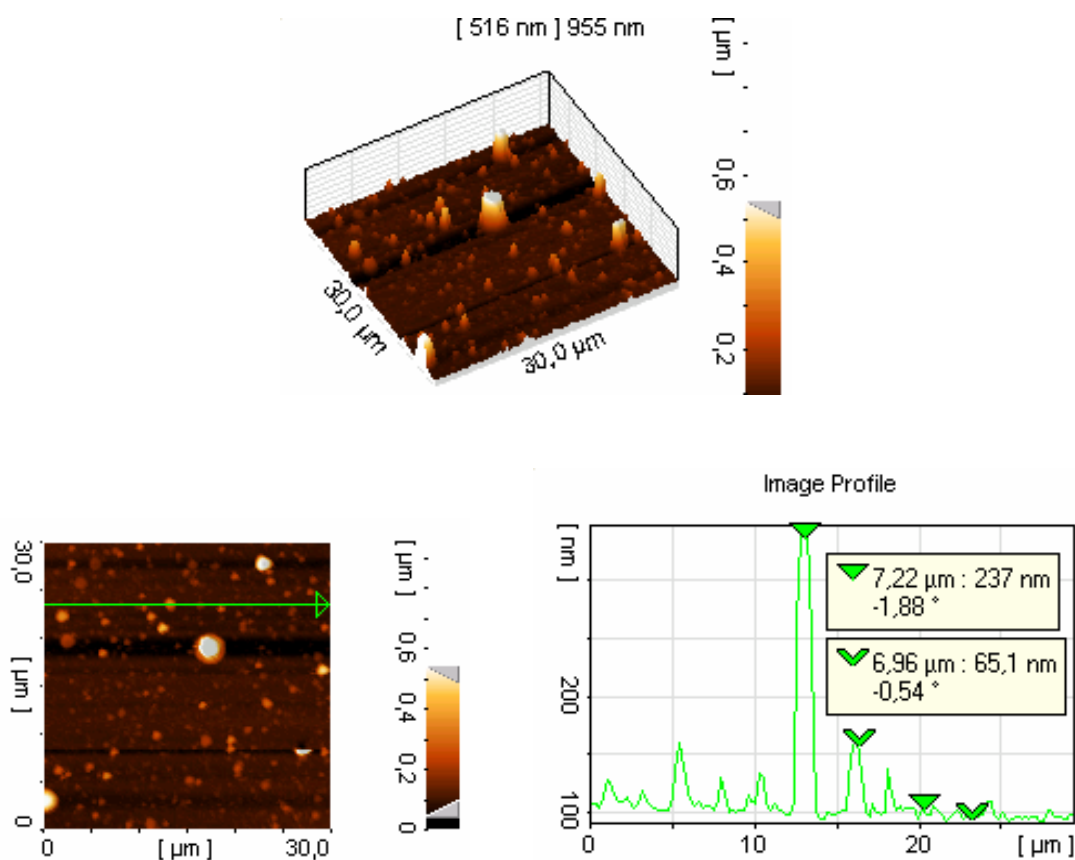


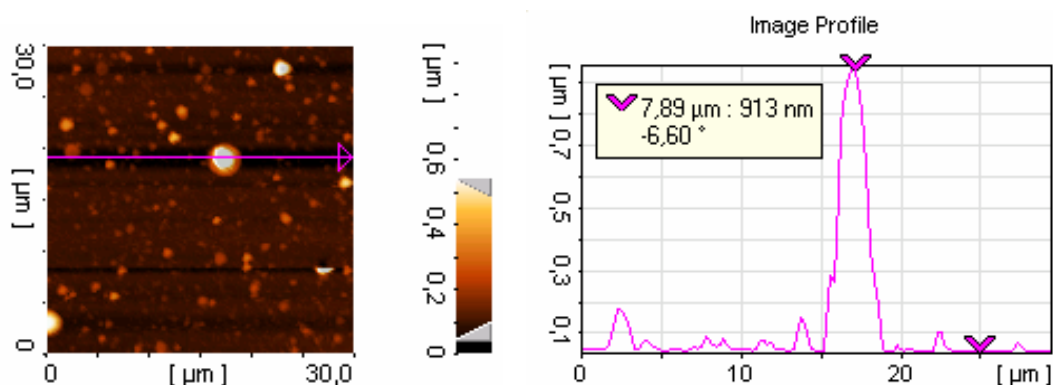
***Εικόνα (7.6 β):** Άποψη του θαλάμου εναπόθεσης με τους κεραμικούς στόχους ZnO, μετά την εναπόθεση, που έχουν αποδομηθεί. [α) ZnO(2%In)\_άνω στόχος, β) ZnO(1.5%Al)\_κάτω στόχος].*

• **Κεραμικός στόχος Al:ZnO (1.5%/w)**

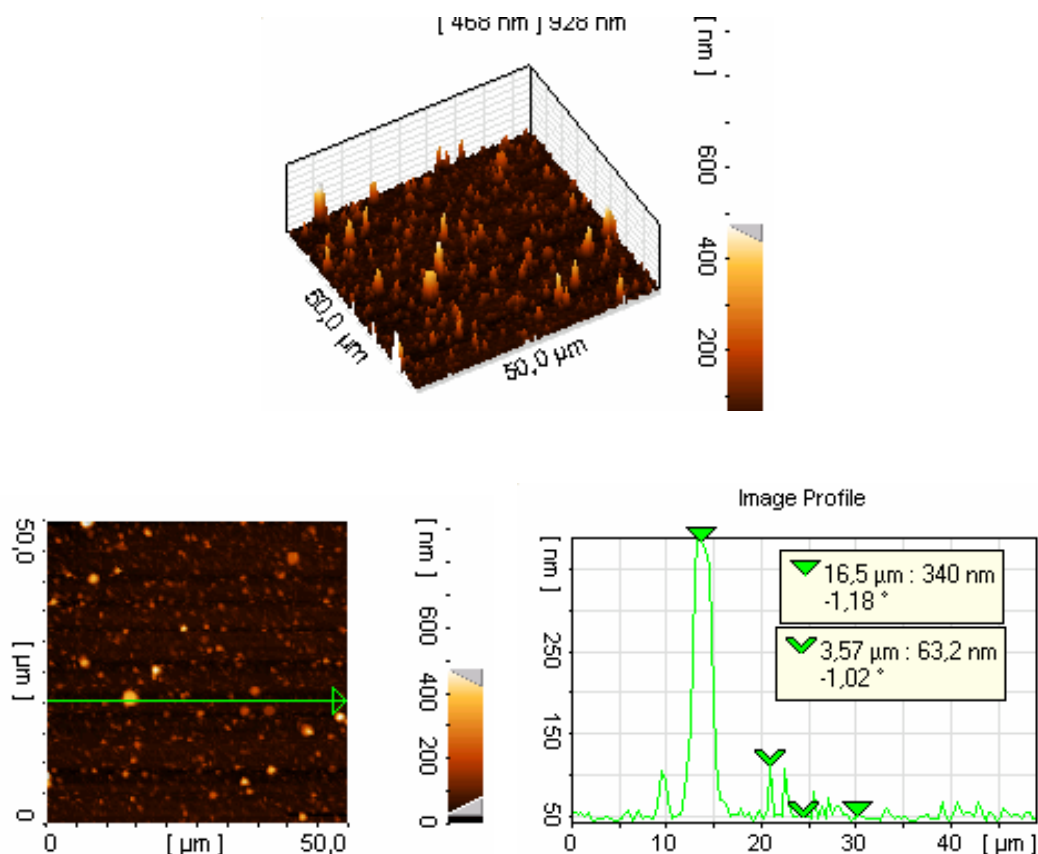
Κατά την αποδόμηση του **κεραμικού στόχου Al:ZnO** με περιεκτικότητα Al **1.5%/w** και ενέργεια παλμού laser 15mJ/p, το στοιχείο του στόχου με την μικρότερη θερμοκρασία τήξης και εξάχνωσης (ZnO), είναι πιο εύκολο να αποδομηθεί και να εναποτεθεί στο υπόστρωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση του Al στο παραγόμενο λεπτό υμένιο ZnO, να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στον στόχο. Συγκεκριμένα το ZnO έχει θερμοκρασία τήξης και εξάχνωσης: 1975°C, ενώ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχει θερμοκρασία τήξης 2050°C και εξάχνωσης 2977°C.

Το Al στο πλέγμα του ZnO υποβιβάζει την κρυσταλλική ποιότητα του υμενίου, διότι η ύπαρξη ατόμων Al στα όρια των κόκκων, εμποδίζει την ανάπτυξη των κόκκων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να εναποτίθενται σταγονίδια στην επιφάνεια του υμενίου, λόγω της πρόσμιξης του Al και αύξηση της μέσης τραχύτητας Ra του παραγόμενου υμενίου. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις που λάβαμε από το AFM, σαρώνοντας διαφορετικές περιοχές του λεπτού υμενίου (εικ. 7.7 – 7.8)





**Εικόνα (7.7):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM σε επιφάνεια 30x30μm, λεπτού υμενίου ZnO που παράχθηκε από την αποδόμηση κεραμικού στόχου Al:ZnO(1.5%/w).



**Εικόνα (7.8):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM σε επιφάνεια 50x50μm, λεπτού υμενίου ZnO που παράχθηκε από την αποδόμηση κεραμικού στόχου Al:ZnO(1.5%/w).

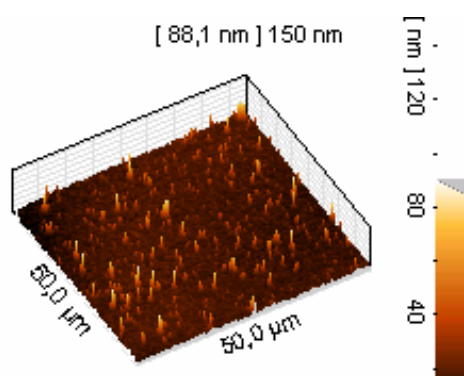
Παρατηρείται ότι έχουμε μεγάλο πλήθος νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια του υμενίου, τα οποία έχουν στρογγυλό σχήμα, αλλά οι διαστάσεις τους ποικίλουν από 63,2– 913 nm σε ύψος και το πιο μεγάλο νανοσωματίδιο απ'ότι

εμφανίζεται στη εικόνα του AFM, έχει διάμετρο  $\sim 3.5\mu\text{m}$ . Επιπλέον σε κάποιες περιπτώσεις έχουμε και τη δημιουργία αρκετά μεγάλων νανοσωματιδίων, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δραματική αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας Ra του υμενίου στα 23 nm, αρκετά μεγαλύτερη από την επιφανειακή τραχύτητα του υμενίου ZnO που παράχθηκε από την αποδόμηση του μεταλλικού στόχου του Zn.

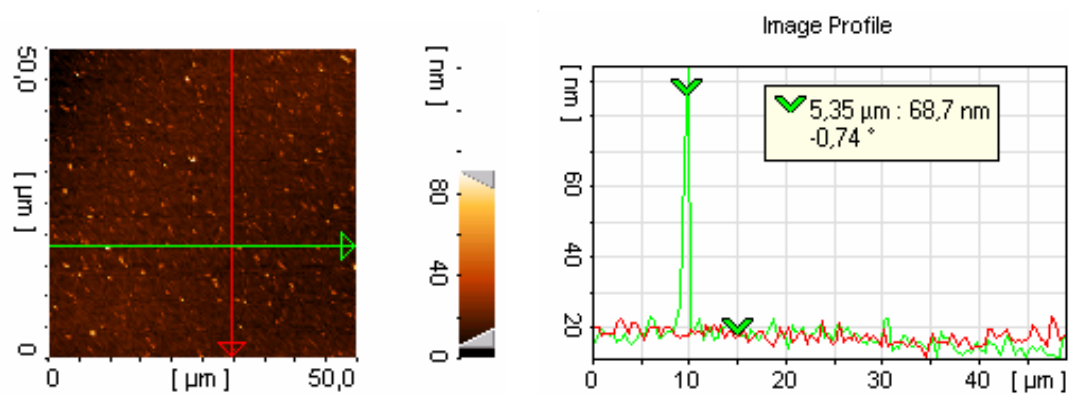
• **Κεραμικός στόχος In:ZnO (2%/w)**

Το  $\text{In}_2\text{O}_3$  στον κεραμικό στόχο έχει ομοιόμορφη κατανομή. Η θερμοκρασία τήξης και εξάχνωσης του  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $1910^\circ\text{C}$  και  $850^\circ\text{C}$  αντιστοίχως) είναι μικρότερη από αυτή του ZnO. Επομένως, επιτυγχάνεται ομοιόμορφη αποδόμηση του στόχου και δεν παρουσιάζονται τα προβλήματα με τον στόχο του Al: ZnO, αν και στην παρούσα εργασία τα ποσοστά των προσμίξεων και στους δύο στόχους είναι μικρά. Επίσης η ιοντική ακτίνα του In στο πλέγμα του στόχου, είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του Al, μ' αποτέλεσμα τα σωματίδια που θα υπάρχουν στο υμένιο κατά την εναπόθεση να είναι κατά πολύ μικρότερα από αυτά του Al.

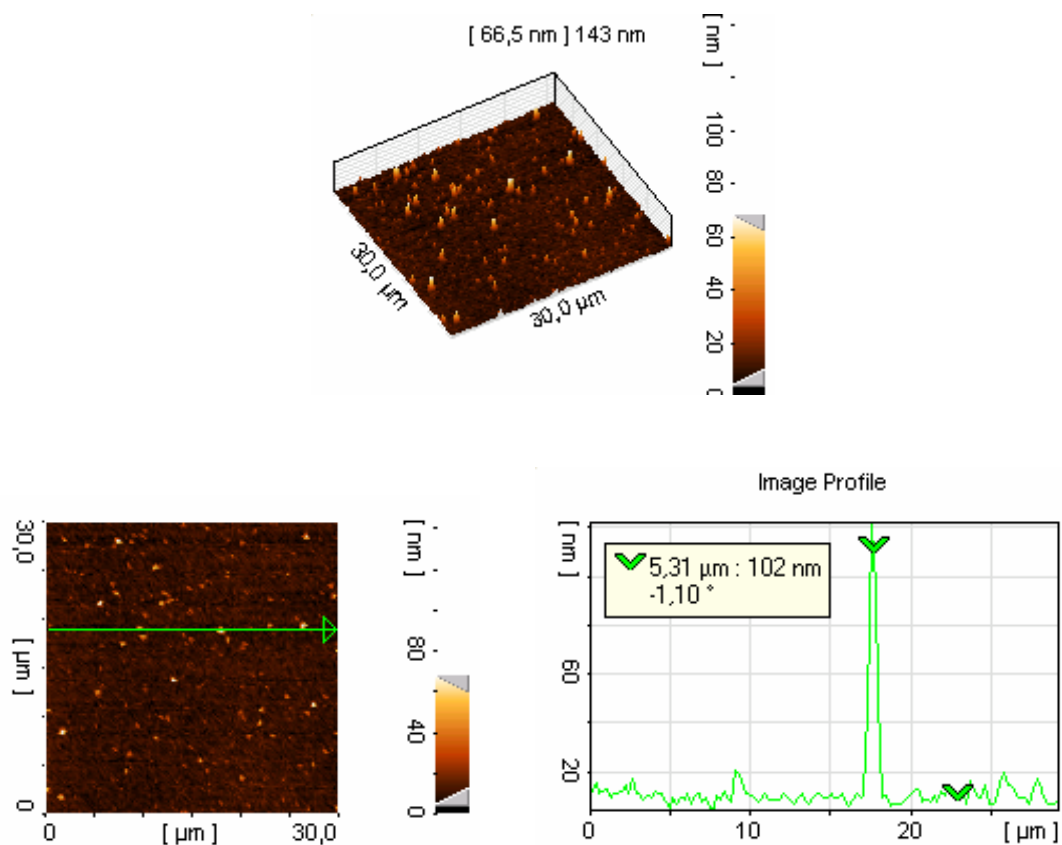
Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες (7.9) – (7.10) του υμενίου παρακάτω. Παρατηρούμε ότι η επιφάνεια είναι ομοιόμορφη και παρουσιάζει μικρά νανοσωματίδια, διαστάσεων από 68.7 – 102 nm, σε ύψος και μικρής διαμέτρου  $\sim 1.5\mu\text{m}$ . Η επιφανειακή τραχύτητα μετρήθηκε στα 3.6 nm, αρκετά πιο μικρή σε σχέση με τις προηγούμενες δύο (2) περιπτώσεις.







**Εικόνα (7.9):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM σε επιφάνεια 50x50μm, λεπτού υμενίου ZnO που παράχθηκε από την αποδόμηση κεραμικού στόχου In:ZnO(2%/w).

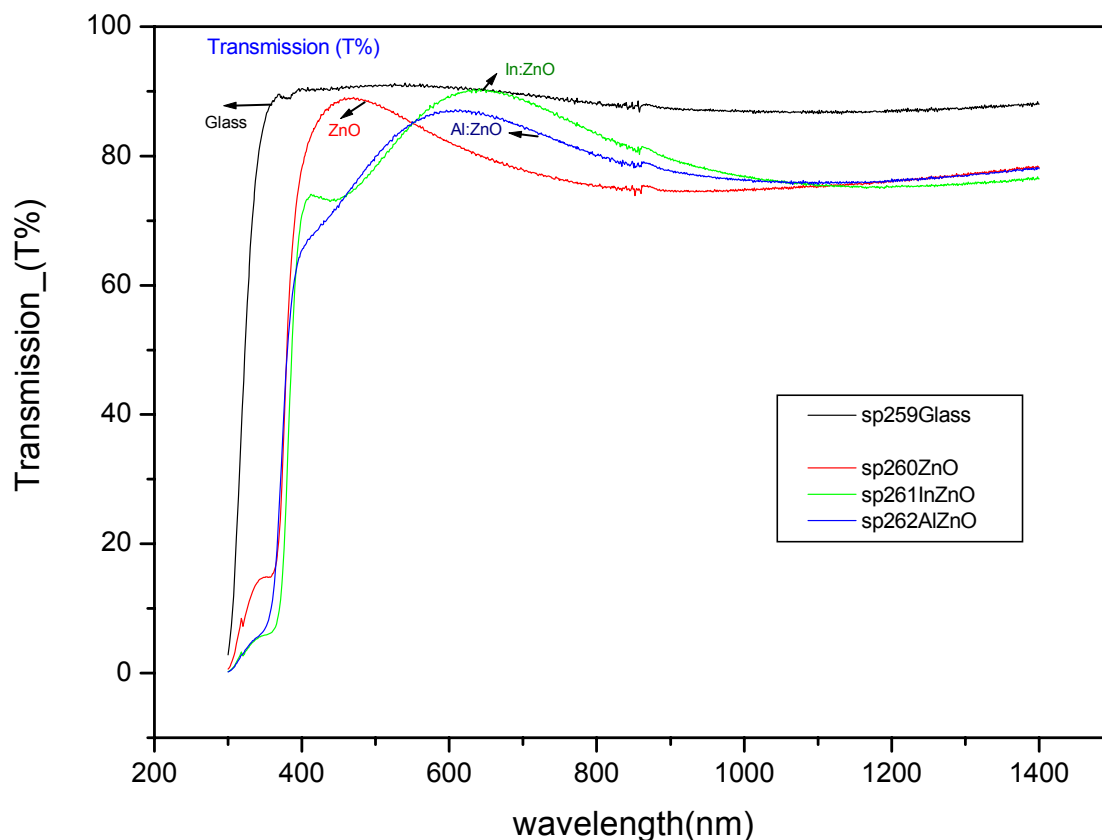


**Εικόνα (7.10):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM σε επιφάνεια 30x30μm, λεπτού υμενίου ZnO που παράχθηκε από την αποδόμηση κεραμικού στόχου In:ZnO(2%/w).

### 7.3 Οπτικές μετρήσεις

Δεδομένου ότι το ZnO θα χρησιμοποιηθεί ως διαπερατό παράθυρο της ηλιακής κυψέλης, οι οπτικές του ιδιότητες είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Στην Εικ. (7.11) παρουσιάζεται η επί τις εκατό διαπερατότητα (T%) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, των εναποτιθέμενων υμενίων ZnO που παράχθηκαν από διαφορετικούς στόχους.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε και για τα τρία (3) λεπτά υμένια η διαπερατότητα παραμένει σε υψηλά επίπεδα και κυμαίνεται από 85 – 90 % και συγκεκριμένα η μέση διαπερατότητα είναι γύρω στα 80%. Ακόμα και στην περίπτωση των προσμεμιγμένων στόχων με In και Al, επιτυγχάνεται υψηλή διαπερατότητα, λόγω των μικρών ποσοστών των προσμίξεων τους στους στόχους, όπως έχουμε προαναφέρει.



**Εικόνα (7.11):** Φάσμα διαπερατότητας εναποτεθειμένων υμενίων ZnO που παράχθηκαν από διαφορετικά είδη στόχων.

Με την δεδομένη πίεση του  $O_2$  και της θερμοκρασίας του υποστρώματος, τα αποδομημένα σωματίδια του στόχου σκεδάζονται όλο και περισσότερο λόγω των πολλαπλών κρούσεων τους με τα μόρια του αερίου ( $O_2$ ), η κινητική τους ενέργεια μειώνεται και κατά συνέπεια, μειώνεται ο αριθμός των σωματιδίων που επιτυχώς διανύουν την απόσταση στόχου–υποστρώματος και εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Έτσι, το πάχος όλων των υμενίων  $ZnO$  είναι πολύ μικρό.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα διαπερατότητας, από τα οποία εξάγουμε ποιοτικά συμπεράσματα για το πάχος των παραγόμενων υμενίων, βάσει των ακροτάτων (μέγιστα & ελάχιστα), που παρουσιάζουν οι καμπύλες. Τα «παχιά» υμένια είναι εκείνα που παρουσιάζουν πυκνά ακρότατα. Στην περίπτωση μας, το μοναδικό υμένιο που παρουσιάζει καθαρά δύο (2) ελάχιστα είναι το  $In:ZnO$  (εικ. 7.12). Αυτό σημαίνει ότι είναι το πιο «παχύ» σε σχέση με τα άλλα δύο υμένια, τα οποία φαίνεται να είναι πολύ λεπτά.

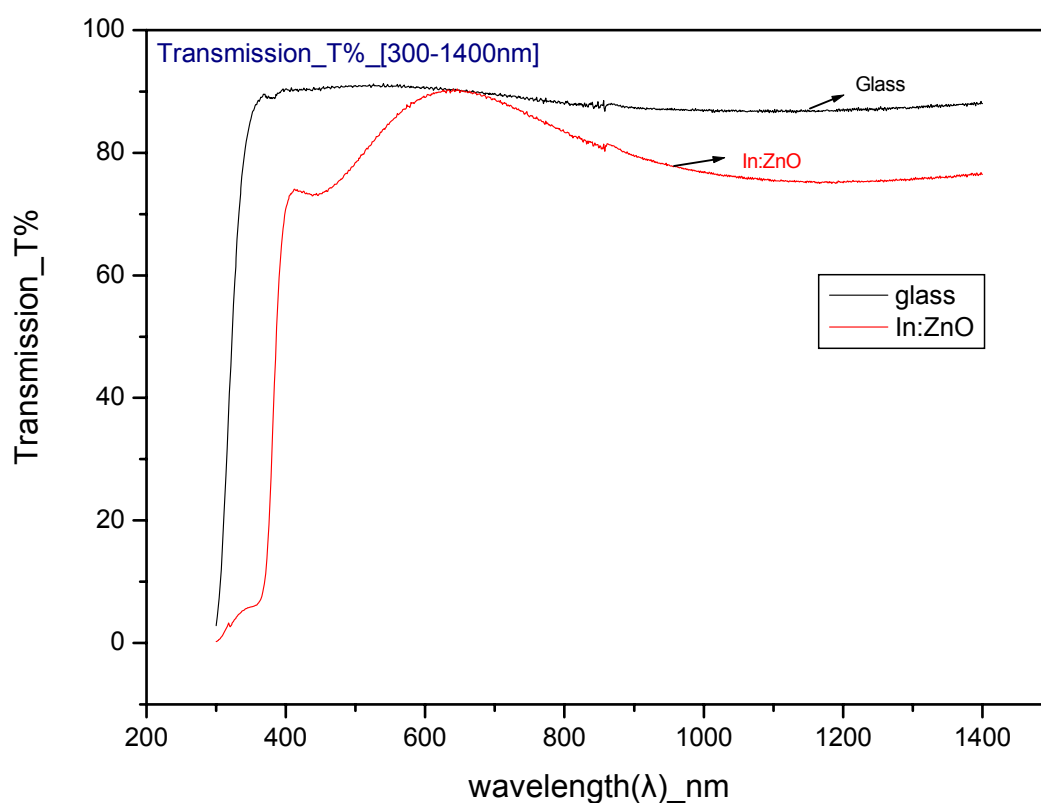
Γενικά, αναμενόταν ότι τα υμένια που προήλθαν από τους κεραμικούς στόχους  $In:ZnO$  και  $Al:ZnO$  να είναι πιο «παχιά» από αυτό του μεταλλικού στόχου  $Zn$ , διότι ο μεταλλικός στόχος λόγω της υψηλής του ανακλαστικότητας, όπως έχουμε αναφέρει, έχει μικρό ρυθμό αποδόμησης και κατά συνέπεια και εναπόθεσης. Επίσης, το γεγονός ότι το υμένιο  $In:ZnO$  είναι πιο παχύ από το υμένιο του  $Al:ZnO$ , ενδεχομένως να οφείλεται στις διαφορές των ιοντικών ακτίνων του  $In$  και  $Al$  στο πλέγμα.

Παρατηρείται ότι η διαπερατότητα όλων των υμενίων  $ZnO$  πέφτει απότομα περίπου στα 375nm, περιοχή απορρόφησης του  $ZnO$ , που αντιστοιχεί σε ενέργεια φωτονίου  $\sim 3.26\text{eV}$ . Η παραπάνω τιμή αντιστοιχεί στο Ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού ( $E_g$  του  $ZnO$ ), οπότε για μήκη κύματος μικρότερα από 375nm, το υλικό απορροφά έντονα. Ενώ εξαιτίας του γυαλιού(glass), η καμπύλη πέφτει ξανά απότομα στα 300nm μήκος κύματος, που αντιστοιχεί σε ενέργεια φωτονίου  $\sim 3.00\text{eV}$  και αποτελεί την περιοχή απορρόφησης του γυαλιού, όπως φαίνεται και από την καμπύλη της διαπερατότητάς του.

Τέλος το  $ZnO$  είναι γνωστό πως είναι ένας ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος και σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η διακύμανση του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ), είναι συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας του laser. Ως εκ τούτου με την επιλογή της κατάλληλης πυκνότητας ενέργειας, και συγκεκριμένα με αύξηση



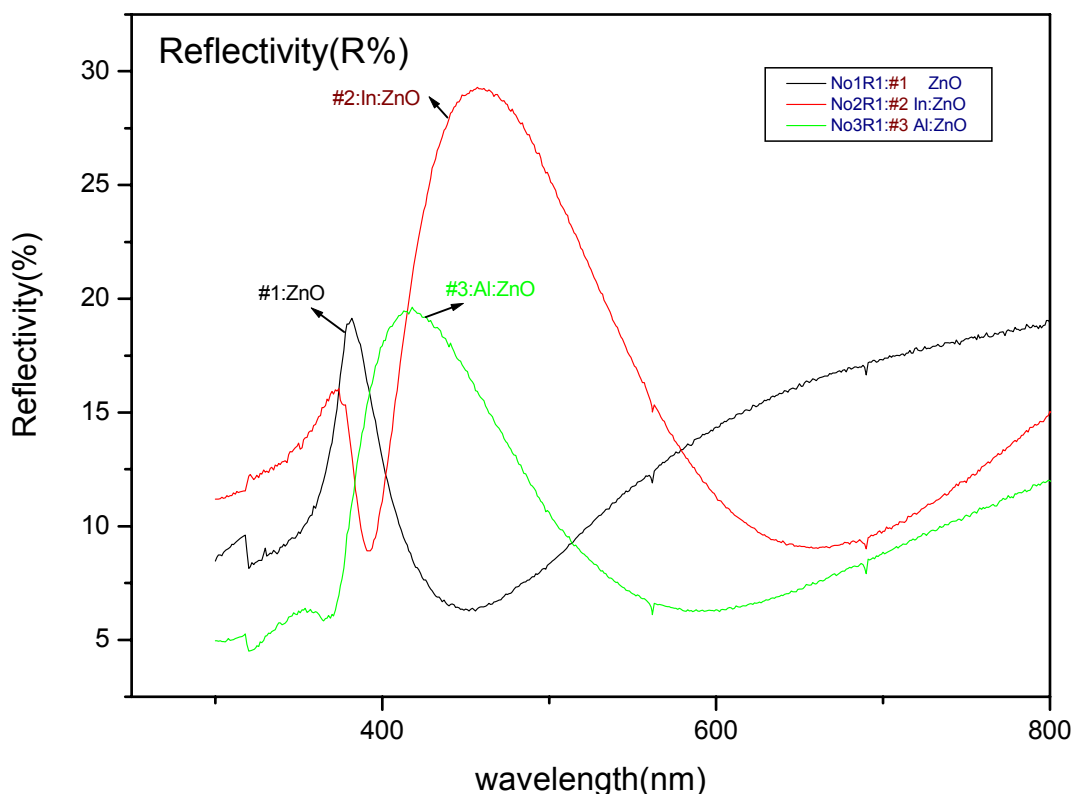
αυτής, οδηγούμαστε στην ανάπτυξη υμενίων ZnO, με ενεργειακό χάσμα που προσεγγίζει καλύτερα την θεωρητική τιμή του χάσματος ZnO που είναι 3.3eV. Το φαινόμενο αυτό, πιθανότατα σχετίζεται με την ανάπτυξη πιο στοιχειομετρικού και καλύτερα κρυσταλλωμένου ZnO, με την αύξηση της πυκνότητας του laser, που έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος.[7.18]. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα της T%, εάν νοητά προεκτείνουμε τις καμπύλες της διαπερατότητας μέχρι που να τμήσουν τον άξονα του μήκους κύματος.



**Εικόνα (7.12):** Φάσμα διαπερατότητας υμενίου In:ZnO.

Γενικά γνωρίζουμε, ότι από τα φάσματα της διαπερατότητας (αλλά και της ανακλαστικότητας), μπορεί να υπολογιστεί το πάχος των λεπτών υμενίων, με τη χρήση των μαθηματικών σχέσεων του Manifacier [7.14]. Όμως, λόγω του ότι τα υμένια ZnO που παράξαμε είναι πολύ λεπτά, αφού δεν παρουσιάζουν σχεδόν καθόλου ακρότατα στα διαγράμματα (T%), ο υπολογισμός του πάχους των υμενίων μαζί με την εξάρτηση των οπτικών τους παραμέτρων  $n(\lambda)$  και  $k(\lambda)$  (δείκτης διάθλασης και συντελεστής απορρόφησης των υμενίων αντιστοίχως) μπορεί να γίνει μόνο με την προσαρμογή (fitting) των πειραματικών φασμάτων, όπως περιγράφηκε στο τέλος του 5<sup>ου</sup> κεφαλαίου.

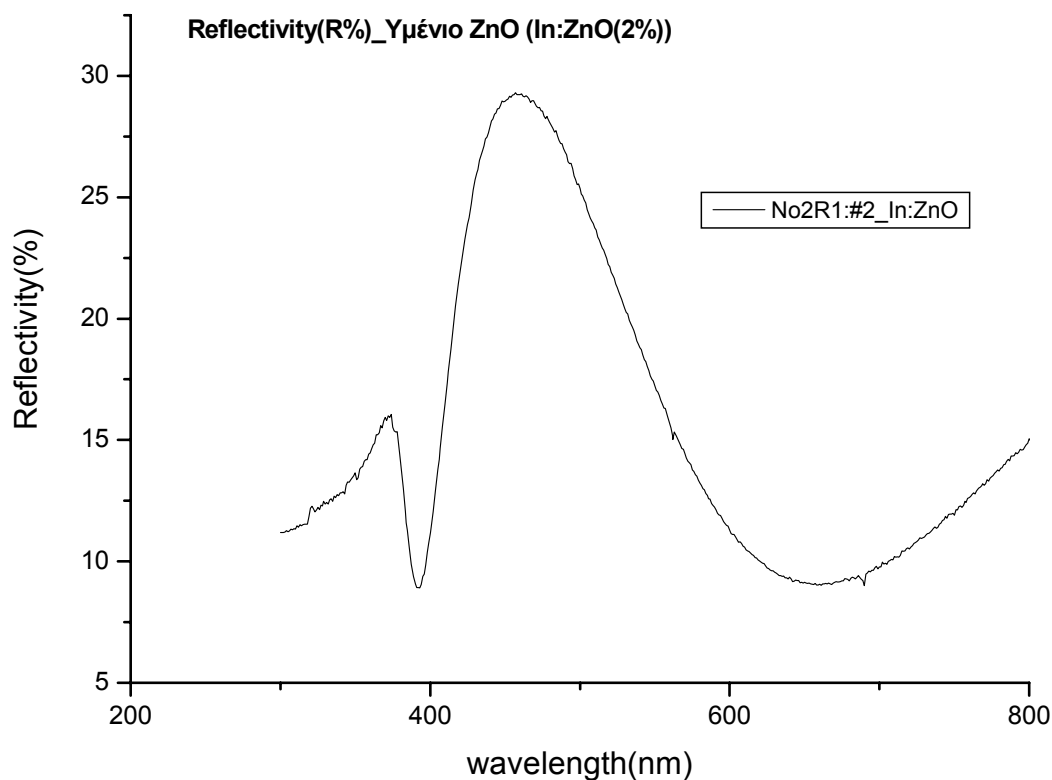
Επιπλέον, καταγράφηκαν φάσματα ανακλαστικότητας των λεπτών υμενίων όπως φαίνονται στην εικόνα (7.13).



**Εικόνα (7.13):** Φάσμα ανακλαστικότητας εναποτεθειμένων υμενίων ZnO που παράχθηκαν από διαφορετικά είδη στόχων

Από το διάγραμμα της ανακλαστικότητας επιβεβαιώνεται και πάλι, ότι το πιο «παχύ» υμένιο είναι το In:ZnO, καθώς παρουσιάζει ευδιάκριτα ακρότατα και περισσότερα σε σχέση με τα άλλα υμένια.

Με βάση την καμπύλη της ανακλαστικότητας R% του δείγματος ZnO: In:ZnO (εικ.7.14), γίνεται υπολογισμός του πάχους, με την βοήθεια των μαθηματικών σχέσεων του Manifacier που αναπτύχθηκαν στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο.



**Εικόνα (7.14):** Φάσμα ανακλαστικότητας υμενίου In:ZnO.

Η σχέση που δίνει το πάχος είναι η ακόλουθη:

$$d_1 = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2[n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1]} \quad (5.48)$$

όπου:

- $\lambda_1$  και  $\lambda_2$ : τα μήκη κύματος των δύο ακροτάτων,
- $n(\lambda_1)$ ,  $n(\lambda_2)$ : οι αντίστοιχοι δείκτες διάθλασης και
- $M$ : ο αριθμός των ταλαντώσεων μεταξύ των δύο επιλεγθέντων ακροτάτων.

Για την περίπτωση δύο (2) διαδοχικών ελαχίστων ή μεγίστων, είναι  $M=1$  και η σχέση υπολογισμού του πάχους παίρνει τη μορφή:

$$d_I = \frac{\lambda_I \cdot \lambda_2}{2[n(\lambda_I) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_I]} \quad (5.49)$$

Ο δείκτης διάθλασης  $n(\lambda)$ , υπολογίζεται με τη βοήθεια της σχέσης:

$$n^2 = 1 + \frac{A \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B^2} \quad (5.50)$$

ή

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{A \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B^2}} \quad (5.51)$$

όπου για υμένιο ZnO – οξειδίου του ψευδαργύρου τα A, B παίρνουν τις εξής τιμές:  
**A = 1.881** και **B = 0.0538 μm**. [5.11]

Υπολογίσαμε ότι για τα δύο διαδοχικά ελάχιστα της καμπύλης ανακλαστικότητας, το πάχος βρέθηκε **0,282088μm** ή **282,108nm**

| w/v<br>(μm) | λ(nm) | n(λ)        | d(nm)     | d(μm)       |     |
|-------------|-------|-------------|-----------|-------------|-----|
| 0.393       | 393   | 1,707900457 | 282,10887 | 0,282108869 | min |
| 0.661       | 661   | 1,701042042 |           |             |     |
|             | A     | 1,881       |           |             |     |
|             | B     | 0,0538      |           |             |     |

**Πίνακας( 7.2):** Αποτελέσματα υπολογισμού πάχους λεπτού υμενίου ZnO ( In: ZnO).

#### 7.4 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού (Au) πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού

Θέλοντας να βελτιώσουμε τις ιδιότητες των υμενίων ZnO για εφαρμογή αυτών στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία, προβήκαμε σε δοκιμές εναπόθεσης χρυσού (Au). Οι αρχικές δοκιμές έγιναν πάνω σε γυαλί, εξετάζοντας διάφορα σενάρια εναποθέσεων, για να εκλέξουμε τελικά το πιο ευνοϊκό για την εφαρμογή μας και να προχωρήσουμε στην εναπόθεση αυτών πάνω στα λεπτά υμένια του ZnO.

Ο στόχος ήταν με την εναπόθεση των νανοσωματιδίων Au να βελτιώσουμε τις οπτικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων ZnO και κατ' επέκταση να αυξήσουμε την απόδοση της ηλιακής κυψέλης. Τα νανοσωματίδια του Au θα σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία προς τον απορροφητή, με αποτέλεσμα να εισέρχεται μεγαλύτερη ποσότητα φωτός στην ενεργό περιοχή της κυψέλης και να αυξάνεται η απόδοσή της.

Για να έχουμε το κατάλληλο πλήθος και μέγεθος σωματιδίων Au πάνω στο υπόστρωμα υμενίου ZnO, εργαστήκαμε ώστε να βρούμε τις κατάλληλες συνθήκες εναπόθεσης, δηλαδή τον καλύτερο συνδυασμό των παρακάτω συνθηκών:

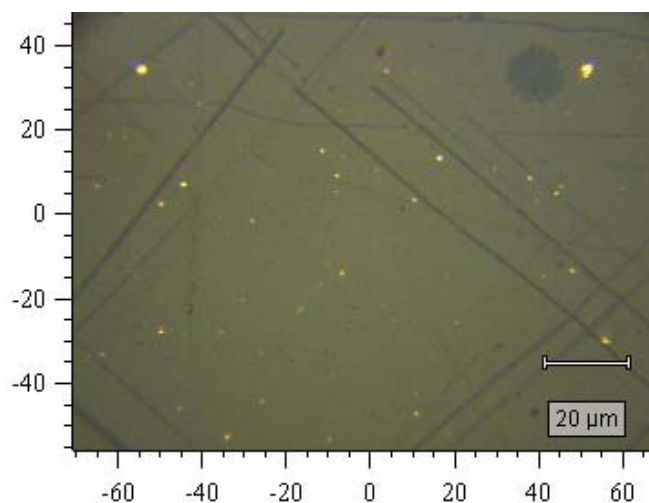
- α) Ενέργεια του laser
- β) Χρόνος εναπόθεσης.
- γ) Θερμοκρασία υποστρώματος.

Το καταλληλότερο σενάριο εξήχθη έπειτα από σειρά εναποθέσεων Au πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, έχοντας εξετάσει πέντε (5) σενάρια, τα οποία φαίνονται στον πίνακα (7.2).

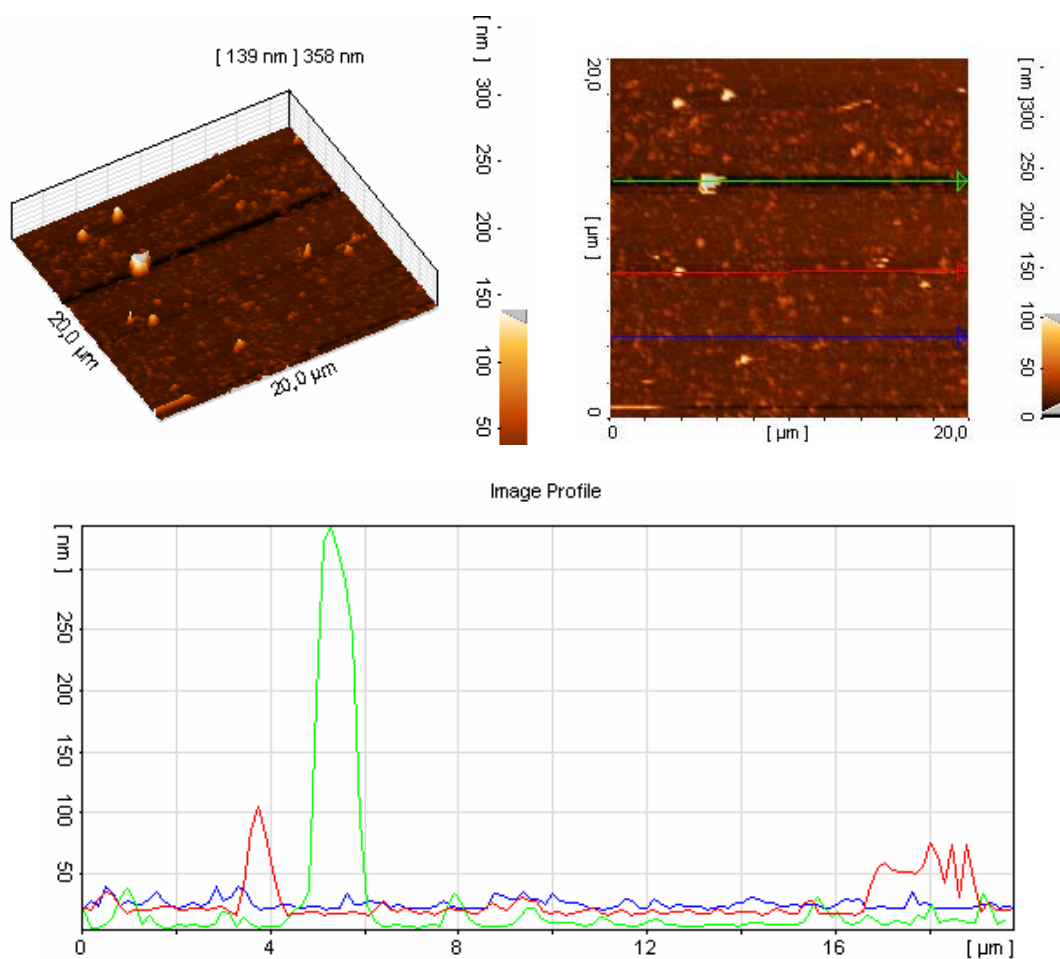
| <b>Σενάριο</b> | <b>Θερμοκρασία<br/>υποστρώματος (°C)</b> | <b>Διάρκεια εναπόθεσης<br/>(min)</b> | <b>Ενέργεια laser<br/>(mJ/p)</b> |
|----------------|------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| #1             | 140                                      | 2                                    | 15                               |
| #2             | 140                                      | 1                                    | 15                               |
| #3             | 140                                      | 2                                    | 10                               |
| #4             | 140                                      | 3                                    | 10                               |
| #5             | 220                                      | 2                                    | 10                               |

**Πίνακας (7.3):** Σενάρια εναποθέσεων Au πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού

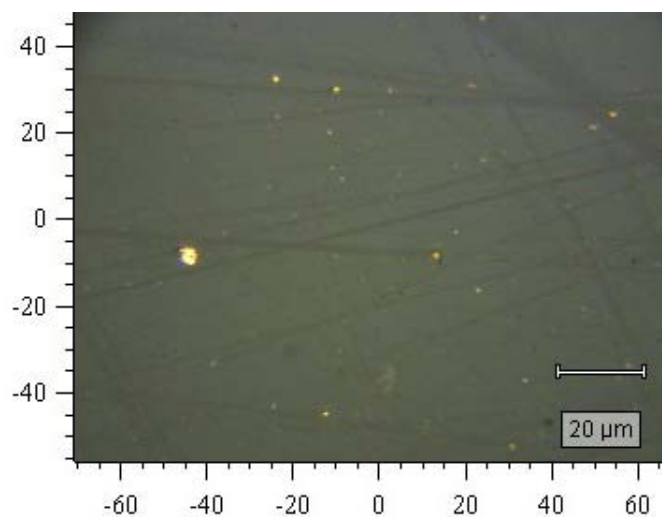
Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες που πήραμε από το οπτικό μικροσκόπιο και το AFM θέλοντας να εξετάσουμε τη μορφή των νανοσωματιδίων και την κατανομή τους πάνω στο υπόστρωμα.



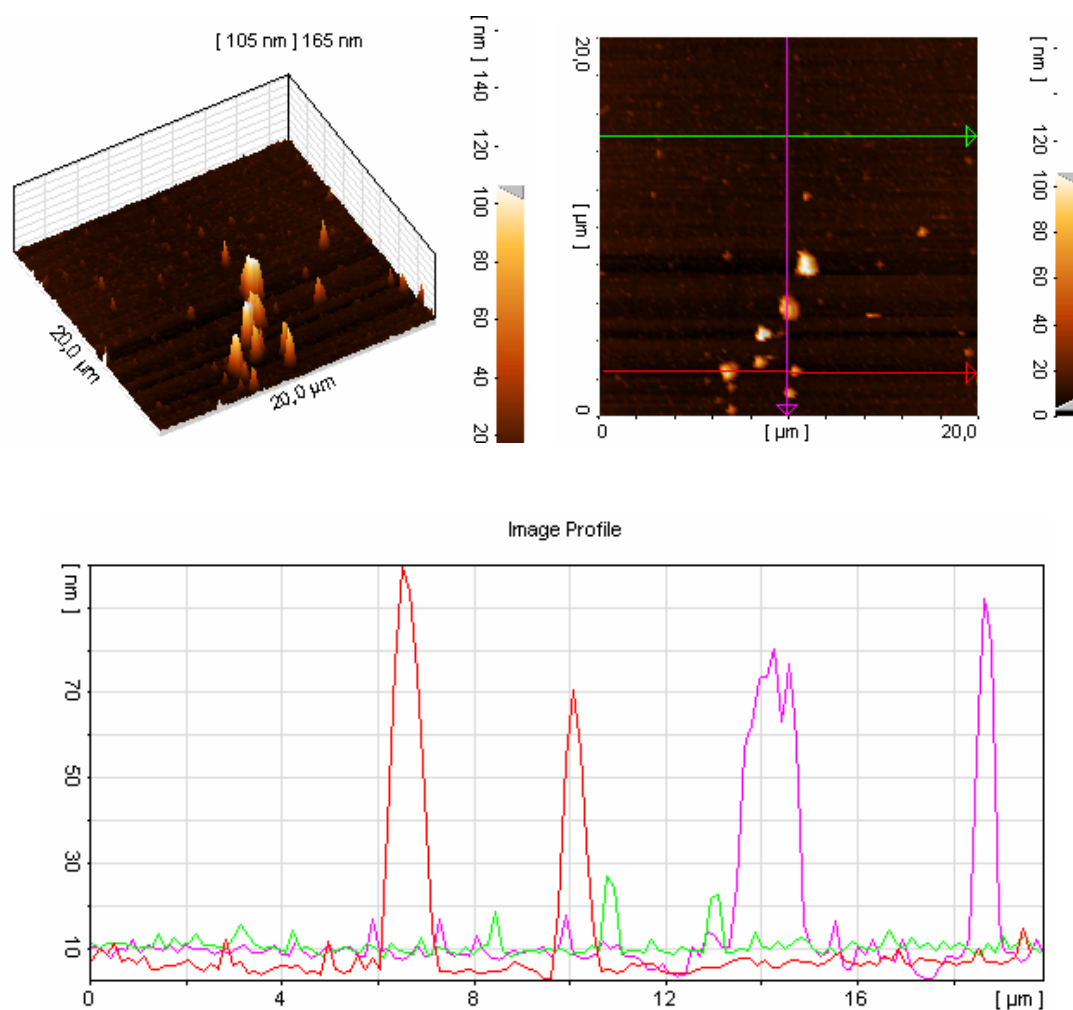
**Εικόνα (7.15):** Νανοσωματίδια *Au* πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 2 min, θερμοκρασία υποστρώματος 140°C και ενέργεια laser 15 mJ/p, Σενάριο1.



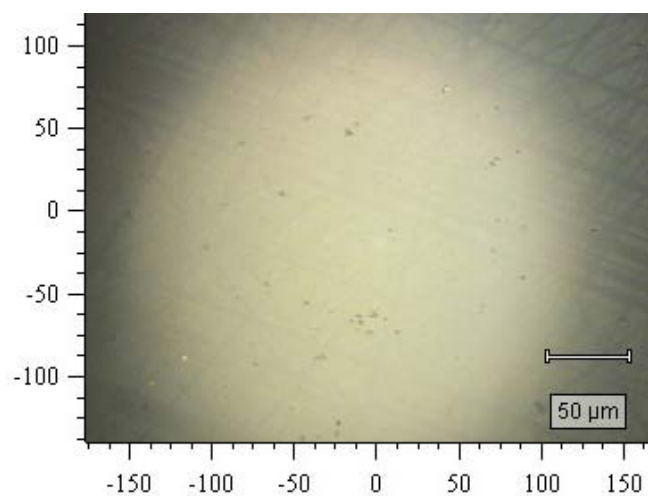
**Εικόνα (7.16):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, νανοσωματιδίων *Au* πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 2 min, θερμοκρασία υποστρώματος 140°C και ενέργεια laser 15 mJ/, Σενάριο1.



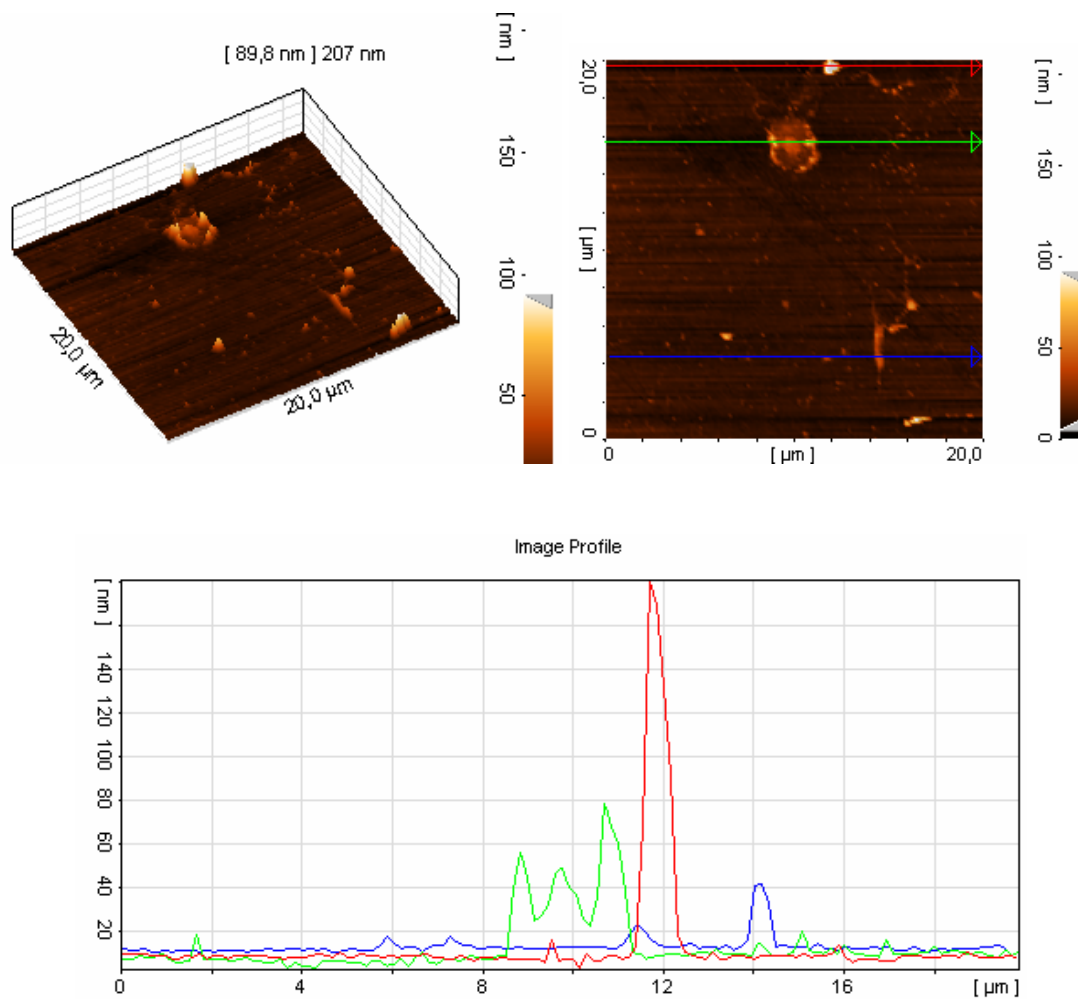
**Εικόνα (7.17):** Νανοσωματίδια *Au* πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 1 min, θερμοκρασία υποστρώματος 140°C και ενέργεια laser 15 mJ/p, Σενάριο2.



**Εικόνα (7.18):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, νανοσωματιδίων *Au* πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 1 min, θερμοκρασία υποστρώματος 140°C και ενέργεια laser 15 mJ/p, Σενάριο2.

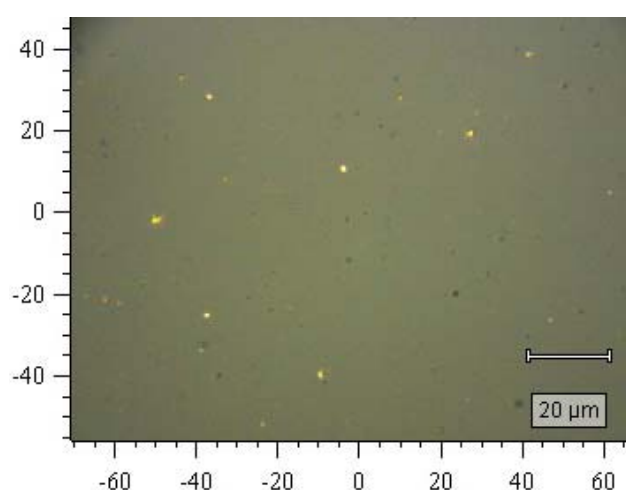


**Εικόνα (7.19):** Νανοσωματίδια *Au* πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 2 min, θερμοκρασία υποστρώματος  $140^{\circ}\text{C}$  και ενέργεια laser 10 mJ/p, Σενάριο3.

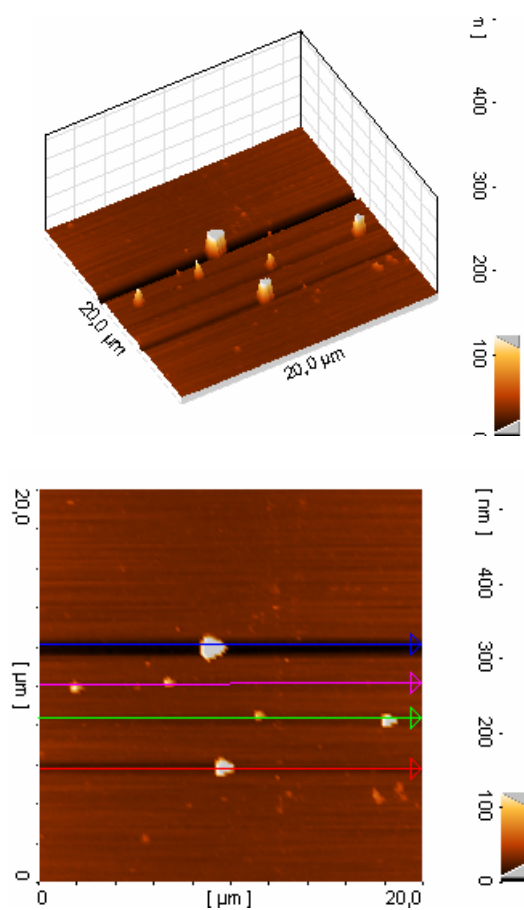


**Εικόνα (7.20):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, νανοσωματιδίων *Au* πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 2 min, θερμοκρασία υποστρώματος  $140^{\circ}\text{C}$  και ενέργεια laser 10 mJ/p Σενάριο3.



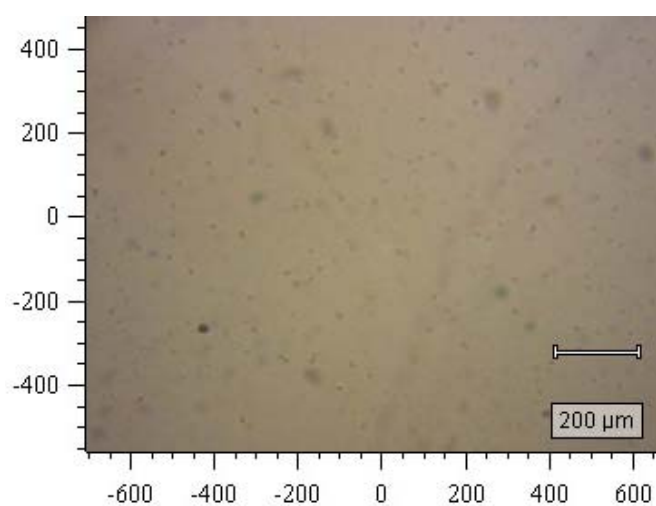


**Εικόνα (7.21):** Νανοσωματίδια  $\text{Au}$  πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 3 min, θερμοκρασία υποστρώματος  $140^\circ\text{C}$  και ενέργεια laser 10 mJ/, Σενάριο 4 .





**Εικόνα (7.22):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, νανοσωματιδίων Au πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 3 min, θερμοκρασία υποστρώματος  $140^{\circ}\text{C}$  και ενέργεια laser 10 mJ/p, Σενάριο 4.



**Εικόνα (7.23):** Νανοσωματίδια Au πάνω σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 2 min, θερμοκρασία υποστρώματος  $220^{\circ}\text{C}$  και ενέργεια laser 10 mJ/p. Σενάριο 5.

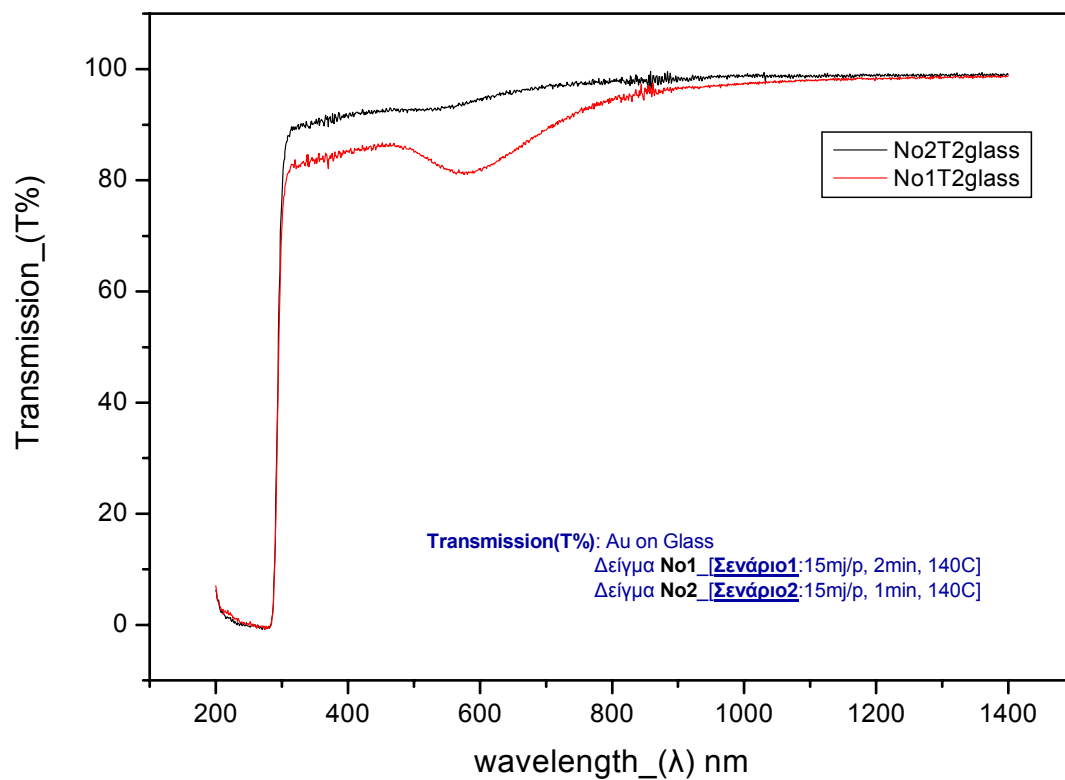
Παρατηρώντας τις παραπάνω εικόνες καταλήγουμε συνοπτικά στα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ **Σενάριο 1:** Μικρά (~100nm) σωματίδια Au στρογγυλού σχήματος ομοιόμορφα κατανεμημένα στην επιφάνεια του υποστρώματος καθώς και κάποια μεγαλύτερα ~300nm ύψους, τα μεγαλύτερα εξ αυτών έχουν διάμετρο περί τα 2,5μm.
- ✓ **Σενάριο2:** Πολλά μικρά σωματίδια έως 100 nm ύψους, ομοιόμορφα κατανεμημένα πάνω στο υπόστρωμα
- ✓ **Σενάριο 3:** Παρουσιάζονται συσσωματώματα, καθώς και πολλά μικρά σωματίδια που έχουν εναποτεθεί κοντά μεταξύ τους. Δεν υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή.
- ✓ **Σενάριο 4:** Ομοιόμορφη κατανομή μεγάλων σωματιδίων Au, μεγέθους ~500nm ύψους. Τα μεγαλύτερα σωματίδια εξ αυτών έχουν διάμετρο περί τα 2μm.
- ✓ **Σενάριο 5:** Πολύ μικρά σωματίδια, δυσδιάκριτα ακόμα και με το οπτικό μικροσκόπιο, χωρίς σαφήνεια ως προς τη δημιουργία των σωματιδίων και την κατανομή του. Γι' αυτό το λόγο και αποκλείσαμε από περαιτέρω επεξεργασία το συγκεκριμένο σενάριο.

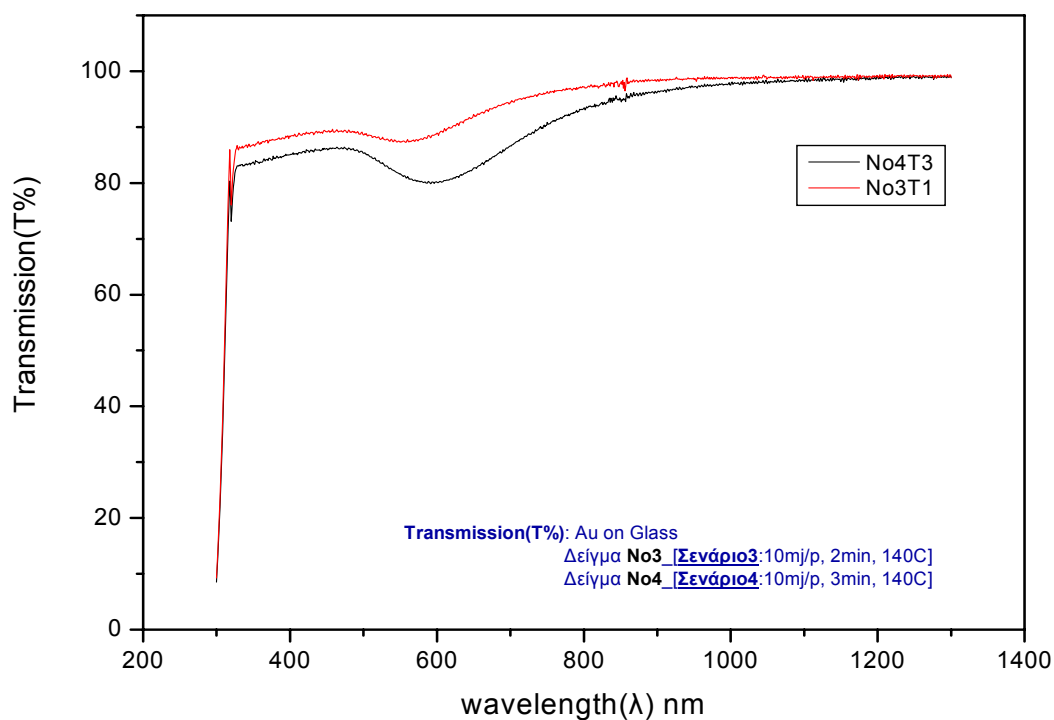
Από τα παραπάνω, καταλήγουμε στα εξής γενικά συμπεράσματα:

- Το **πλήθος** των σωματιδίων που εναποτίθενται εξαρτώνται από τον χρόνο εναπόθεσης καθώς και την πυκνότητα της ενέργειας του Laser.
- Το **μέγεθος** των σωματιδίων που εναποτίθενται, αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας του Laser.

Ωστόσο, για να εκλέξουμε το καλύτερο σενάριο για την εφαρμογή μας, εκτελέσαμε μετρήσεις ανακλαστικότητας και διαπερατότητας, για να μελετήσουμε τις οπτικές μετρήσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στις εικόνες (7.24) και (7.25).



**Εικόνα (7.24):** Φάσματα διαπερατότητας νανοσωματιδίων Au, για τα σενάρια εναποθέσεων 1 & 2.



**Εικόνα (7.25):** Φάσματα διαπερατότητας νανοσωματιδίων Au, για τα σενάρια εναποθέσεων 3&4.

Από τις παραπάνω καμπύλες των διαγραμμάτων της διαπερατότητας, για τις διάφορες συνθήκες εναπόθεσης εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα:

- Όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια του Au, τότε το μέγιστο της καμπύλης ( $\lambda_{max}$ ) που κάνει την «κοιλιά» προ τα κάτω, είναι μετατοπισμένο προς τα αριστερά. (Το σενάριο 1 παρουσιάζει το  $\lambda_{max}$  του πιο αριστερά σε σχέση με τα υπόλοιπα).
- Όσο πιο μεγάλα τα σωματίδια του Au, τότε το μέγιστο της καμπύλης,  $\lambda_{max}$ , είναι πιο μετατοπισμένο προς τα δεξιά σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.
- Όσο πιο πολλά είναι τα σωματίδια του Au, οι καμπύλες μετατοπίζονται προς τα πάνω.
- Όσο πιο μεγάλο είναι το πλάτος της καμπύλης, τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερη διασπορά μαζών (πολλά μικρά και πολλά μεγάλα νανοσωματίδια Au).
- Όταν το peak της καμπύλης είναι μεγαλύτερο, σημαίνει ότι έχει εναποτεθεί μεγαλύτερη ποσότητα Au στο συγκεκριμένο υπόστρωμα.

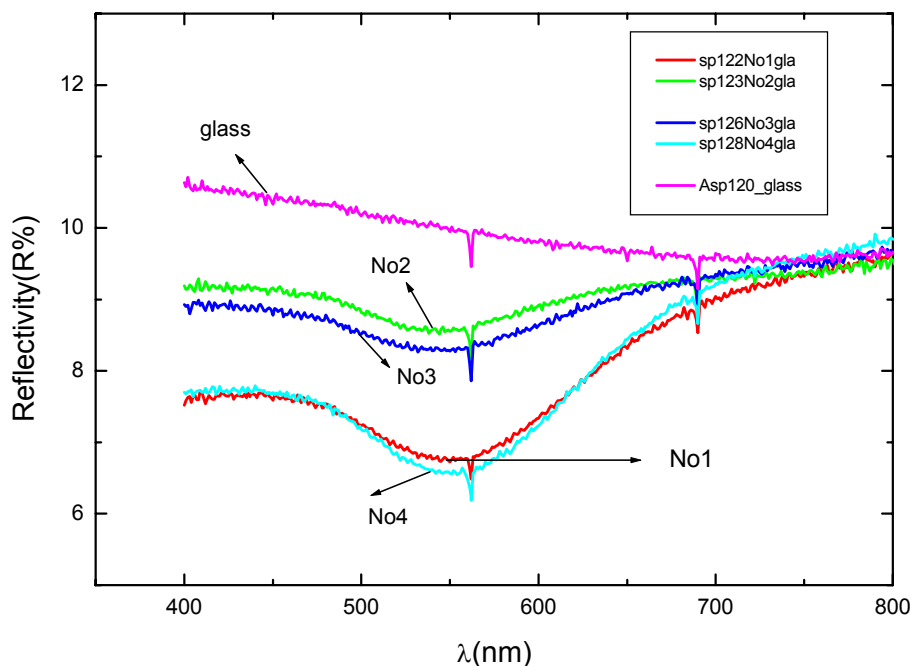
- Όσο πιο «φαρδιά» είναι καμπύλη στην περιοχή της αιχμής της, τόσο πιο μεγάλη είναι η σκέδαση του φωτός στις μάζες του Au.

Από τα διαγράμματα παρατηρούμε πως εάν προεκτείναμε νοητά τις καμπύλες προς τα 1500nm, οι διαπερατότητες θα ταυτίζονται, ενώ όσο όμως προχωρούμε προς την περιοχή των 600nm, περιοχή κοντά στη πλασμονική του Au[7.17], οι διαπερατότητες διαφοροποιούνται. Αυξάνεται η σκέδαση λόγω των σωματιδίων του Au και μειώνεται η διαπερατότητα. Η σκέδαση του χρυσού(Au) οφείλεται στο φαινόμενο της απορρόφησης του Au στην περιοχή της πλασμονικής του στα 500-700nm περίπου. Επιπλέον από τις καμπύλες των εικ.(7.24), (7.25), είναι προφανής η μείωση της διαπερατότητας(T%), λόγω απορρόφησης των φωτονίων από το υμένιο και το υπόστρωμα, στα 375 και 300nm αντιστοίχως.

Για την συγκεκριμένη εφαρμογή, επιθυμούμε σωματίδια μικρού μεγέθους, τα οποία να έχουν εναποτεθεί όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφα πάνω στο υπόστρωμα, ενώ ταυτόχρονα να επιτυγχάνουν μεγάλη σκέδαση του φωτός. Αυτό θα έχει σαν συνέπεια, το μέρος του φωτός που σκεδάζεται(σε στερεά γωνία  $2\pi$  προς τον απορροφητή) να απορροφάται πιο αποτελεσματικά από τον απορροφητή και να αυξάνει την απόδοση της ηλιακής κυψέλης.

Σύμφωνα με τα ανωτέρω, το καταλληλότερο σενάριο για την εφαρμογή μας είναι το No1(Σενάριο1), καθότι το “peak” της καμπύλης είναι μετατοπισμένο προς τα αριστερά, που μαρτυρά μικρού μεγέθους σωματίδια, ενώ η καμπύλη της είναι αρκετά “φαρδιά”, δηλαδή παρουσιάζει μεγάλη σκέδαση του φωτός.

Για να επιβεβαιώσουμε τα προαναφερθέντα συμπεράσματα, προβήκαμε σε λήψη των αντίστοιχων φασμάτων ανακλαστικότητας(R%), τα οποία φαίνονται στην εικόνα (7.26).

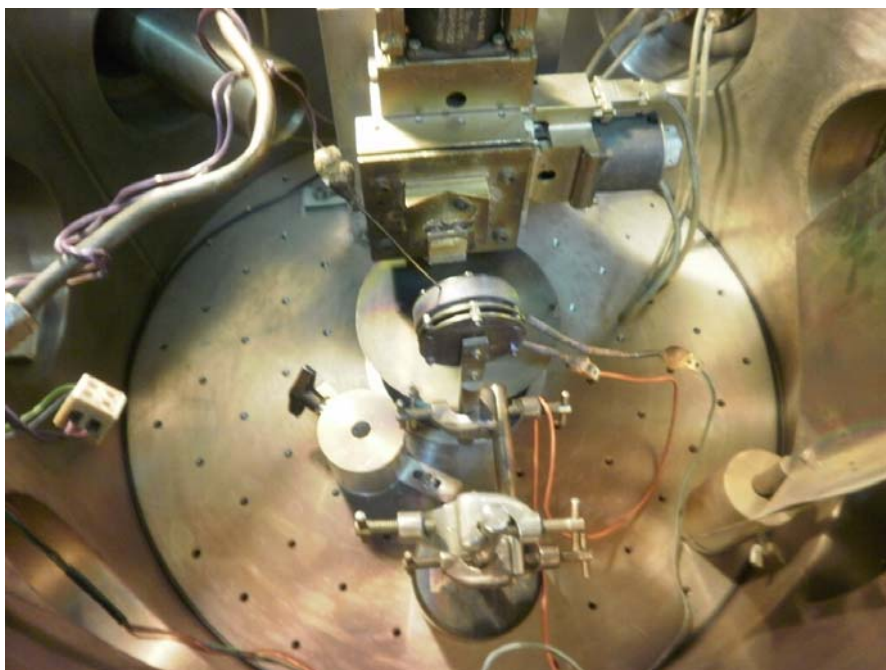


**Εικόνα (7.26):** Φάσματα ανακλαστικότητας νανοσωματιδίων *Au*, για όλα τα σενάρια εναποθέσεων. **No1**:(15mj/p, 2min, 140C), **No2**:(15mj/p, 1min, 140C), **No3**:(10mj/p, 2min, 140C), **No4**: (10mj/p, 3min, 140C), sp120\_glass

Από τα διαγράμματα της ανακλαστικότητας (R%) παρατηρούμε ότι στην ορατή περιοχή του φάσματος του φωτός, η ανακλαστικότητα μειώνεται και συγκεκριμένα η *specular reflection* (η κατοπτρική ανάκλαση), όπως φαίνεται στην εικ.(7.26). Αυτό είναι επιθυμητό, διότι ταυτόχρονα αυξάνεται η απορροφητικότητα, καθώς ισχύει η σχέση:  $100 - T - R = A$ . Καθώς μειώνονται ταυτόχρονα η ανακλαστικότητα και η διαπερατότητα, από την σχέση συνεπάγεται πως αυξάνεται η απορροφητικότητα, (βλ. εικ. (7.24) - (7.26). Με μειωμένη την ανακλαστικότητα λόγω των νανοσωματιδίων *Au*, περισσότερο φως θα διαπερνά το φωτοβολταϊκό παράθυρο.

Άρα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης του *Au* πάνω στα λεπτά υμένια *ZnO* θα είναι για :

- Διάρκεια εναπόθεσης: 2 min.
- Ενέργεια Laser: 15 mJ/p
- Θερμοκρασία υποστρώματος 140°C, Δηλαδή το Σενάριο1.



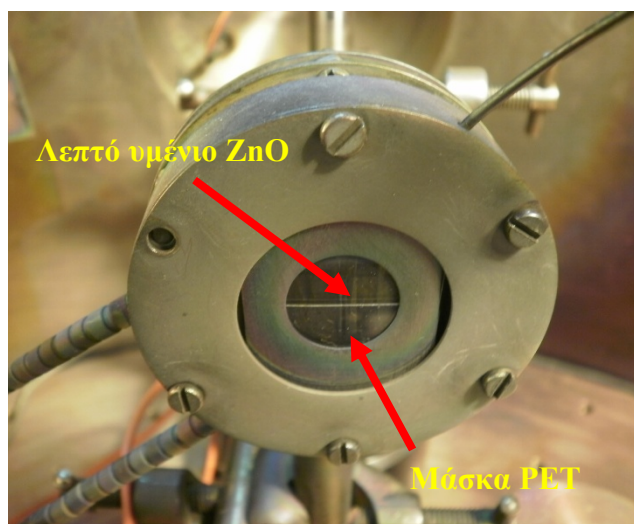
*Εικόνα (7.26''):* Άποψη του θαλάμου εναπόθεσης με στόχο Au(Χρυσό).



### **7.5 Εναπόθεση νανοσωματιδίων Au πάνω σε λεπτά υμένια ZnO: Au/ZnO, Au/In:ZnO και Au/Al:ZnO.**

Από τις προηγούμενες δοκιμές, καταλήξαμε στις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης των νανοσωματιδίων του Au. Για να μπορέσουμε να επιβεβαιώσουμε την αρχική μας υπόθεση, ότι δηλαδή με την εναπόθεση των νανοσωματιδίων τα λεπτά υμένια του ZnO θα βελτιώναν τις οπτικές τους ιδιότητες, εναποθέσαμε Au σε ένα μέρος των λεπτών υμενίων ZnO, ώστε να μπορούμε να πάρουμε εκ νέου φάσματα διαπερατότητας(T%) και ανακλαστικότητας(R%) και να τα συγκρίνουμε.

Για την συγκράτηση του υποστρώματος (ZnO), στην βάση στήριξης (φούρνος), για την περαιτέρω εναπόθεση του Χρυσού-(Au) πάνω σ' αυτό, χρησιμοποιήσαμε κυκλική μάσκα διαμέτρου 15mm. Για να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση μόνο σε ένα μέρος της επιφάνειας των λεπτών υμενίων ZnO, καλύψαμε την μισή του περιοχή με ένα μικρό κομμάτι PET, κατά την τοποθέτηση στη βάση στήριξης, προστατεύοντας έτσι, το συγκεκριμένο κομμάτι του υμενίου από την εναπόθεση των νανοσωματιδίων Au κατά την αποδόμηση του στόχου, όπως φαίνεται στην εικόνα (7.27). Έτσι μετά το πέρας της εναπόθεσης, στο ίδιο το υμένιο θα εμφανιστούν δύο περιοχές, μία στην οποία θα έχουμε ZnO με Au και σε μία άλλη θα έχουμε σκέτο υμένιο ZnO.

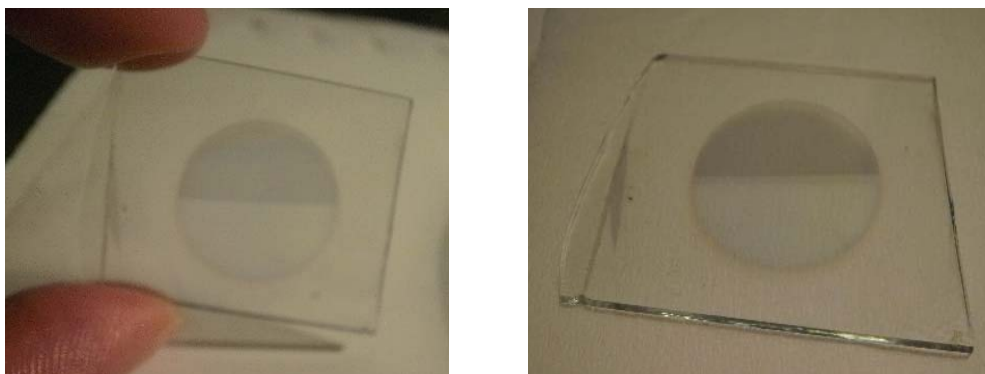


**Εικόνα (7.27):** Η βάση στήριξης και τοποθέτησης των λεπτών υμενίων. Φαίνεται τοποθετημένο το λεπτό υμένιο ZnO και η προστατευτική μάσκα από PET.

| Συνθήκες<br>Εναπόθεσης:<br><b>Σενάριο 1ο</b> | Κωδικός δείγματος             |                                  |                                  |
|----------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                              | 120612:#1with<br>Au, (Au/ZnO) | 130612:#2 with Au<br>(Au/In:ZnO) | 140612:#3 with Au<br>(Au/Al:ZnO) |
| Στόχος                                       | Au                            | Au                               | Au                               |
| Πίεση O <sub>2</sub> (Pa)                    | -                             | -                                | -                                |
| Μήκος Κύματος<br>Laser (nm)                  | 355                           | 355                              | 355                              |
| Διάρκεια<br>Εναπόθεσης (min)                 | 2                             | 2                                | 2                                |
| Θερμοκρασία<br>υποστρώματος (°C)             | 140                           | 140                              | 140                              |
| Ενέργεια παλμού<br>του laser (mj/p)          | 15                            | 15                               | 15                               |
| Απόσταση<br>ΣΤΟΧΟΥ-ΥΠΟΣΤΡ.<br>(mm)           | 45                            | 45                               | 45                               |
| Απόσταση<br>Φακού – παραθύρου<br>(mm)        | 70                            | 70                               | 70                               |

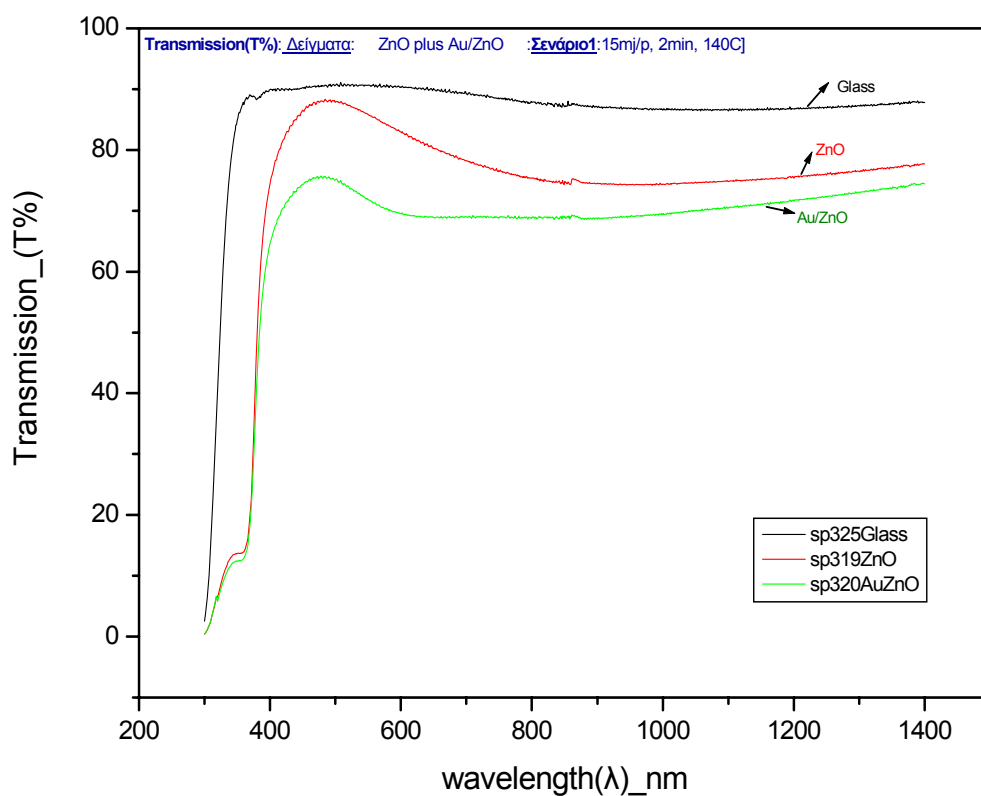
**Πίνακας (7.4):** Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης των λεπτών υμενίων Au/ ZnO

Μετά το πέρας της εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια ήταν όπως φαίνονται στην εικόνα (7.28). Το σκουρόχρωμο μέρος είναι αυτό στο οποίο έχει γίνει η εναπόθεση των νανοσωματιδίων του Au, ενώ το ανοιχτόχρωμο είναι το υμένιο, όπως είχε εναποτεθεί αρχικά.

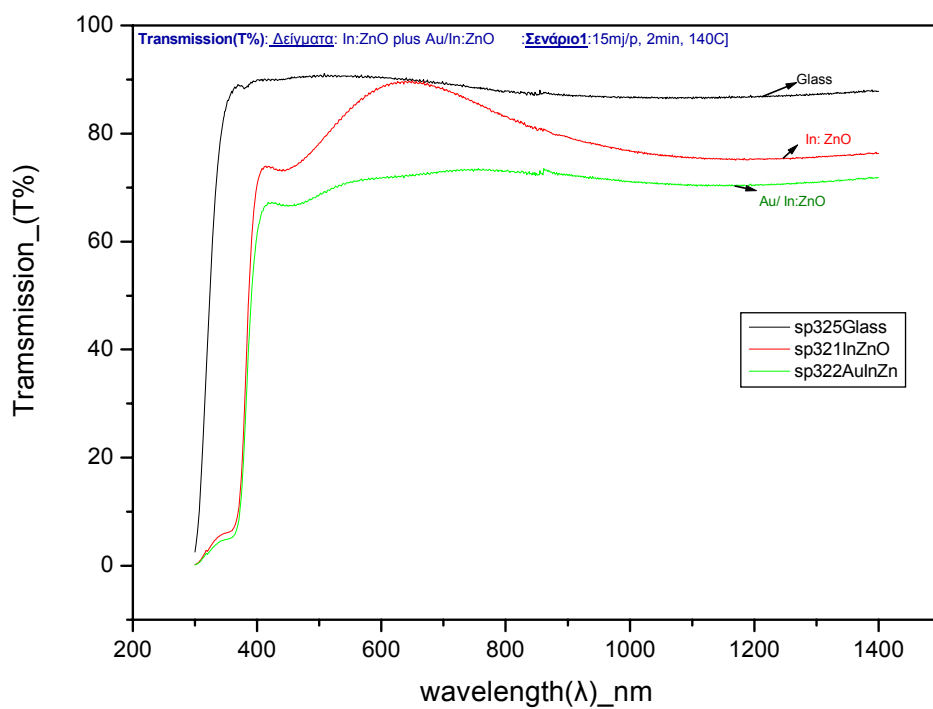


**Εικόνα (7.28):** Φωτογραφίες του λεπτού υμενίου  $\text{ZnO}$  έπειτα από την εναπόθεση νανοσωματιδίων  $\text{Au}$

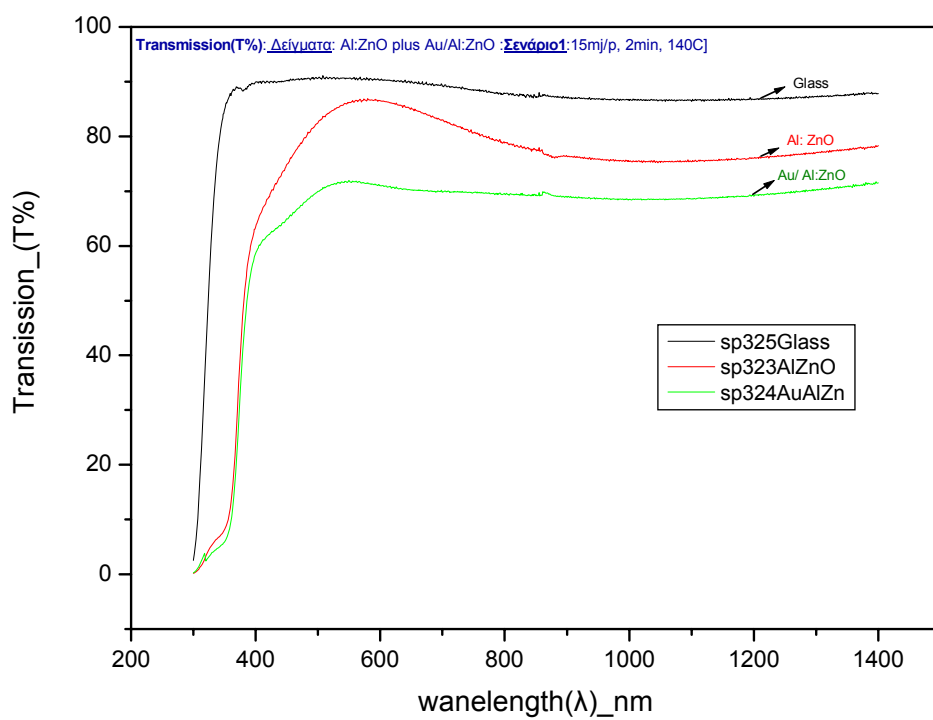
Στη συνέχεια, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις διαπερατότητας ( $T\%$ ) και ανακλαστικότητας ( $R\%$ ) στα νέα «σύνθετα» λεπτά υμένια, με Χρυσό ( $\text{Au}/\text{ZnO}$ ) και άνευ ( $\text{ZnO}$ ). Τα αποτελέσματα φαίνονται στις εικόνες (7.29) – (7.32a) και (7.32b) που ακολουθούν.



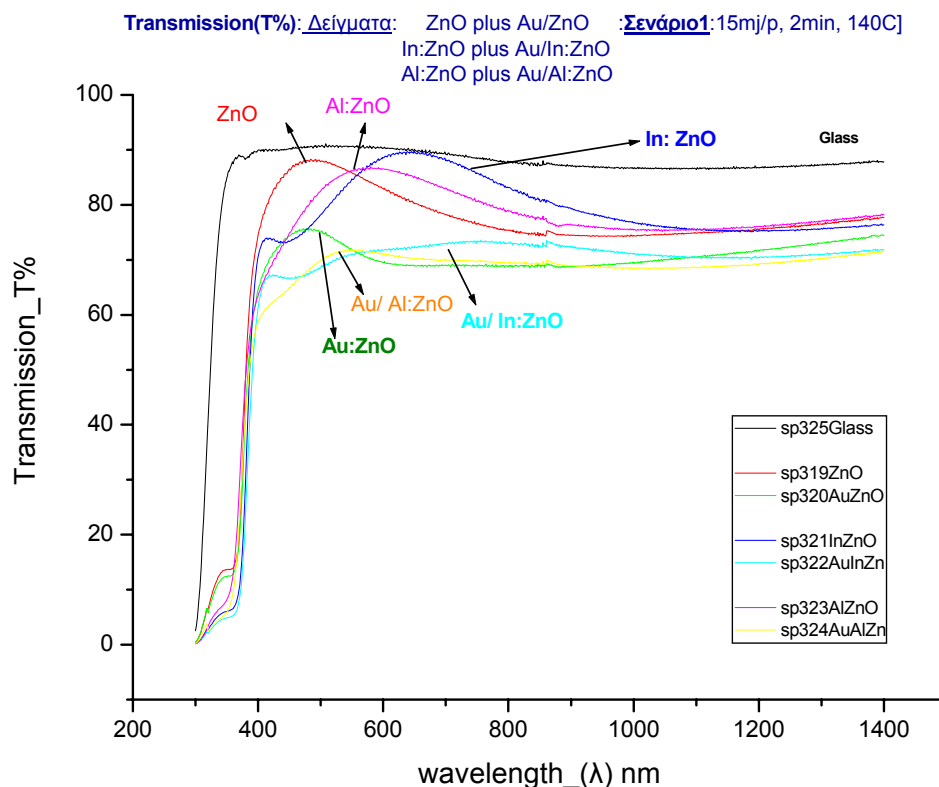
**Εικόνα (7.29):** Φάσματα διαπερατότητας λεπτών υμενίων  $\text{ZnO}$  και  $\text{Au}/\text{ZnO}$ .



**Εικόνα (7.30):** Φάσματα διαπερατότητας λεπτών υμενίων In:ZnO και Au/In:ZnO.



**Εικόνα (7.31):** Φάσματα διαπερατότητας λεπτών υμενίων Al:ZnO και Au/Al:ZnO.



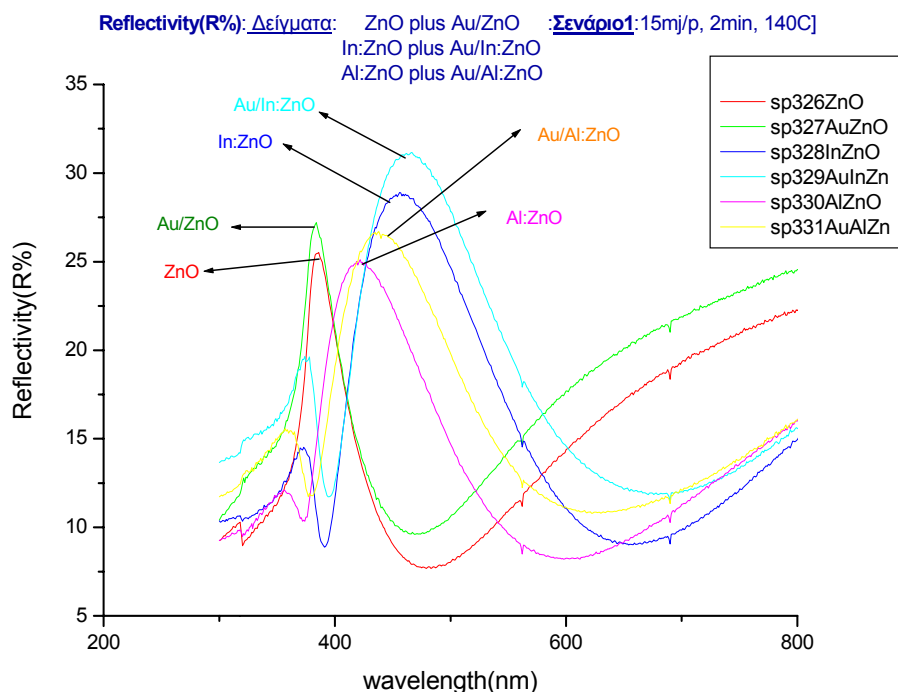
**Εικόνα (7.32a):** Φάσματα διαπερατότητας λεπτών υμενίων ZnO, Al:ZnO και In:ZnO, με και χωρίς εναπόθεση των νανοσωματίδιων Au.

Από όλα τα παραπάνω διαγράμματα (βλ. εικ. (7.29) - (7.32a), παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος της διαπερατότητας των υμενίων στα οποία έγινε η εναπόθεση του Au, μειώνεται σε σχέση με τα αυτή των αρχικών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου. Αυτό οφείλεται στην απορρόφηση του φωτός στην περιοχή της πλασματικής του Au (500-700nm), από ένα πολύ λεπτό στρώμα χρυσού (Au), που όπως εξηγήσαμε και κατά την εναπόθεση Au πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού (βλ. εικ. (7.24), (7.25)), συνδέεται με τις σκεδάσεις του φωτός που προκαλούν τα νανοσωματίδια του Au, συμβάλλοντας στην μείωση της διαπερατότητας. Με τις σκεδάσεις περισσότερο φως φθάνει στον απορροφητή συμβάλλοντας στην αύξηση της απόδοσης του φωτοβολταϊκού κυττάρου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μέρος του φωτός που σκεδάζεται (σε στερεά γωνία  $2\pi$  προς τον απορροφητή), απορροφάται από τον απορροφητή και μ' αυτόν τον τρόπο να αυξάνεται η απόδοση της ηλιακής κυψέλης.

Στην Εικόνα (7.32b) παρουσιάζεται το φάσμα ανακλαστικότητας των υμενίων ZnO, ZnO:In, ZnO:Al με Χρυσό(Au) και άνευ. Οι μεγάλες αυξομειώσεις της ανακλαστικότητας (R%), οφείλονται στην συμβολή του φωτός μέσα στο υμένιο ZnO, καθώς και μικρή συμβολή στο πολύ λεπτό υμένιο του Au, όπως περιμένει να δει κανείς από πολύ λεπτά υμένια και πάχους της τάξεως των 282.108nm και κάτω, τιμή πάχους που υπολογίσαμε στην αρχή με την σχέση του Manifacier για το υμένιο ZnO:In (ή IZO).

Επομένως η ανακλαστικότητα (R%) είναι υπέρθεση του σήματος και των δύο στρωμάτων, του λεπτού υμενίου ZnO και του Au, μ'αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να εξάγουμε συμπεράσματα χωρίς κατάλληλο μοντέλο, για την συμβολή του καθενός στρώματος στο παρατηρούμενο φάσμα.

Επιπλέον, στην περιοχή γύρω στα 600nm, που περιμέναμε την Πλασμονική εκπομπή του Au, δεν φαίνεται να παρατηρείται σοβαρή επίδραση πάνω στην ανακλαστικότητα των υμενίων του ZnO, όπως πιστοποιείται από τις καμπύλες της διαπερατότητας. Την “καθαρή” επίδραση του Au την είδαμε μόνο στις καμπύλες της ανακλαστικότητας του Au πάνω στο γυαλί(βλ. εικ. (7.26)).



**Εικόνα (7.32b):** Φάσματα ανακλαστικότητας των λεπτών υμενίων ZnO, Al:ZnO και In:ZnO, με και χωρίς εναπόθεση των νανοσωματίδιων Au.

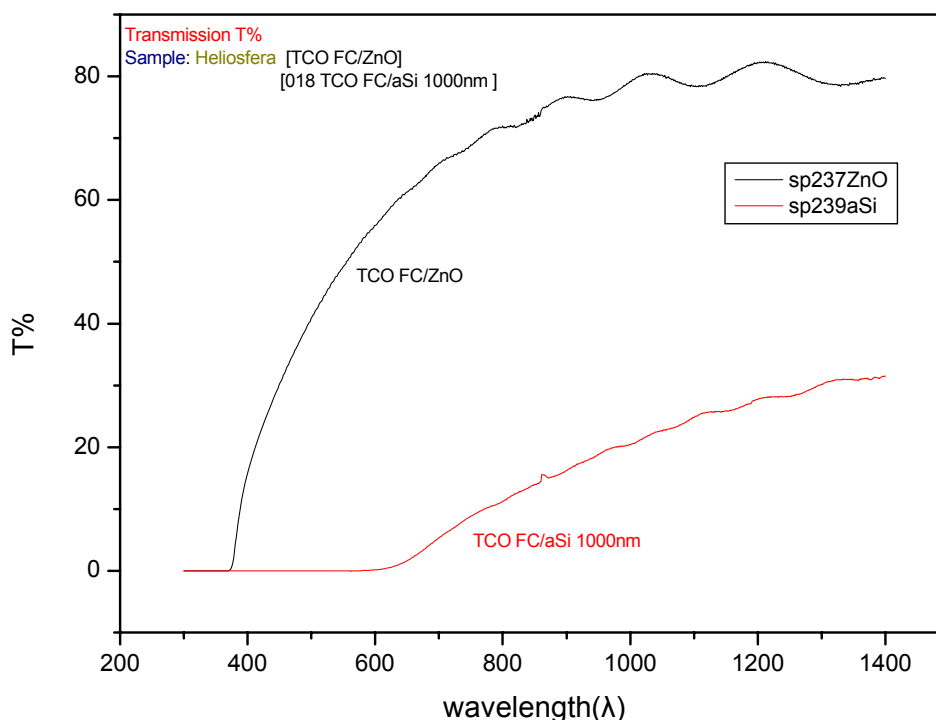
## 7.6 Μελέτη βιομηχανικού δείγματος ZnO - Εγγάραξη με laser

Η ελληνική εταιρεία παραγωγής φωτοβολταϊκών Heliosphera, μας προμήθευσε με δείγματα ZnO πάνω σε γυαλί και ZnO πάνω σε υπόστρωμα άμορφου πυριτίου a-Si πάχους 1000nm, τα οποία χρησιμοποιεί στην κατασκευή των Φ/Β της πλαϊσίων.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετήσαμε τις οπτικές ιδιότητες αυτών των λεπτών υμενίων, υπολογίσαμε μέσω των οπτικών ιδιοτήτων τους και των μεθόδων που έχουν περιγραφεί εκτενώς στο κεφ.5, το πάχος του λεπτού υμενίου ZnO και τέλος, προβήκαμε σε εγγάραξη αυτού με ένα Nd:Yag laser.

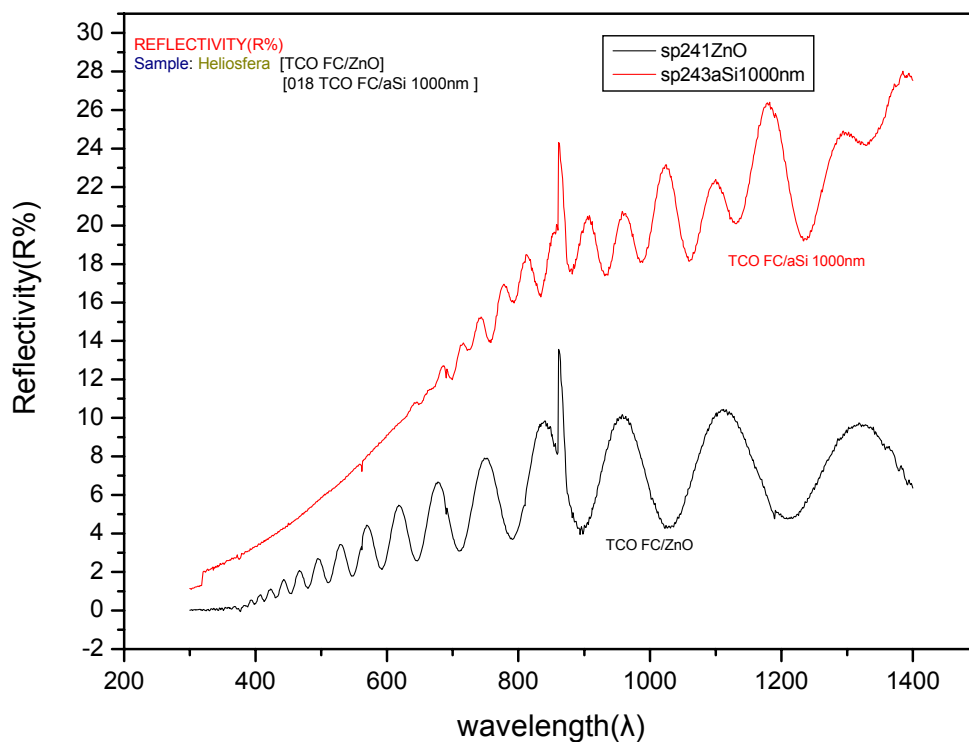
### 7.6.1 Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων – υπολογισμός πάχους

Αρχικά υποβάλλαμε τα δείγματά μας σε μετρήσεις διαπερατότητας (T%) και ανακλαστικότητας (R%).



**Εικόνα (7.33):** Φάσματα διαπερατότητας λεπτού υμενίου ZnO on glass και ZnO on a-Si 1000 nm της εταιρείας Heliosphera.

Όπως φαίνεται από την εικόνα (7.33), το δείγμα του ZnO on glass παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα  $\sim 80\%$ , ενώ το άλλο δείγμα που είναι εναποτεθειμένο πάνω σε στρώμα άμορφου πυριτίου (απορροφητή), φυσικά και παρουσιάζει πολύ μικρότερη διαπερατότητα, όπως αναμενόταν. Λόγω του πάχους του λεπτού υμενίου ZnO ( $\sim 2\mu\text{m}$  όπως μας πληροφόρησαν από την εταιρεία), παρουσιάζονται αρκετά ακρότατα (μέγιστα και ελάχιστα) στην καμπύλη της διαπερατότητας(T%), κάτι που δεν παρατηρήθηκε στα λεπτά υμένια που εναποτέθηκαν στο εργαστήριο LATA καθώς ήταν πολύ πιο λεπτά. Τα ακρότατα παρουσιάζονται πιο έντονα (πυκνά) στην εικ. (7.34), που παρουσιάζει το φάσμα της ανακλαστικότητας(R%) των δειγμάτων, επαληθεύοντας ποιοτικά για μία ακόμη φορά, ότι το υμένιο ZnO: TCO FC/ZnO (**ZnO on glass**) είναι αρκετά παχύ .



**Εικόνα (7.34):** Φάσματα ανακλαστικότητας λεπτού υμενίου ZnO on glass και ZnO on a-Si 1000 nm της εταιρείας Heliosphera.



Από τα παραπάνω, επιβεβαιώνεται ότι το λεπτό υμένιο ZnO της εταιρείας είναι κατάλληλο για Φ/Β εφαρμογές, καθώς παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα (Τ%) και μειωμένη ανακλαστικότητα (R%) στην περιοχή του ορατού και του υπέρυθρου. Επίσης, παρατηρείται ότι ~630 nm(περιοχή απορρόφησης του ZnO), το ZnO αρχίζει να απορροφά και οι καμπύλες, τόσο της ανακλαστικότητας όσο και της διαπερατότητας, πέφτουν απότομα. Όσον αφορά το διάγραμμα της ανακλαστικότητας, στην καμπύλη του δείγματος του TCO-FC/aSi, παρατηρείται η συμβολή των δύο στρωμάτων των υμενίων, που έχουν διαφορετικούς δείκτες διάθλασης  $n(\lambda)$ , λόγω της διαφορετικής τους σύστασης, και τα διαφορετικά τους πάχη.

Εκμεταλλευόμενοι τα παραπάνω διαγράμματα, προβήκαμε σε θεωρητικό υπολογισμό του πάχους του λεπτού υμενίου ZnO on glass, σύμφωνα με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν εκτενώς στο κεφάλαιο 5, μέθοδος Manifacier. Το πάχος του υμενίου υπολογίστηκε με την βοήθεια της σχέσης:

$$t = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1)}$$

Όπου, M είναι ο αριθμός των ταλαντώσεων μεταξύ των άκρων (M=1 για δύο διαδοχικά μέγιστα ή ελάχιστα),  $n(\lambda_1)$  και  $n(\lambda_2)$  είναι οι δείκτες διάθλασης και  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  είναι τα αντίστοιχα μήκη κύματος.

Οι δείκτες διάθλασης  $n(\lambda_1)$  και  $n(\lambda_2)$ , υπολογίζονται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B^2}}$$

Όπου για το ZnO των εν λόγω δειγμάτων οι συντελεστές είναι **A = 1.881** και **B=0.0538μm** [5.11].

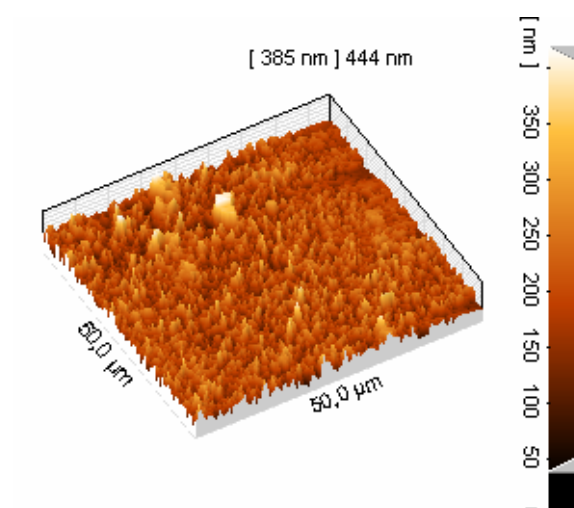
Έτσι, λαμβάνοντας τις τιμές για δύο (2) διαδοχικά μέγιστα και δύο (2) διαδοχικά ελάχιστα από το διάγραμμα της διαπερατότητας( $T\%$ ) (εικ. 7.33) και εφαρμόζοντας αυτές τις τιμές στο υπολογιστικό μας μοντέλο, πήραμε τα αποτελέσματα που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (7.5):

| w/v<br>( $\mu\text{m}$ )                   | $\lambda(\text{nm})$ | $n(\lambda)$  | $t_{\text{calc}}(\text{nm})$ |  | $t_{\text{ }(\mu\text{m})\_Heliosphera}$ |     |
|--------------------------------------------|----------------------|---------------|------------------------------|--|------------------------------------------|-----|
| <b><u>ΒΑΣΕΙ 2 ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ</u></b>  |                      |               |                              |  |                                          |     |
| 1.035                                      | 1035                 | 1.69885144    | <b>2082.9383</b>             |  | 2.082938284                              | max |
| 1.212                                      | 1212                 | 1.698444489   |                              |  |                                          |     |
| <b><u>ΒΑΣΕΙ 2 ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ</u></b> |                      |               |                              |  |                                          |     |
| 0.949                                      | 949                  | 1.699136497   | <b>1882.298</b>              |  | 1,882297965                              | min |
| 1.114                                      | 1114                 | 1.698645758   |                              |  |                                          |     |
| <b><u>ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ</u></b>                  |                      |               |                              |  |                                          |     |
|                                            | <b>A</b>             | <b>1.881</b>  |                              |  |                                          |     |
|                                            | <b>B</b>             | <b>0.0538</b> |                              |  |                                          |     |

**Πίνακας (7.5):** Αποτελέσματα υπολογισμού πάχους λεπτού υμενίου ZnO.

Συνεπώς, όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα, το πάχος υπολογίστηκε **2.08293  $\mu\text{m}$**  (βάσει δύο διαδοχικών μεγίστων) και **1.8822  $\mu\text{m}$**  (βάσει δύο διαδοχικών ελαχίστων). Τα εν λόγω αποτελέσματα κρίνονται ικανοποιητικά, καθώς η εταιρεία μας πληροφόρησε ότι το συγκεκριμένο λεπτό υμένιο ZnO είναι πάχους **~ 2  $\mu\text{m}$** .

Επίσης, μέσω του AFM πήραμε τρισδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας του εν λόγω υμενίου και υπολογίστηκε η τραχύτητά του Ra στα 46.5 nm.



**Εικόνα (7.35):** Τριδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας βιομηχανικού δείγματος λεπτού υμενίου ZnO της εταιρείας Heliosphera.

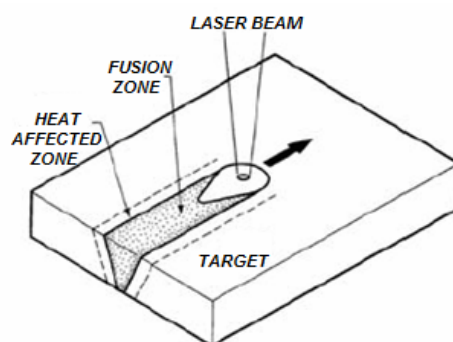
### 7.6.2 Εγγάραξη με laser λεπτού υμενίου ZnO

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εγγάραξης με laser του λεπτού υμενίου ZnO. Το υμένιο, πάνω στο οποίο πραγματοποιήσαμε τις εγχάραξεις, ήταν το βιομηχανικό δείγμα TCO FC/ZnO της ελληνικής εταιρείας παραγωγής φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων Heliosphera, που εδρεύει στην Τρίπολη .

Σκοπός μας είναι το πλάτος του καναλιού να είναι  $\sim 50 \mu\text{m}$ , σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τις προδιαγραφές της βιομηχανίας. Επίσης, η επιφάνεια του παραγόμενου καναλιού θέλουμε να είναι καθαρή, χωρίς υπολείμματα υλικού, τα οποία θα δημιουργούσαν βραχυκύκλωμα κατά τη λειτουργία της φωτοβολταϊκής κυψέλης, ενώ τα «τοιχώματα» του καναλιού θέλουμε να είναι όσο το δυνατόν πιο κάθετα. Τέλος, επιδιώκεται όσο το δυνατό μείωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (Heat Affected Zone H.A.Z.) στα πλαϊνά του κάθε καναλιού (εικ. (7.36)).

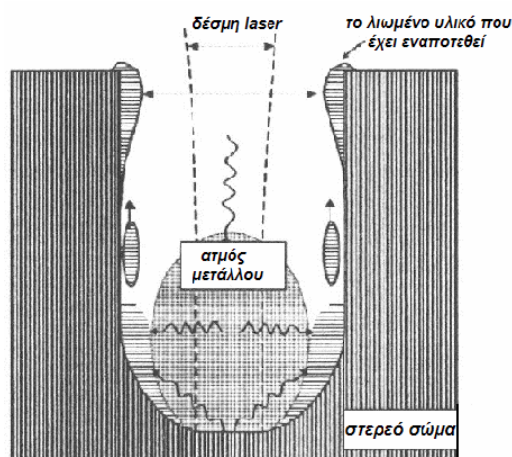
Για να επιτευχθούν οι προαναφερόμενες προδιαγραφές, προσπαθήσαμε η διατομή της δέσμης του laser που χρησιμοποιήσαμε κατά την εγχάραξη, να είναι όσο το δυνατόν πιο ομογενής, κάτι το οποίο το επιτύχαμε με μια σειρά δύο κυκλικών διαφραγμάτων, τα οποία και περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>. Με την χρήση τους, προσπαθήσαμε να ομογενοποιήσουμε τη δέσμη του laser (ομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας), αποκόποντας τα μέρη της δέσμης τα οποία είχαν χαμηλότερη ενέργεια σύμφωνα με το Gaussian προφίλ.

Επίσης, υπολογίσαμε την αλληλοεπικάλυψη των αποδομούμενων περιοχών (overlap) να μην υπερβαίνει το 30%, ρυθμίζοντας την ταχύτητα κίνησης του δείγματος κατά την διάρκεια της εγχάραξης (scribing). Η μικρή αλληλοεπικάλυψη σε συνδυασμό με μικρές τιμές ενεργειών laser, βοηθά στην αντιμετώπιση του φαινομένου της H.A.Z.



**Εικόνα (7.36):** Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (Heat Affected Zone - H.A.Z.)

Ένα άλλο στοιχείο που έχει παρατηρηθεί και θέλουμε να αποφύγουμε, είναι μία αποκόλληση – ανασήκωση του υμενίου στις άκρες της αποδομημένης περιοχής. Καθώς η δέσμη του laser προσπίπτει στο στερεό υλικό, δημιουργείται ατμός μετάλλου, ο οποίος ανεβαίνει προς τα πάνω, στερεοποιείται και επικάθεται στις άκρες. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία και εξηγείται στην εικόνα (7.37).



**Εικόνα (7.37):** Σχηματική αναπαράσταση της επικάθισης των ατμών του μετάλλου στις άκρες της τομής.

Τέλος, κατά την εγχάραξη (scribing) στόχος μας είναι να μην αποδομείται (“τρώμε”) το υλικό του υποστρώματος, στην περίπτωση μας του γυαλιού, αλλά σε μία ολοκληρωμένη ηλιακή κυψέλη που μετά το διαφανές παράθυρο του ZnO, ακολουθούν ο απορροφητής (CIGS) και το Mo, δεν επιθυμούμε να υπάρχουν υπολείμματα υλικού τα οποία θα δημιουργούν προβλήματα στην ροή του ρεύματος μεταξύ των ηλιακών κυψελών.

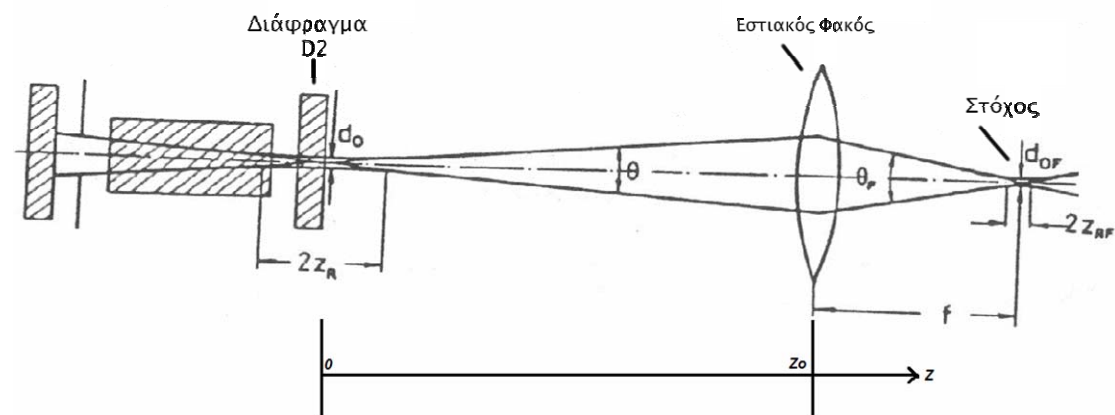
Κατά την διάρκεια των πειραμάτων μεταβάλαμε διάφορες παραμέτρους με στόχο να πετύχουμε το πιο στενό και “καθαρό” από υπολείμματα κανάλι (κανάλι πολύ μικρού πλάτους). Μία βασική παράμετρος είναι η **ενέργεια του laser**. Εκτελέσαμε εγχαράξεις σε διαφορετικές ενέργειες, με στόχο να βρούμε τη βέλτιστη τιμή ώστε να έχουμε πλήρη αποδόμηση, χωρίς καψίματα και να μην εμφανίζεται σε μεγάλη έκταση η θερμικά επηρεασμένη ζώνη H.A.Z. Εν συνεχεία, ρυθμίσαμε την **ταχύτητα κίνησης της βάσης- τράπεζας**, που φέρει το προς εγχάραξη δείγμα, ώστε να έχουμε επικάλυψη περί τα 30% και να μην εμφανίζονται υπολείμματα ZnO στο κανάλι. Ακόμα, μεταβάλλαμε την **διάμετρο των διαφραγμάτων D<sub>1</sub> και D<sub>2</sub>**. Στόχος

ήταν να μελετήσουμε την επιρροή της γεωμετρίας της δέσμης στη μορφολογία της αποδομημένης περιοχής, το πλάτος του καναλιού και την Η.Α.Ζ. .

Επίσης για σειρά εγχαραξέων μεταβάλλαμε τόσο την ενέργεια του Laser, όσο και την ταχύτητα προώσεως του DC-κινητήρα της βάσης. Ταυτόχρονα μεταβάλλαμε και την **απόσταση του φακού εστίασης από τον στόχο**, για να βρούμε τη βέλτιστη εστιακή απόσταση και να πετύχουμε μικρότερο κανάλι.

Στην πειραματική μας διάταξη μετά από το διάφραγμα\_1  $D_1$  και πριν από τον συγκεντρωτικό φακό εστίασης της δέσμης, για να οδηγηθεί στον προς αποδόμηση στόχο, παρεμβάλλουμε έναν **Καθρέπτη ή Πρίσμα(prisma)**, κατά περίπτωση. Στόχος μας είναι με την παρεμβολή αυτών, η δέσμη του laser να οδηγείται κάθετα στο υμένιο και να μην έχουμε ανακλάσεις που θα αλλιώσουν την μορφολογία της αποδομημένης περιοχής.

Η πειραματική διάταξη με το διάφραγμα  $D_2$ , τον εστιακό φακό και το στόχο φαίνεται στην εικόνα (7.38) που ακολουθεί.



**Εικόνα (7.38):** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης με το διάφραγμα  $D_2$  και τον εστιακό φακό.

Η παραπάνω διάταξη, διέπεται από την σχέση:

$$d_{of} = \frac{d_o f}{z_o}$$

όπου,

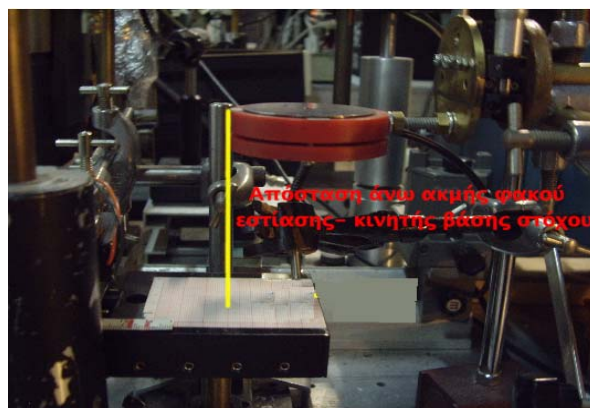
- $d_{of}$ : η διάμετρος της αποδομούμενης περιοχής
- $d_o$ : η διάμετρος του διαφράγματος  $D_2$
- $f$ : η εστιακή απόσταση του συγκεντρωτικού φακού
- $z_o$ : η απόσταση από το διάφραγμα  $D_2$  μέχρι το φακό εστίασης.

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι όσο πιο πολύ αυξάνουμε την απόσταση μεταξύ του διαφράγματος και εστιακού φακού, σε συνδυασμό με την μείωση της διαμέτρου του διαφράγματος, τόσο πιο μικρή θα γίνει η διάμετρος της αποδομούμενης περιοχής. Καθ' αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται καλύτερη ομοιομορφία της δέσμης του laser που φτάνει τελικά στο στόχο, καθώς κρατάμε το μέρος της δέσμης με την μεγαλύτερη ενέργεια και αποκόπτουμε τις περιοχές με τις μικρότερες ενέργειες.

Στα πειράματα, κρατήσαμε σταθερή την απόσταση διαφράγματος ( $D_2$ ) - φακού εστίασης και μεταβάλλαμε την διάμετρο του διαφράγματος  $D_2$ . Διαπιστώσαμε ότι όσο μειώναμε τη διάμετρο του  $D_2$  (από 3mm σε 2mm), τόσο πιο πολύ μειωνόταν και η διάμετρος της αποδομούμενης περιοχής, όπως και το πλάτος του καναλιού μειώνεται .

Μεταβάλλαμε όμως την απόσταση μεταξύ φακού εστίασης – στόχου (96mm και 88mm). Όπως παρατηρήθηκε, όσο πιο μεγάλη είναι αυτή η απόσταση, τόσο αυξάνεται η διάμετρος και η ανομοιομορφία της αποδομούμενης περιοχής.

Την απόσταση του φακού εστίασης από τον στόχο την μετρήσαμε από την άνω ακμή του φακού έως την κινητή βάση πάνω στην οποία τοποθετούμε τον στόχο, όπως φαίνεται και στην *εικόνα (7.39)* που ακολουθεί.



**Εικόνα (7.39):** Απόσταση άνω ακμής φακού εστίασης – βάσης τοποθέτησης στόχου της πειραματικής διάταξης.

Τα κανάλια που δημιουργήθηκαν από τις εγχαράξεις μελετήθηκαν αρχικά με οπτικό μικροσκόπιο για να ελεγχθούν ποιοτικά τα δημιουργηθέντα κανάλια ως προς την ομοιομορφία, τα καψίματα, τις αλληλοκαλύψεις (overlap) κ.λ.π., καθώς και για να μετρηθεί το πλάτος των καναλιών τους. Εν συνεχεία, στο ατομικό μικροσκόπιο δυνάμεων **AFM** μελετήσαμε την μορφολογία τους, εξάγοντας λεπτομερή εικόνα για την μορφολογία του καναλιού και για την πλήρη ή μερική αποδόμησή του. Το **AFM** μπορεί να σαρώνει περιοχή μέχρι και 50μm. Για το λόγο αυτό, στις εικόνες που ακολουθούν δεν φαίνεται όλη η αποδομημένη περιοχή, αλλά μόνο ένα μέρος της, αφού μας ενδιέφερε κυρίως **η δομή των «τοιχωμάτων» του καναλιού, το εσωτερικό του καναλιού και πως επηρεάζεται κάθε φορά η θερμικά επηρεασμένη ζώνη H.A.Z..**

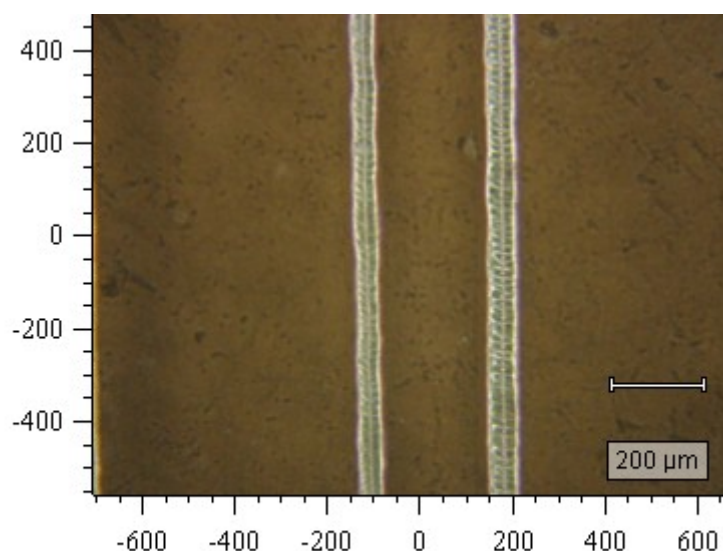
Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις(4) Σειρές Εγχαράξεων, μεταβάλλοντας για κάθε σειρά κάποιους από τους παράγοντες που έχουμε προαναφέρει πιο πάνω όπως: Τα διαφράγματα της πειραματικής μας διάταξης  $D_1$  &  $D_2$  , την πυκνότητα της ενέργειας του laser (mJ/p), την ταχύτητα πρόωσης της βάσης η οποία ρυθμίζεται από την τάση(Volts) του αντίστοιχου moteur που δίνει και ελέγχει την κίνηση της βάσης-φορείου, την εστιακή απόσταση του φακού εστίασης και του υμενίου καθώς και αν στη διάταξη μας θα έχουμε Καθρέπτη ή Πρίσμα (prisma).



Σ' όλες τις εγχαραξεις, ο παράγοντας που μένει αμετάβλητος είναι το άνοιγμα του διαφράγματος 1, όπου το D1 ισούται με 6mm.

♦ Ξεκινήσαμε με την **A' σειρά εγχαραξεων**, κατά την οποία το άνοιγμα του διαφράγματος 2 είναι στα 2mm (**D2=2mm**), και όλες οι εγχαραξεις πραγματοποιήθηκαν με ταχύτητα πρόωσης του moteur στα 2Volt (**V=2Volt**). Στην πειραματική μας διάταξη για την κατεύθυνση της δέσμης του Laser στον στόχο, έχουμε βάλει Καθρέπτη ύπο γωνία 45°, για να οδηγείται η δέσμη κάθετα στο υμένιο και να μην έχουμε ανακλάσεις και η εστιακή απόσταση φακού-υμενίου είναι 88mm. Το μόνο που μεταβάλλουμε κατά τις εγχαραξεις είναι η ενέργεια του Laser. Για το σύνολο των έξι (6) εγχαραξεων που πραγματοποιούνται, κάθε μία γίνεται με διαφορετική **ενέργεια** που μεταβάλλεται από **0.7mJ/p** έως **2.0mJ/p**. Συγκεκριμένα δημιουργούνται 6 κανάλια με τις ανάλογες ενέργειες πχ.: Κανάλια : No\_1: **1.0 mJ/p**, No\_2: **0.7mJ/p**, No\_3: **1.25mJ/p**, No\_4: **1.5mJ/p**, No\_5: **1.75mJ/p** και No\_6: **2.0mJ/p**.

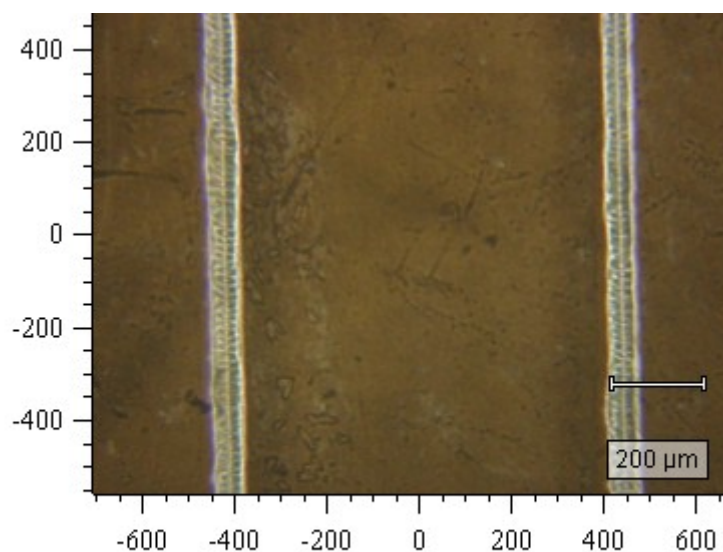
Τα αποτελέσματα που λάβαμε παρουσιάζονται στις εικόνες (7.40) – (7.50).



**Εικόνα (7.40):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser **0.7 mJ/p** (αριστερά) και **1.0 mJ/p** (δεξιά).

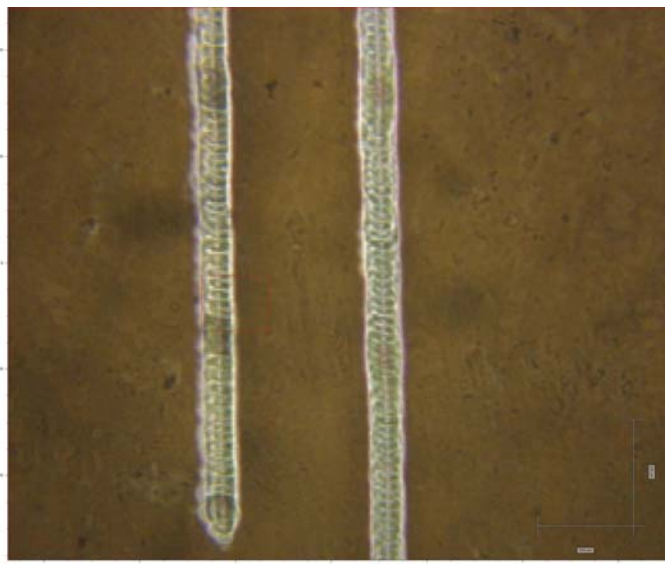
Κανάλια: No2[ **0.7mJ/p** , V=2Volts , D1=6mm, **D2=2mm** ,d=88mm]

No1[ **1,0mJ/p** , V=2Volts , D1=6mm ,**D2=2mm** , d=88mm], αντιστοίχως από αριστερά προς τα δεξιά.



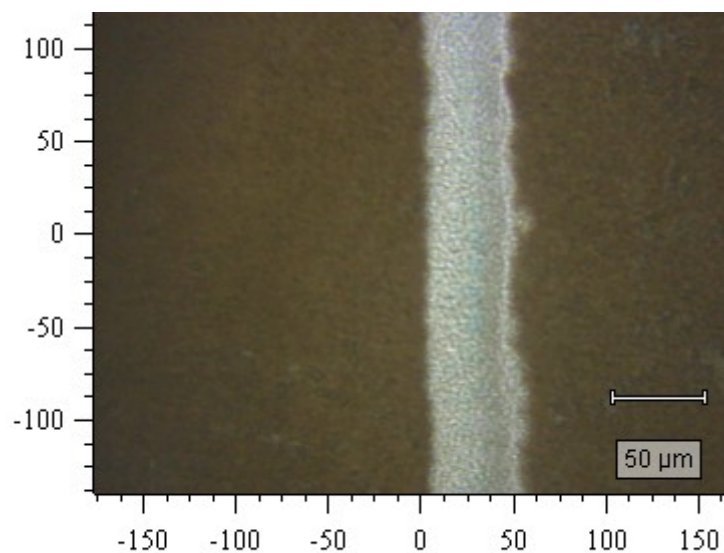
**Εικόνα (7.41):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser  $1.5 \text{ mJ/p}_-$  (αριστερά) και  $1.25 \text{ mJ/p}_-$  (δεξιά).

Κανάλια: **No4** [  $1.5 \text{ mJ/p}$  ,  $V=2\text{Volts}$  ,  $D1=6\text{mm}$  ,  **$D2=2\text{mm}$**  ,  $d=88\text{mm}$  ]  
**No3** [  $1.25\text{mJ/p}$  ,  $V=2\text{Volts}$  ,  $D1=6\text{mm}$  ,  **$D2=2\text{mm}$**  ,  $d=88\text{mm}$  ], αντιστοίχως από αριστερά προς τα δεξιά.



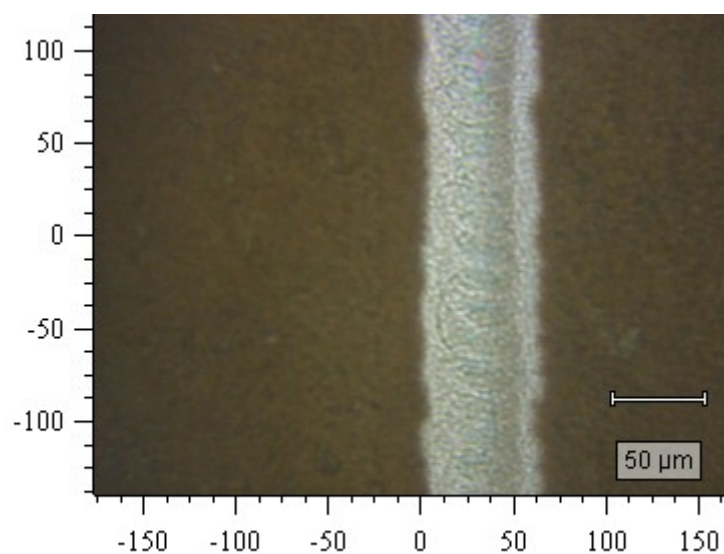
**Εικόνα (7.42):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser  $2.0 \text{ mJ/p}_-$  (αριστερά) και  $1.75 \text{ mJ/p}_-$  (δεξιά).

Κανάλια: **No6** [  $2.0 \text{ mJ/p}$  ,  $V=2\text{Volts}$  ,  $D1=6\text{mm}$  ,  **$D2=2\text{mm}$**  ,  $d=88\text{mm}$  ]  
**No5** [  $1.75\text{mJ/p}$  ,  $V=2\text{Volts}$  ,  $D1=6\text{mm}$  ,  **$D2=2\text{mm}$**  ,  $d=88\text{mm}$  ], αντιστοίχως από αριστερά προς τα δεξιά.



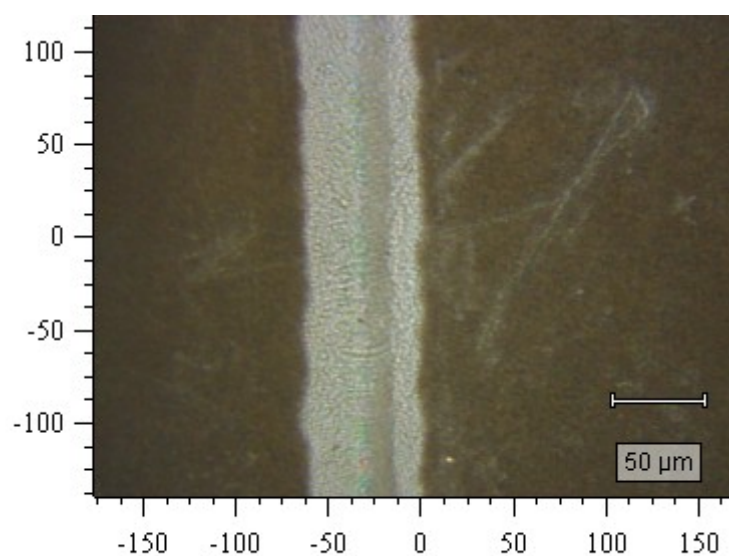
**Εικόνα (7.43):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 0.7 mJ/p.

Κανάλι: No2[ 0.7 mJ/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=88mm]



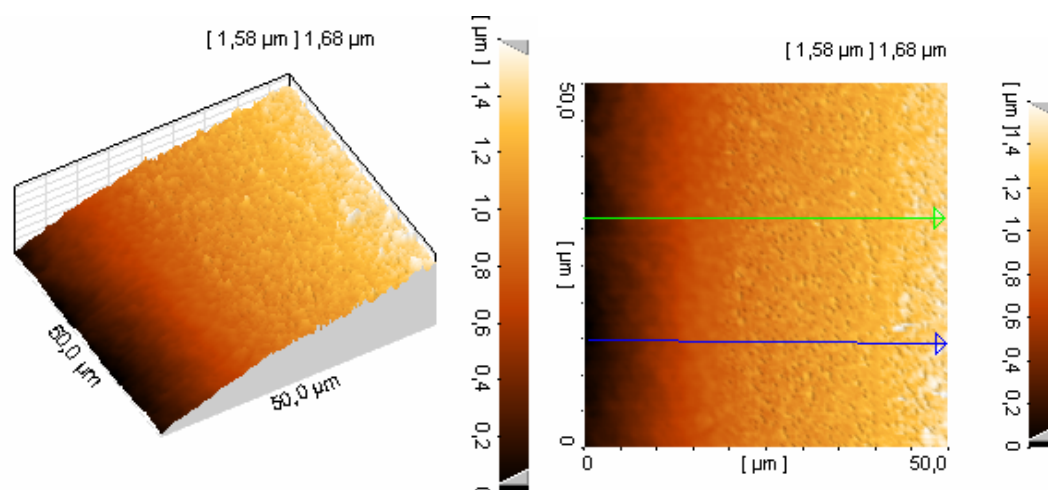
**Εικόνα (7.44):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p.

Κανάλι: No1\_[ 1.0 mJ/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=88mm]



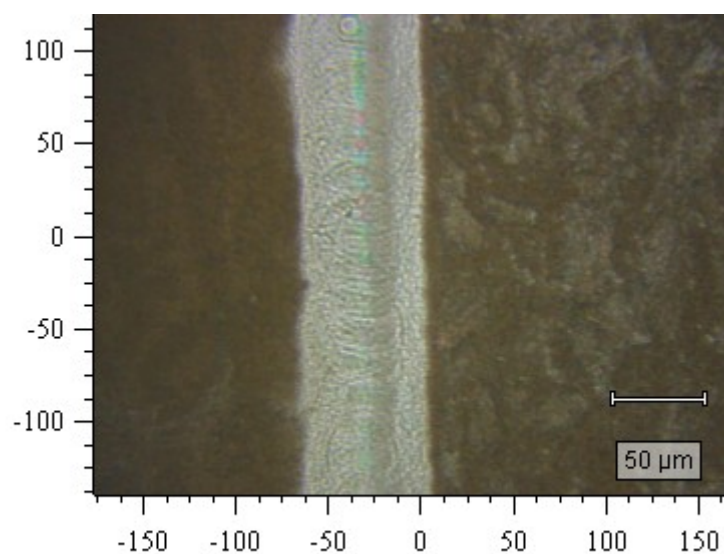
**Εικόνα (7.45):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.25 mJ/p.

**Κανάλι:** No3[ 1.25 mJ/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=88mm]



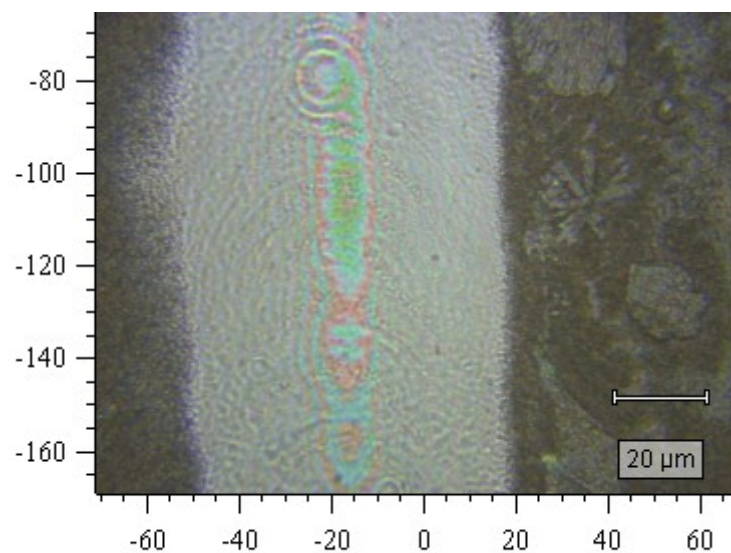


**Εικόνα (7.46):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του *AFM*, της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του *ZnO*, που παράχθηκε με εστιασμένο *laser* ενέργειας  $1.25 \text{ mJ/p}$ , ταχύτητα  $2 \text{ volt}$ ,  **$D2=2\text{mm}$**  και εστιακή απόσταση  **$d=88 \text{ mm}$** .



**Εικόνα (7.47):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία *ZnO*, με ενέργεια εστιασμένου *laser*  $1.50 \text{ mJ/p}$ .

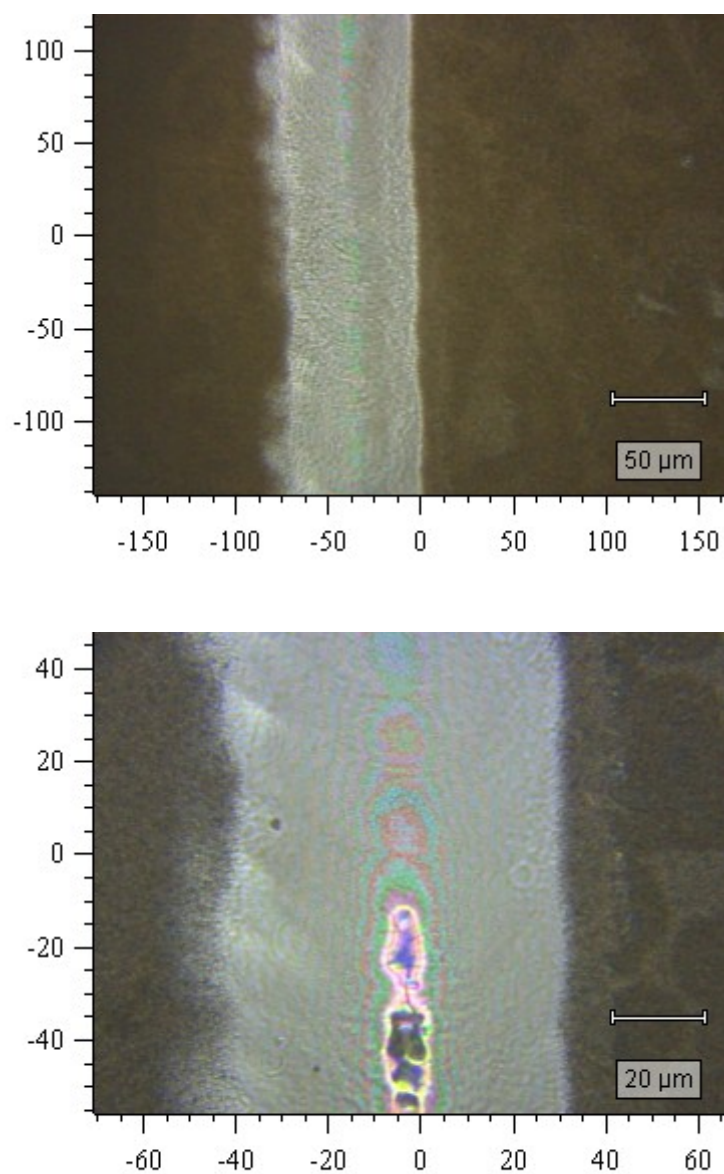
Κανάλι: No4 [  **$1.5 \text{ mJ/p}$**  ,  $V=2\text{Volts}$  ,  $D1=6\text{mm}$ ,  **$D2=2\text{mm}$**  , $d=88\text{mm}$ ]



**Εικόνα (7.48):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.50 mJ/p.

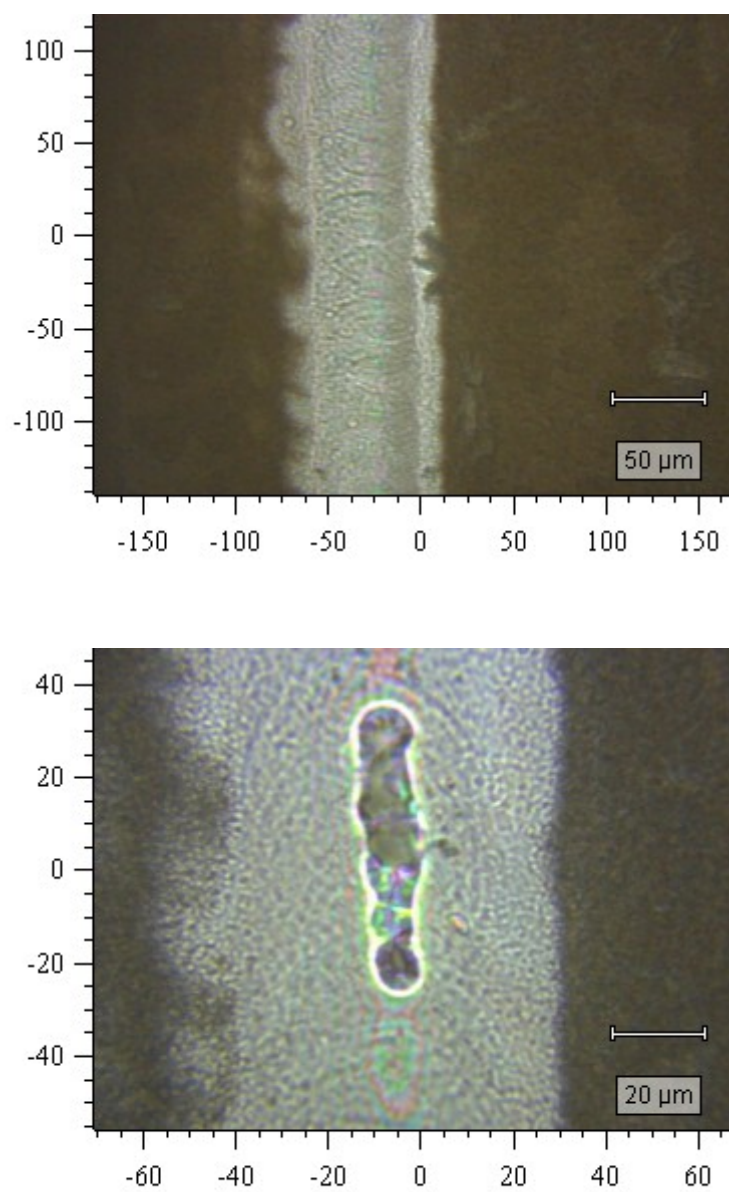
Κανάλι: No4\_[ 1.5 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, **D2=2mm** ,d=88mm]





**Εικόνα (7.49):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.75 mJ/p.

Κανάλι: No5\_ [ 1.75 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=88mm]



**Εικόνα (7.50):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου *laser* 2.0 mJ/p.

Κανάλι: No6\_ [ 2.0 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=88mm]

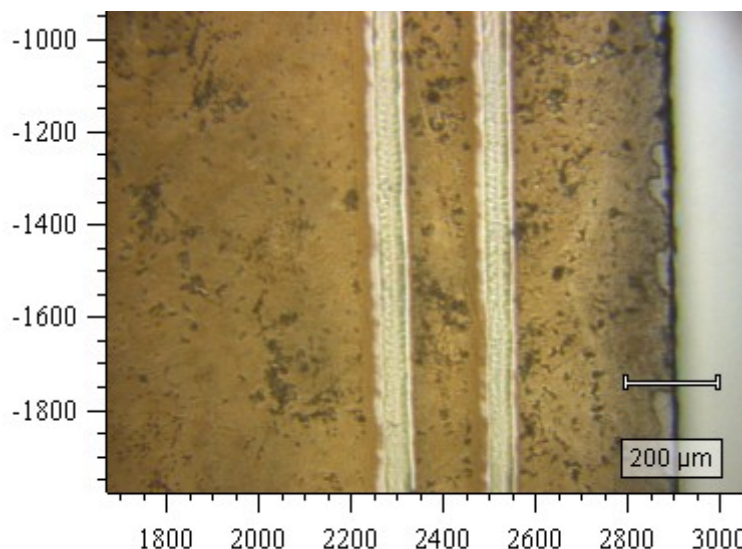


Από τα παραπάνω αποτελέσματα, φαίνεται ότι για ταχύτητα 2 volt δεν έχει αποδομηθεί πλήρως η επιφάνεια του λεπτού υμενίου ZnO για όλες τις ενέργειες που χρησιμοποιήθηκαν. Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας βαθμιαία την ενέργεια, υπάρχει αποδόμηση στο κέντρο των καναλιών, αλλά δεν είναι αρκετή για να δημιουργήσει συνεχές κανάλι, σύμφωνα με τις προδιαγραφές.

Από τις εικόνες όλων των εγχαραξέων συμπεραίνουμε ότι με τις ανωτέρω συνθήκες αποδόμησης το μικρότερο σε πλάτος κανάλι είναι το No\_2, που για την αποδόμηση του χρησιμοποιήσαμε την μικρότερη ενέργεια 0.7mJ/p. Όπως βλέπουμε στην εικόνα (7.40), το πλάτος του καναλιού είναι 50μm περίπου, το οποίο όμως δεν έχει αποδομηθεί αν και παρουσιάζει ομοιομορφία. Στις υπόλοιπες εικόνες παρατηρούμε πως με την αύξηση της ενέργειας, για την δεδομένη ταχύτητα 2 Volts, παρατηρούνται σε όλα τα κανάλια αλληλοκαλύψεις, και φαίνονται έντονα οι επικαθίσεις στα άκρα των τομών. Μόνο για ενέργεια αποδόμησης 1.25 mJ/p, βλέπε εικόνα (7.41), έχουμε κανάλι πάλι μη αποδομημένο, αλλά μικρού πλάτους και με σχετική ομοιομορφία, γι' αυτό και σ' αυτό πήραμε εικόνες AFM.

♦ Κατά την **B' σειρά εγχαραξέων**, το άνοιγμα του διαφράγματος 2 είναι στα 3mm (**D2=3mm**), και όλες οι εγχαραξεις πραγματοποιήθηκαν με ταχύτητα πρόωσης του moteur στα 2Volt ( $V=2\text{Volt}$ ). Στην πειραματική μας διάταξη για την κατεύθυνση της δέσμης του Laser στον στόχο, έχουμε βάλει Καθρέπτη ύπο γωνία  $45^\circ$ , για να οδηγείται η δέσμη κάθετα στο υμένιο και να μην έχουμε ανακλάσεις και η εστιακή απόσταση φακού-υμενίου είναι 88mm. Το μόνο που μεταβάλλουμε κατά τις εγχαραξεις είναι η ενέργεια του Laser. Για το σύνολο των επόμενων πέντε (5) εγχαραξεων που πραγματοποιούνται, κάθε μία γίνεται με διαφορετική **ενέργεια** που μεταβάλλεται από **1.0ml/p** έως **2.0mj/p**. Συγκεκριμένα δημιουργούνται 5 κανάλια με τις ανάλογες ενέργειες πχ.: Κανάλια : No\_7: **1.0 mj/p**, No\_8: **1.25mj/p**, No\_9: **1.5mj/p**, No\_10: **1.75mj/p** και No\_11: **2.0mj/p**.

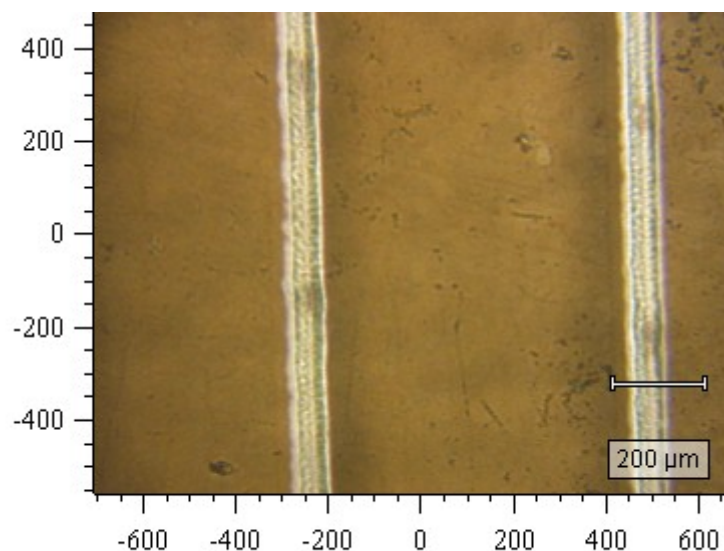
Τα αποτελέσματα που λάβαμε παρουσιάζονται στις εικόνες (7.51) – (7.58).



**Εικόνα (7.51):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.25 mJ/p και 1.0 mJ/p.

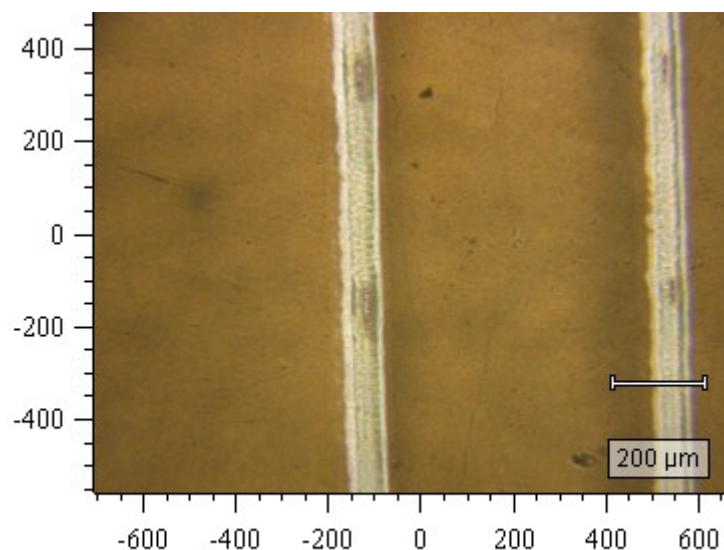
Κανάλια: No8[ **1.25mj/p** ,  $V=2\text{Volts}$  ,  $D1=6\text{mm}$ , **D2=3mm** ,  $d=88\text{mm}$ ]

No7[ **1,0 mj/p** ,  $V=2\text{Volts}$  ,  $D1=6\text{mm}$  , **D2=3mm** ,  $d=88\text{mm}$ ], αντιστοίχως από αριστερά προς τα δεξιά .



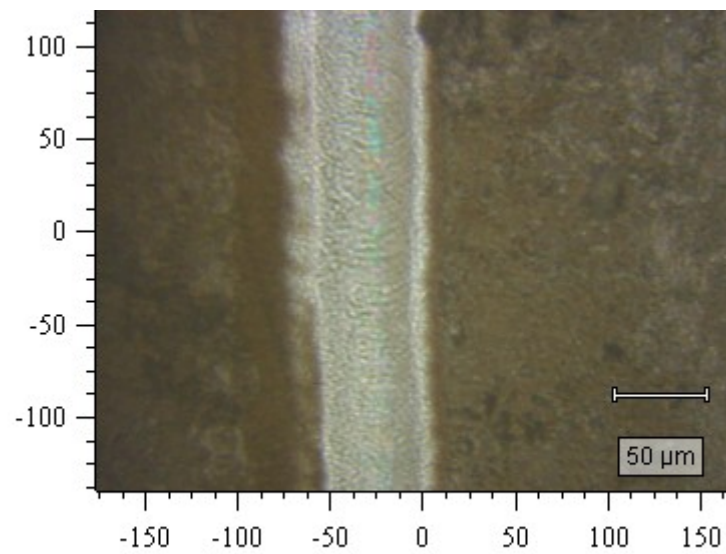
**Εικόνα (7.52):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.75 mJ/p και 1.5 mJ/p.

Κανάλια: No10 [ 1.75mj/p , V=2Volts , D1=6mm, **D2=3mm** ,d=88mm]  
 No 9 [ 1,5 mj/p , V=2Volts , D1=6mm ,**D2=3mm** , d=88mm], αντιστοίχως από αριστερά προς τα δεξιά.



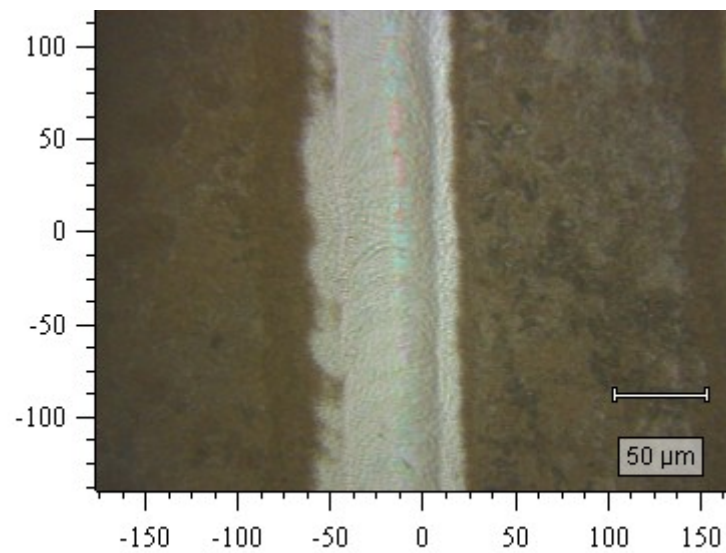
**Εικόνα (7.53):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 2.0 mJ/p και 1.75 mJ/p.

Κανάλια: No11 [ 2.0 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, **D2=3mm** ,d=88mm]  
 No10 [1.75 mj/p , V=2Volts D1=6mm ,**D2=3mm** , d=88mm], αντιστοίχως από αριστερά προς τα δεξιά.



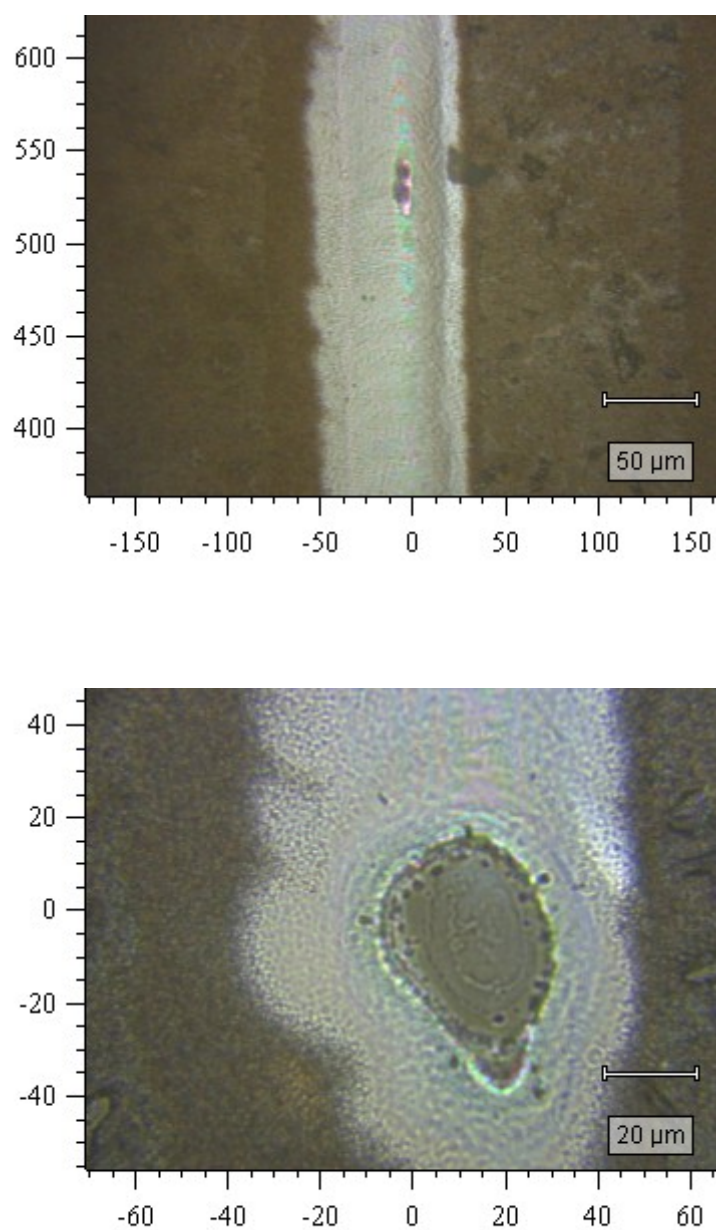
**Εικόνα (7.54):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p.

Κανάλι: No7 \_[ **1.0 mJ/p** , V=2Volts , D1=6mm, **D2=3mm** ,d=88mm]



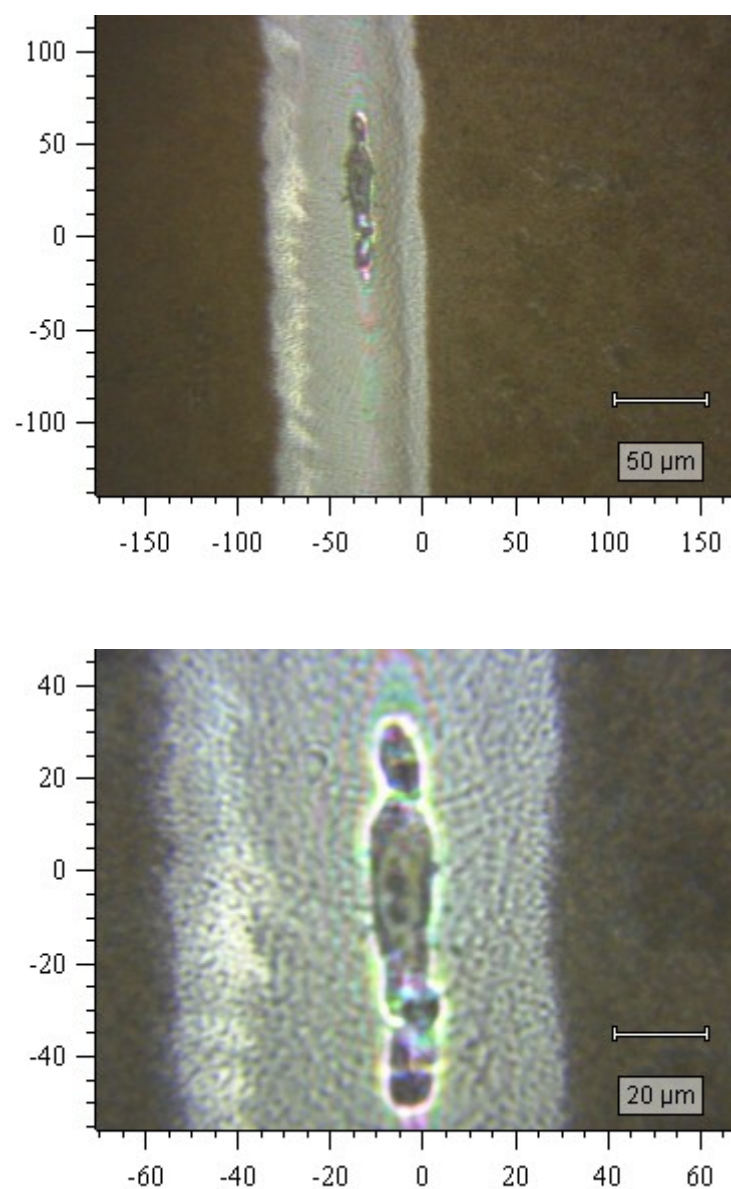
**Εικόνα (7.55):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.25 mJ/p.

Κανάλι: No8\_1[ **1.25 mJ/p** , V=2Volts , D1=6mm, **D2=3mm** ,d=88mm]



**Εικόνα (7.56):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.25 mJ/p.

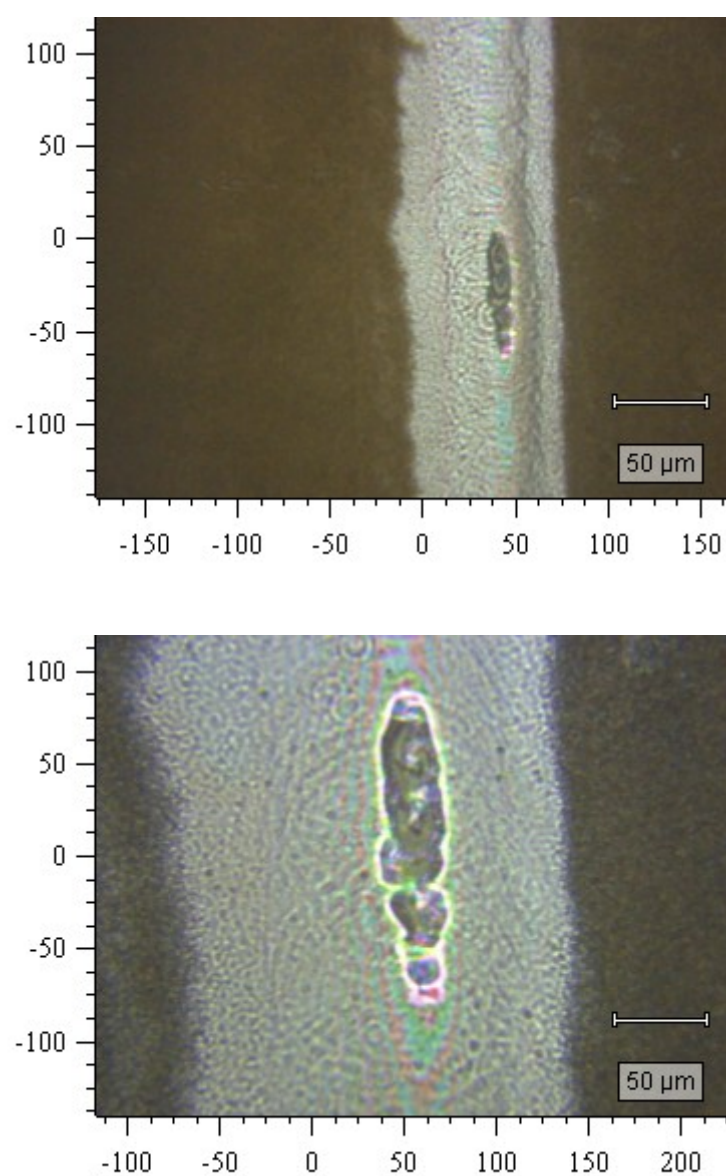
Κανάλι: No8\_2[ 1.25 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=3mm ,d=88mm]



**Εικόνα (7.57):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.5 mJ/p.

Κανάλι: No9\_ [ 1.5 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=3mm ,d=88mm]





**Εικόνα (7.58):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου *laser* 1.75 mJ/p.

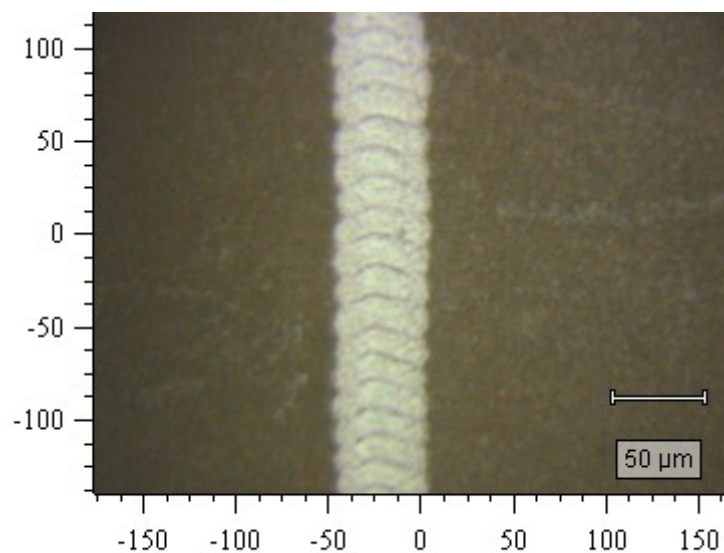
Κανάλι: No 10\_ [ 1.75 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, **D2=3mm** ,d=88mm]

Στο παραπάνω Σενάριο εγχάραξης αυξήσαμε την διάμετρο του διαφράγματος D2 από τα 2mm στα 3mm, διατηρώντας την ταχύτητα του moteur σταθερή 2Volt και μεταβάλλουμε μόνο την ενέργεια. Σε όλα τα κανάλια ανεξαρτήτως ενέργειας, παρατηρήσαμε πως η μορφολογία του, χειροτέρεψε σε σχέση με την Α' σειρά εγχαράξεων με D2=2mm. Εκατέρωθεν των καναλιών παρατηρήσαμε συσσωρευμένη ενέργεια λόγω ανομοιομορφίας της δέσμης του Laser, που οφείλεται στο ακατάλληλο Gaussian προφίλ της δέσμης του Laser. Εμφάνιση πολλών αλληλοκαλύψεων (overlap) στα πλαινά των καναλιών. Το πλάτος και σε αυτά αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας και στις υψηλές ενέργειες αποδομείται ανομοιόμορφα υλικό από την HAZ.

♦ Κατά την Γ' σειρά εγχαράξεων, το άνοιγμα του διαφράγματος 2 είναι στα 2mm (**D2=2mm**), και όλες οι εγχαράξεις πραγματοποιήθηκαν με ταχύτητα πρόωσης του moteur στα 2Volt (**V=2Volt**). Στην πειραματική μας διάταξη για την κατεύθυνση της δέσμης του Laser στον στόχο, έχουμε βάλει Πρίσμα (prisma) ύπο γωνία 45°, για να οδηγείται η δέσμη κάθετα στο υμένιο και να μην έχουμε ανακλάσεις και η εστιακή απόσταση φακού-υμενίου είναι 96mm. Το μόνο που μεταβάλλουμε κατά τις εγχαράξεις είναι η ενέργεια του Laser. Για το σύνολο των επόμενων τριών (3) εγχαράξεων που πραγματοποιούνται, κάθε μία γίνεται με διαφορετική **ενέργεια** που μεταβάλλεται από **1.0mJ/p** έως **2.0mJ/p**. Συγκεκριμένα δημιουργούνται 3 κανάλια με τις ανάλογες ενέργειες πχ.: Κανάλια : No\_1: **2.0 mJ/p**, No\_2: **1. 5mJ/p**, No\_3: **1.0mJ/p**..

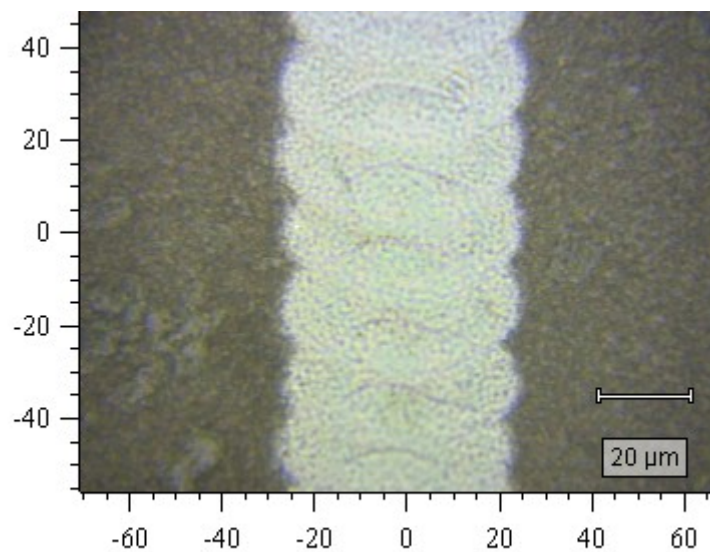
Τα αποτελέσματα που λάβαμε παρουσιάζονται στις εικόνες (7.59) – (7.62). Ωστόσο και πάλι αποδομήσαμε την περιοχή του καναλιού μερικώς, αλλά όπως φαίνεται και στην εικ. (7.59) πιο ομοιόμορφα κανάλια σε σχέση με τις προηγούμενες προσπάθειες.





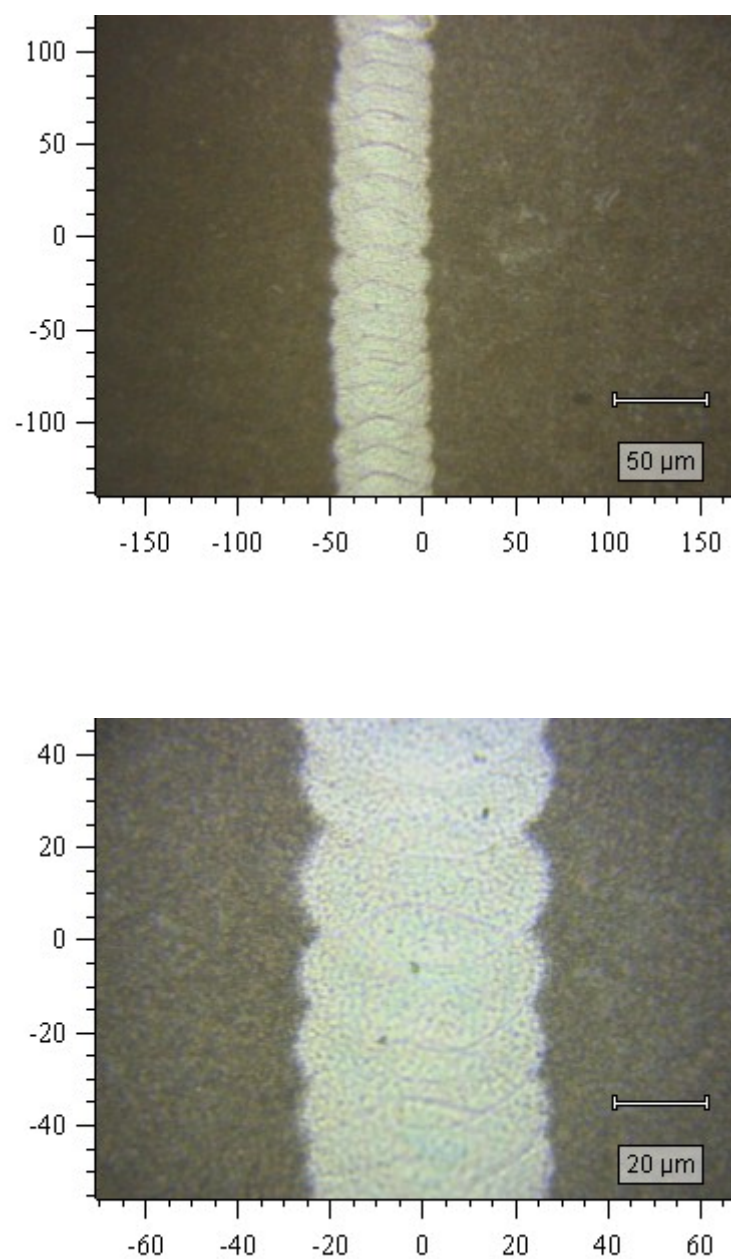
**Εικόνα (7.59):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p.

Κανάλι: No3\_ [1.0 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, **D2=2mm** ,d=96mm]



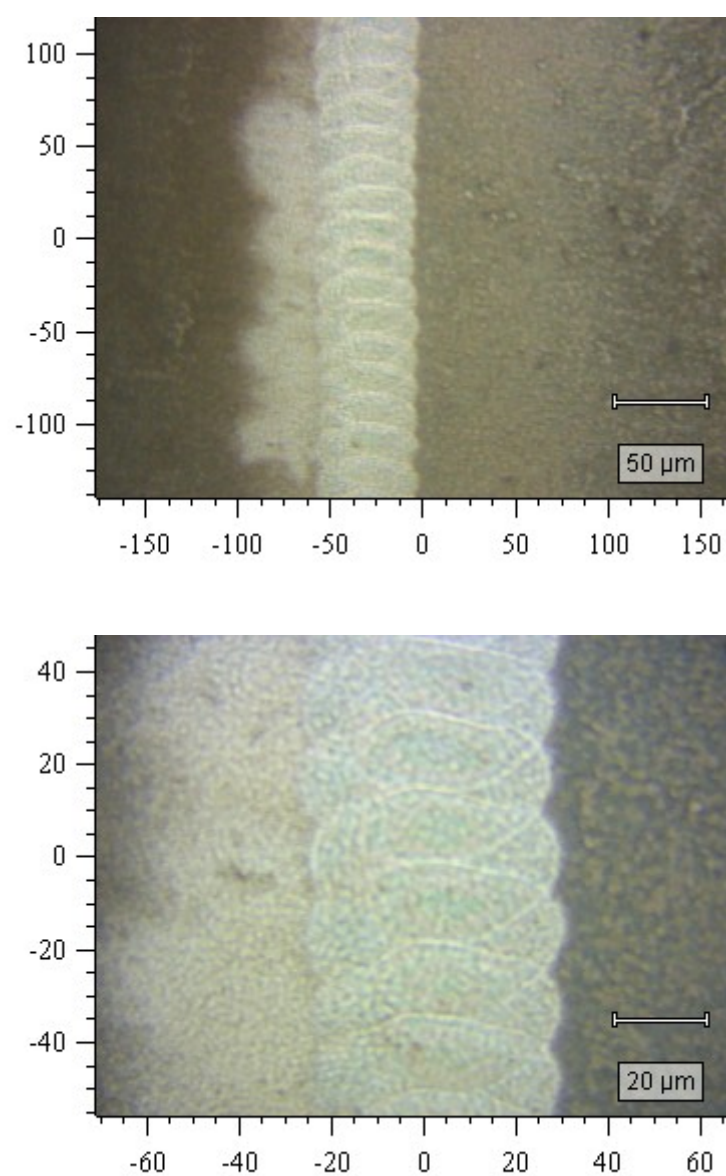
**Εικόνα (7.60):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p.

Κανάλι: No3\_ [1.0 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, **D2=2mm** ,d=96mm]



**Εικόνα (7.61):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.5 mJ/p.

Κανάλι: No2\_ [1.5 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=96mm]



**Εικόνα (7.62):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 2.0 mJ/p.

Κανάλι: No1\_ [ 2.0 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=96mm]

Με τη μείωση του διαφράγματος σε  $D2=2\text{mm}$ , όλες οι ανομοιομορφίες της συσσωρευμένης ενέργειας εκατέρωθεν των πλευρών των καναλιών εξαφανίστηκαν, αφού μειώνοντας τη διάμετρο της δέσμης μέσω του διαφράγματος, αποκόψαμε τις περιοχές του Gaussian προφίλ που παρουσιάζουν χαμηλές ενέργειες.

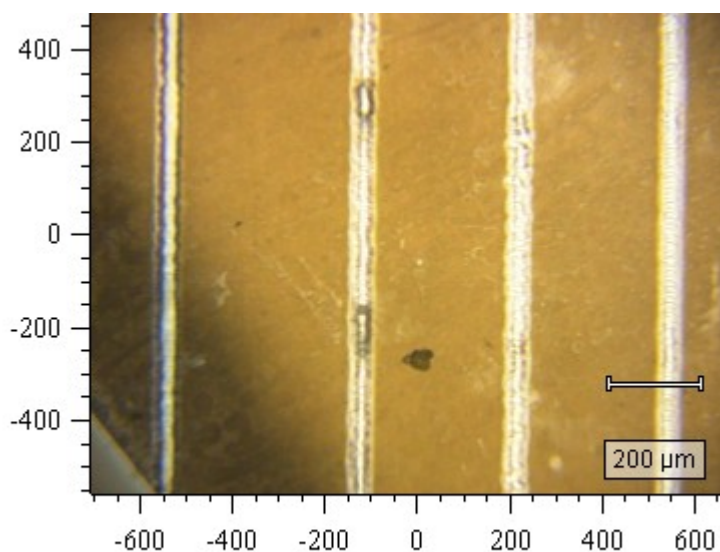
Παρατηρούμε ότι τα κανάλια έχουν μικρό πλάτος κοντά στα  $50\text{nm}$ , αλλά από ότι βλέπουμε στις εικόνες η ενέργεια δεν ευνοεί την αποδόμηση του στόχου και λόγω της μεγάλης ταχύτητας πρόωσης της βάσης, πάνω στην οποία τοποθετείται ο στόχος, παρουσιάζεται πλήθος αλληλοκαλύψεων.

Στη συνέχεια, εργαστήκαμε διατηρώντας σταθερά τα γεωμετρικά μεγέθη της διάταξης, ενώ ρυθμίσαμε την ενέργεια του laser στα  $1\text{ mJ/p}$ . Αποφασίσαμε να μην αυξήσουμε περαιτέρω την ενέργεια του laser ανά παλμό, καθώς από προηγούμενες εργασίες έχει διαπιστωθεί ότι προκαλεί καψίματα στα πλαϊνά του καναλιού και μεγαλώνει την θερμικά επηρεασμένη ζώνη.

Επιλέξαμε ως μεταβλητή παράμετρο την ταχύτητα κίνησης του μοτέρ, καθότι υποθέσαμε ότι ενδεχομένως η μερική αποδόμηση να οφείλεται στο γεγονός ότι δεν παραμένει αρκετή ώρα το laser στο ίδιο σημείο για να το αποδομήσει.

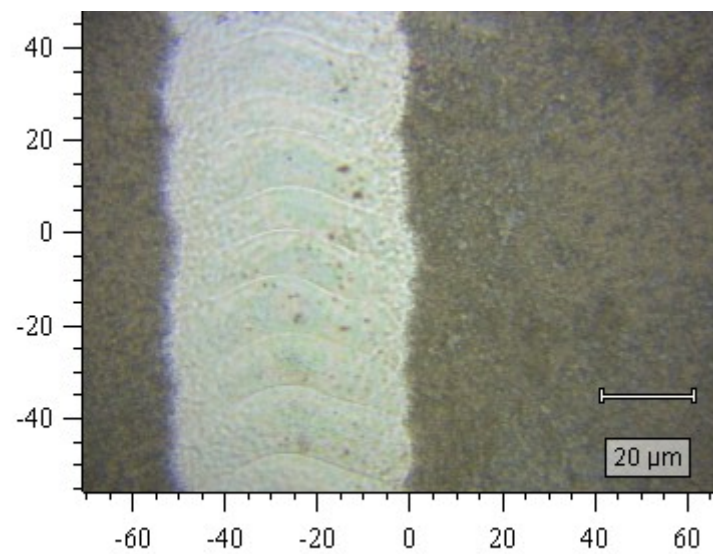
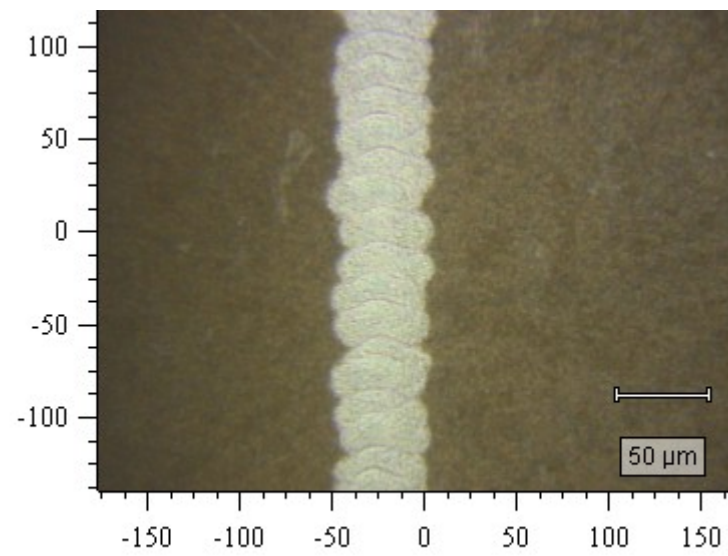
•Τέλος κατά την **Δ' σειρά εγχαραύσεων**, το άνοιγμα του διαφράγματος 2 είναι στα 2mm (**D2=2mm**), και όλες οι εγχαραύσεις πραγματοποιήθηκαν με σταθερή **ενέργεια του Laser** στα 1mj/p (**E=1mj/p**). Στην πειραματική μας διάταξη για την κατεύθυνση της δέσμης του Laser στον στόχο, έχουμε βάλει Πρίσμα (prisma) υπό γωνία 45°, για να οδηγείται η δέσμη κάθετα στο υμένιο και να μην έχουμε ανακλάσεις και η εστιακή απόσταση φακού-υμενίου είναι 96mm. Το μόνο που μεταβάλλουμε κατά τις εγχαραύσεις ήταν η ταχύτητα πρόωσης του moteur. Για το σύνολο των επόμενων πέντε (5) εγχαραύσεων που πραγματοποιούνται, κάθε μία γίνεται με διαφορετική **ταχύτητα πρόωσης του moteur** η οποία μεταβάλλεται από **0.5Volt** έως **2.0Volt**. Συγκεκριμένα δημιουργούνται 5 κανάλια με τις ανάλογες ταχύτητες του moteur πχ.: Κανάλια : No\_A: **2.0Volt**, No\_B: **1.5Volt**, No\_Γ: **1.0Volt**, No\_Δ: **0.75Volt**, No\_E: **0.5Volt**.

Τα αποτελέσματα που λάβαμε παρουσιάζονται στις εικόνες (7.63) – (7.62).



**Εικόνα (7.63):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p και ταχύτητες από 0.5 έως 1.5 Volt (από αριστερά προς τα δεξιά)

Κανάλια: NoE[ 1.0mj/p, V=0.5 Volts, D1=6mm, **D2=2mm**, d=96mm]  
 NoΔ[ 1.0mj/p, V=0.75Volts, D1=6mm, **D2=2mm**, d=96mm]  
 NoΓ[ 1.0mj/p, V= 1.0 Volts, D1=6mm, **D2=2mm**, d=96mm]  
 NoB[ 1.0mj/p, V= 1.5 Volts, D1=6mm, **D2=2mm**, d=96mm]  
 αντιστοίχως από αριστερά προς τα δεξιά.

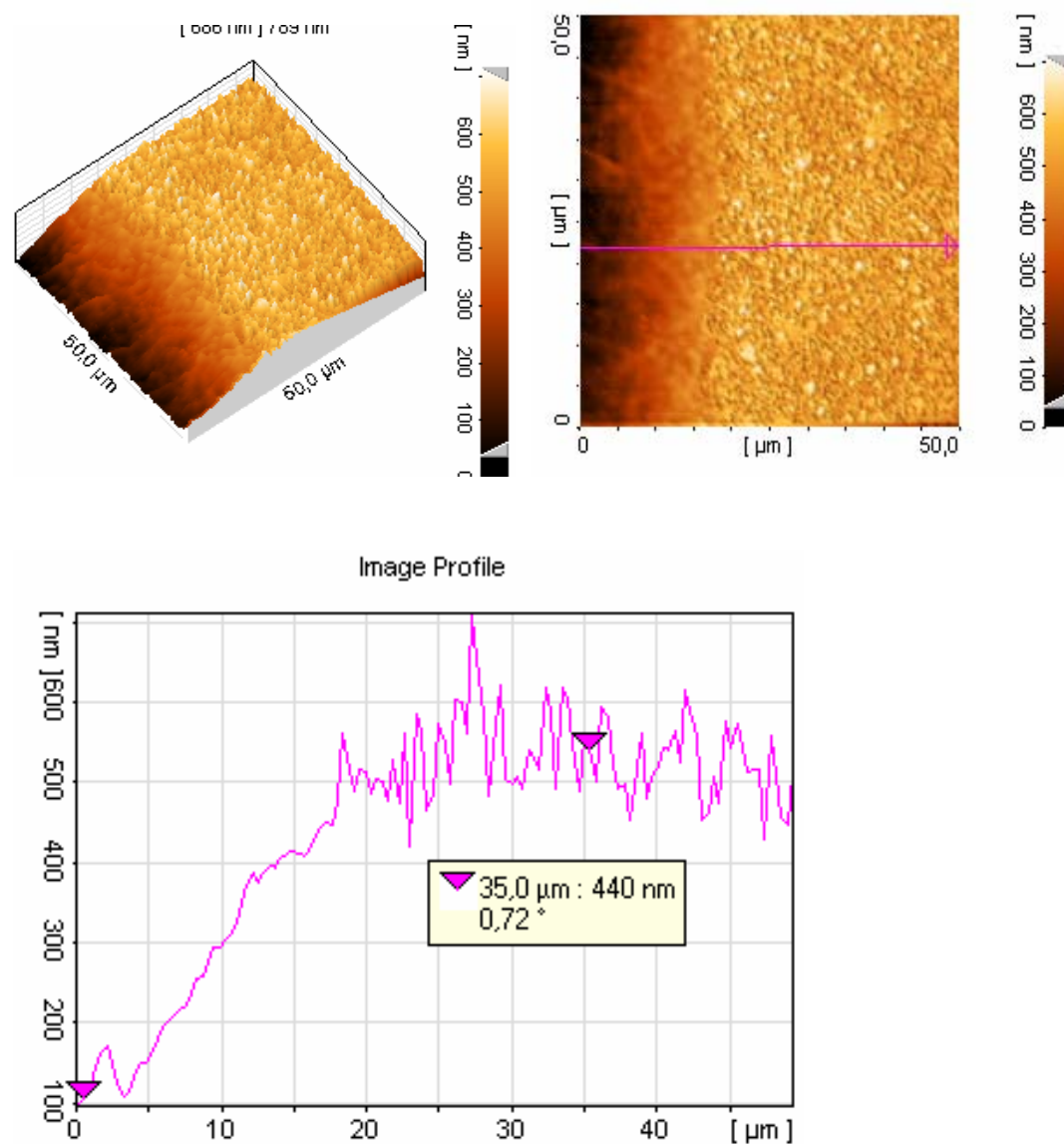


**Εικόνα (7.64):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου *laser* 1.0 mJ/p και ταχύτητα 2.0 Volt.

Κανάλι: NoA\_ [1.0 mj/p , V=2Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=96mm]

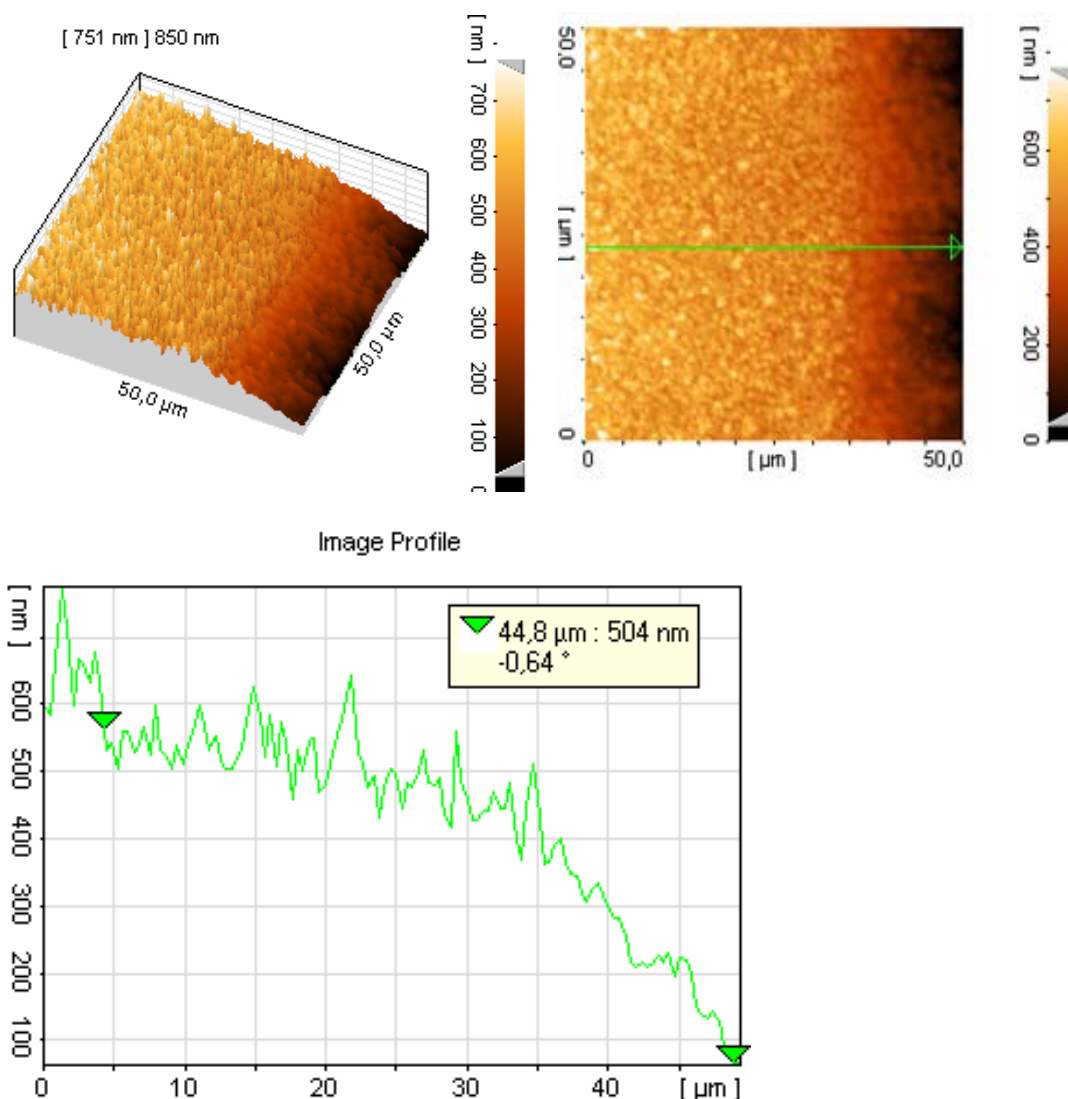


Παρατηρούμε πως η ταχύτητα είναι αρκετά μεγάλη, μ'αποτέλεσμα ν μην προλαβαίνει να αποδομηθεί ο στόχος και να παρατηρούνται έντονες αλληλοκαλύψεις. Το πλάτος το καναλιού γύρω στα 50μm. Ακολουθούν εικόνες AFM.



**Εικόνα (7.65):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p και ταχύτητα 2 volt και  $D2=2mm$ ,  $d=96mm$ .

Βάθος Καναλιού: **440 nm**( από την μία πλευρά του καναλιού). Το πάχος του ZnO είναι περί τα 2μm ή αλλιώς 2000nm, γεγονός που καταδεικνύει ότι δεν έχει αποδομηθεί πλήρως το Δείγμα μας.

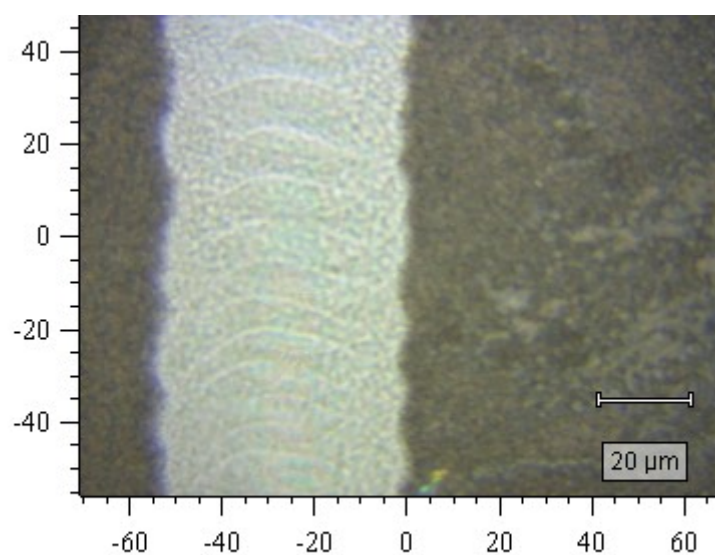
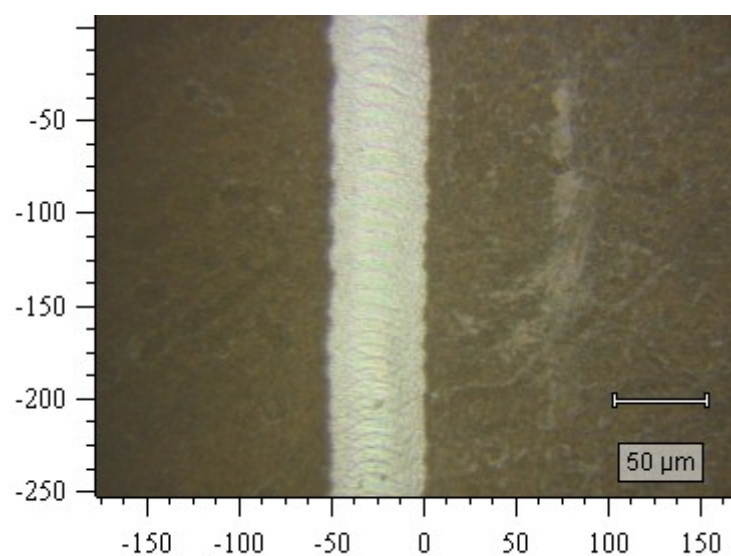


**Εικόνα (7.66):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p και ταχύτητα 2 volt,  $D2=2mm$ ,  $d=96mm$ .

● Βάθος Καναλιού: 504 nm( από την άλλη πλευρά του καναλιού).

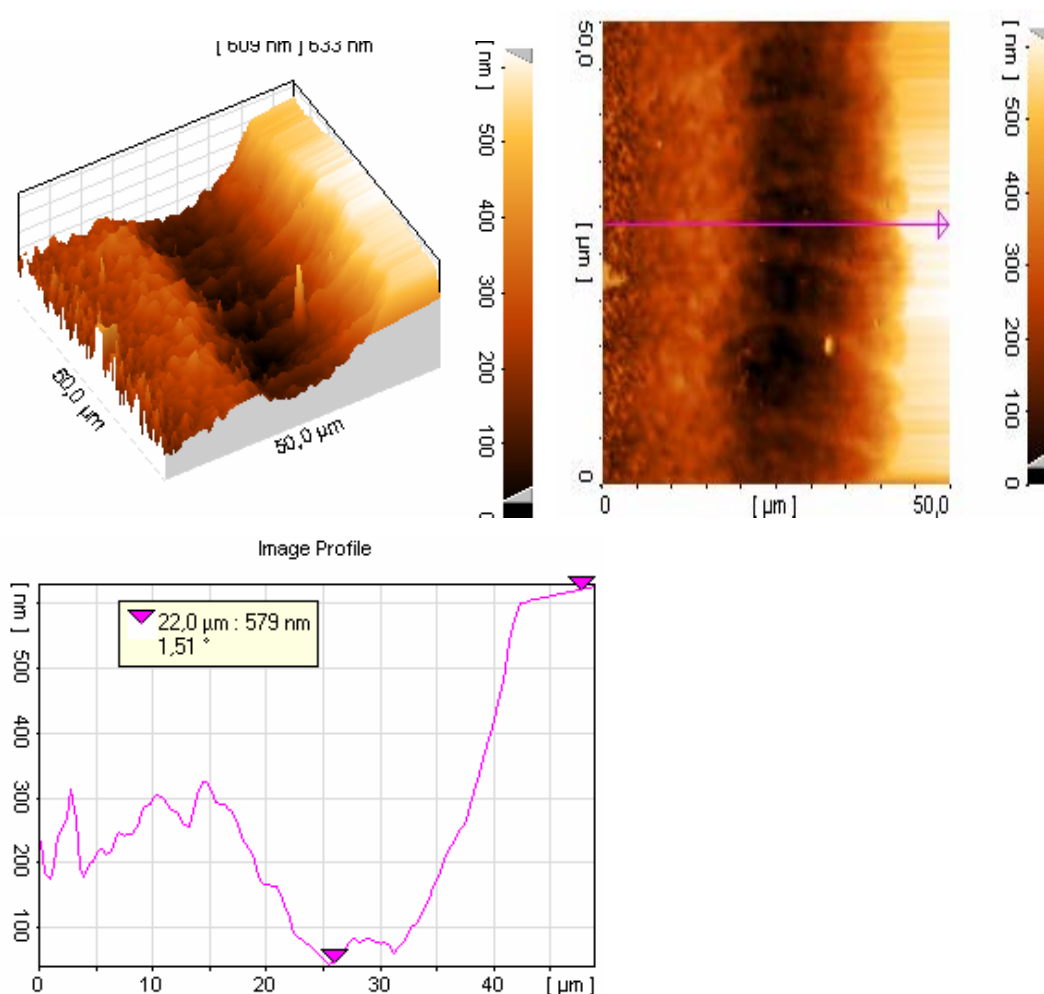
Το πάχος του ZnO είναι περί τα 2μm ή αλλιώς 2000nm, γεγονός που καταδεικνύει ότι δεν έχει αποδομηθεί πλήρως το Δείγμα μας. Η επιφάνεια παρουσιάζει ανωμαλίες, που σημαίνει ότι το υμένιο στη περιοχή αυτή έχει οξειδωθεί.





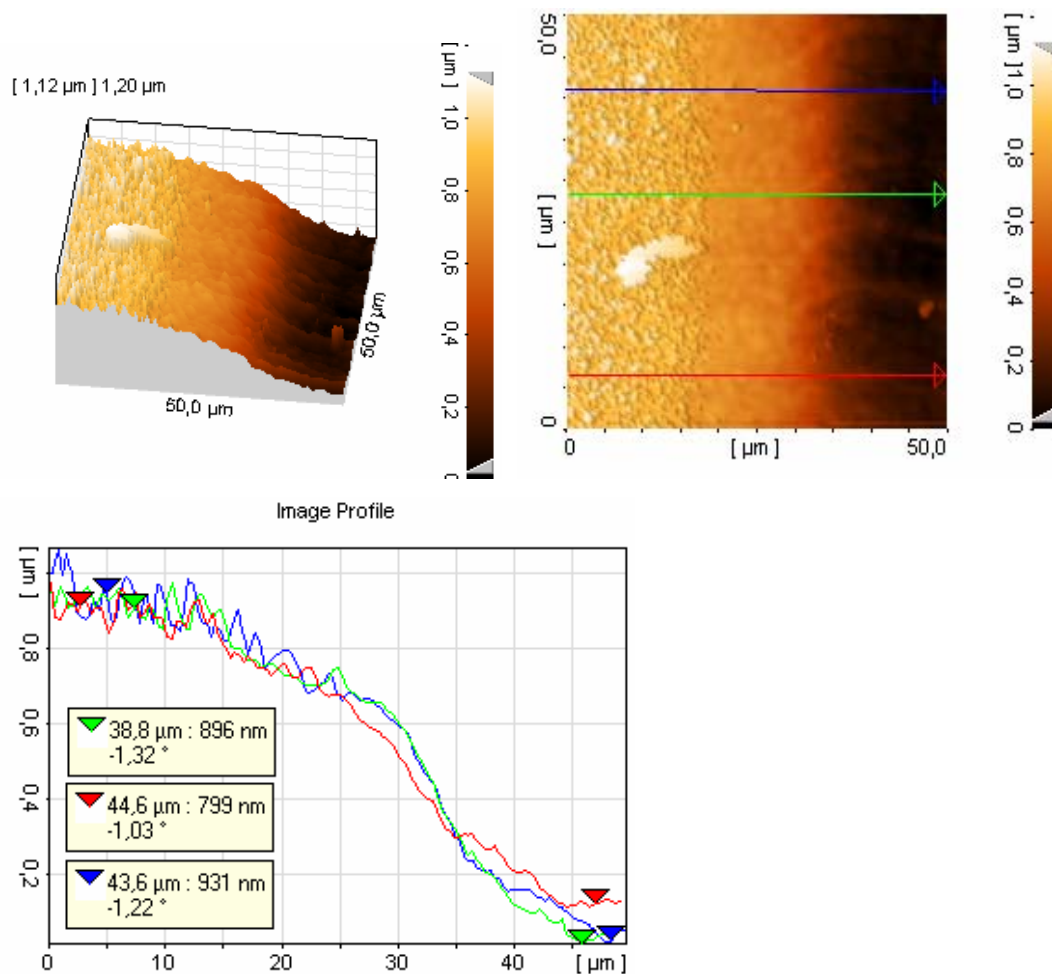
**Εικόνα (7.67):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p και ταχύτητα 1.5 Volt.

Κανάλι: NoB\_[1.0 mj/p , V=1,5Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=96mm]



**Εικόνα (7.68):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής και εντός του καναλιού, της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p και ταχύτητα 1.5 volt, D2=2mm, d=96mm.

● **Βάθος Καναλιού: 579nm**. Το πάχος του ZnO είναι περί τα 2 $\mu\text{m}$  ή αλλιώς 2000nm, γεγονός που καταδεικνύει ότι δεν έχει αποδομηθεί πλήρως το Δείγμα μας.

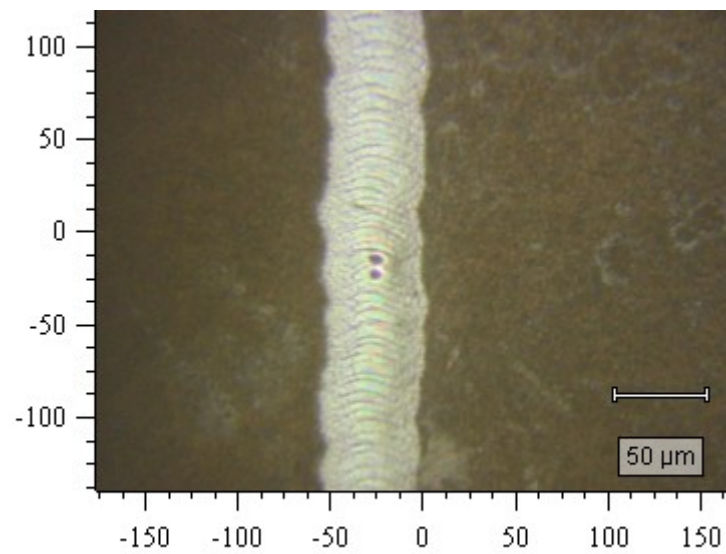


**Εικόνα (7.69):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p και ταχύτητα **1.5 volt**, **D2=2mm**, **d=96mm**.

● Με ειδική εφαρμογή του AFM, πήραμε μετρήσεις σε τρία διαφορετικά σημεία, κατά το πλάτος του καναλιού μας και υπολογίσαμε το βάθος του καναλιού [896nm-799nm-931nm] με μέσο όρο περί τα **875,33nm**

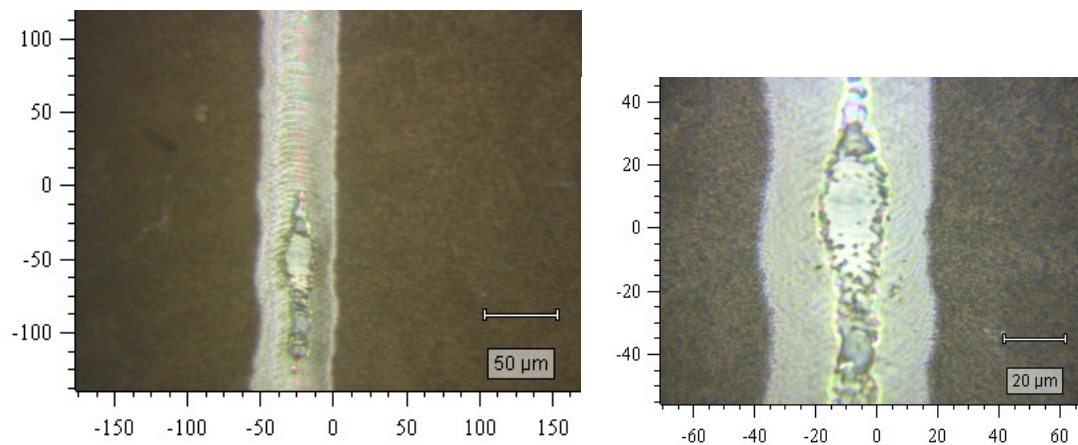
● Βάθος Καναλιού: **875.33 nm**( από την άλλη πλευρά του καναλιού).

Το πάχος του ZnO είναι περί τα 2 $\mu\text{m}$  ή αλλιώς 2000nm, γεγονός που καταδεικνύει ότι δεν έχει αποδομηθεί πλήρως το Δείγμα μας.



**Εικόνα (7.70):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p και ταχύτητα 1.0 Volt.

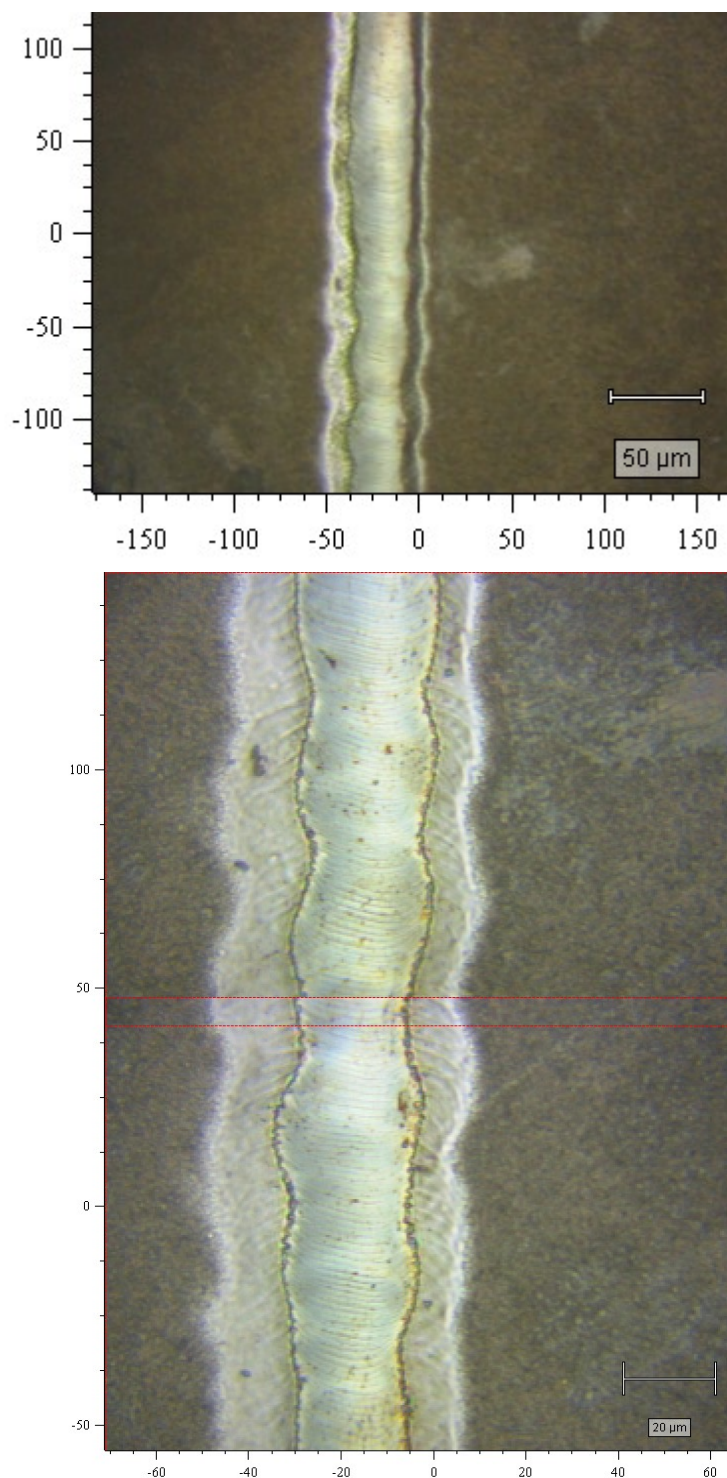
Κανάλι: NoΓ\_[1.0 mj/p , V=1,0Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=96mm]



**Εικόνα (7.71):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p και ταχύτητα 0.75 Volt.

Κανάλι: NoΔ\_[1.0 mj/p , V=0,75Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=96mm]

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, το κανάλι που έγινε με ταχύτητα 0.5 Volt έχει αποδομηθεί πλήρως, όπως φαίνεται με μεγαλύτερη ευκρίνεια στην εικ. (7.72).

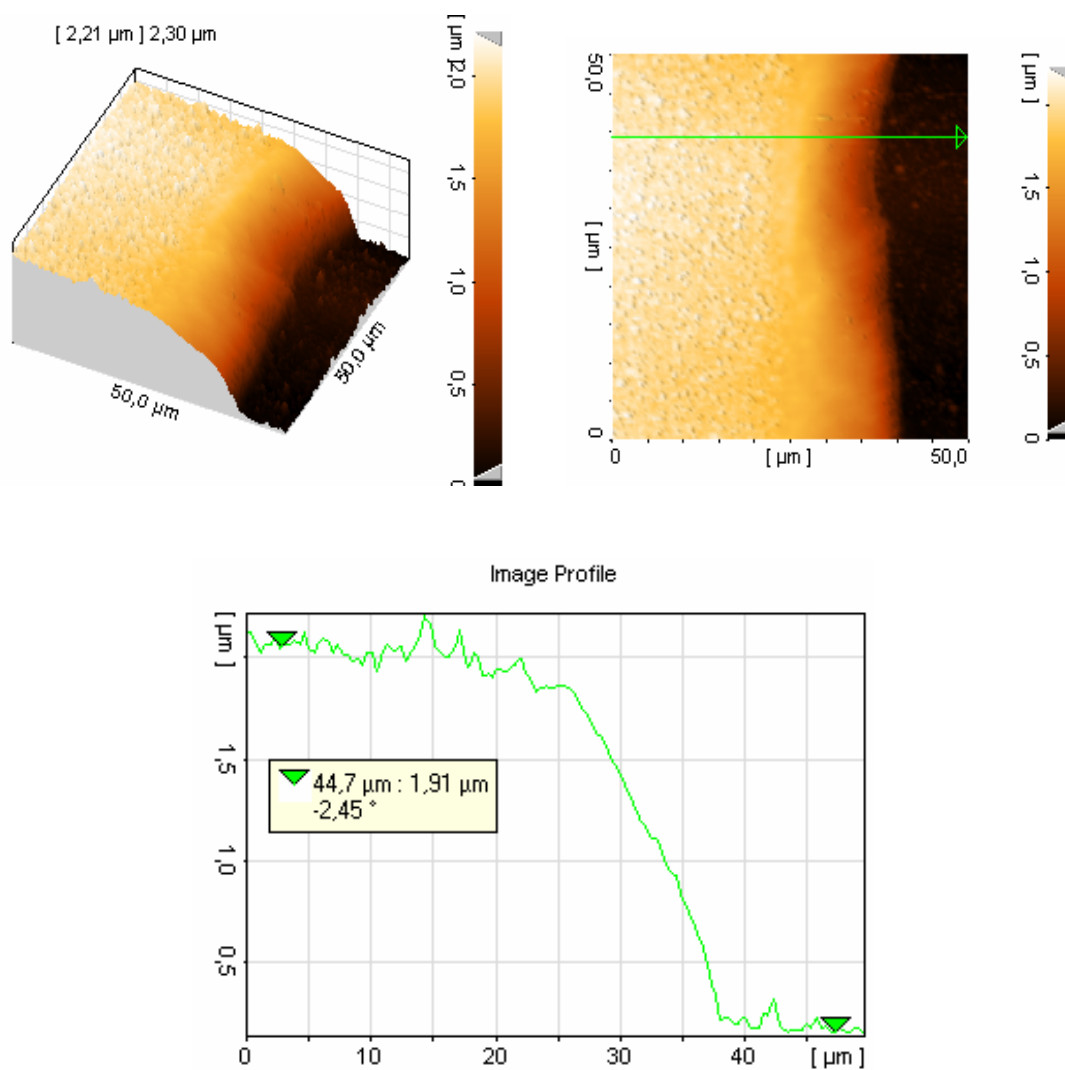


**Εικόνα (7.72):** Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p και ταχύτητα 0.5 Volt.

Κανάλι: NoE\_[1.0 mj/p , V=0,5Volts , D1=6mm, D2=2mm ,d=96mm]

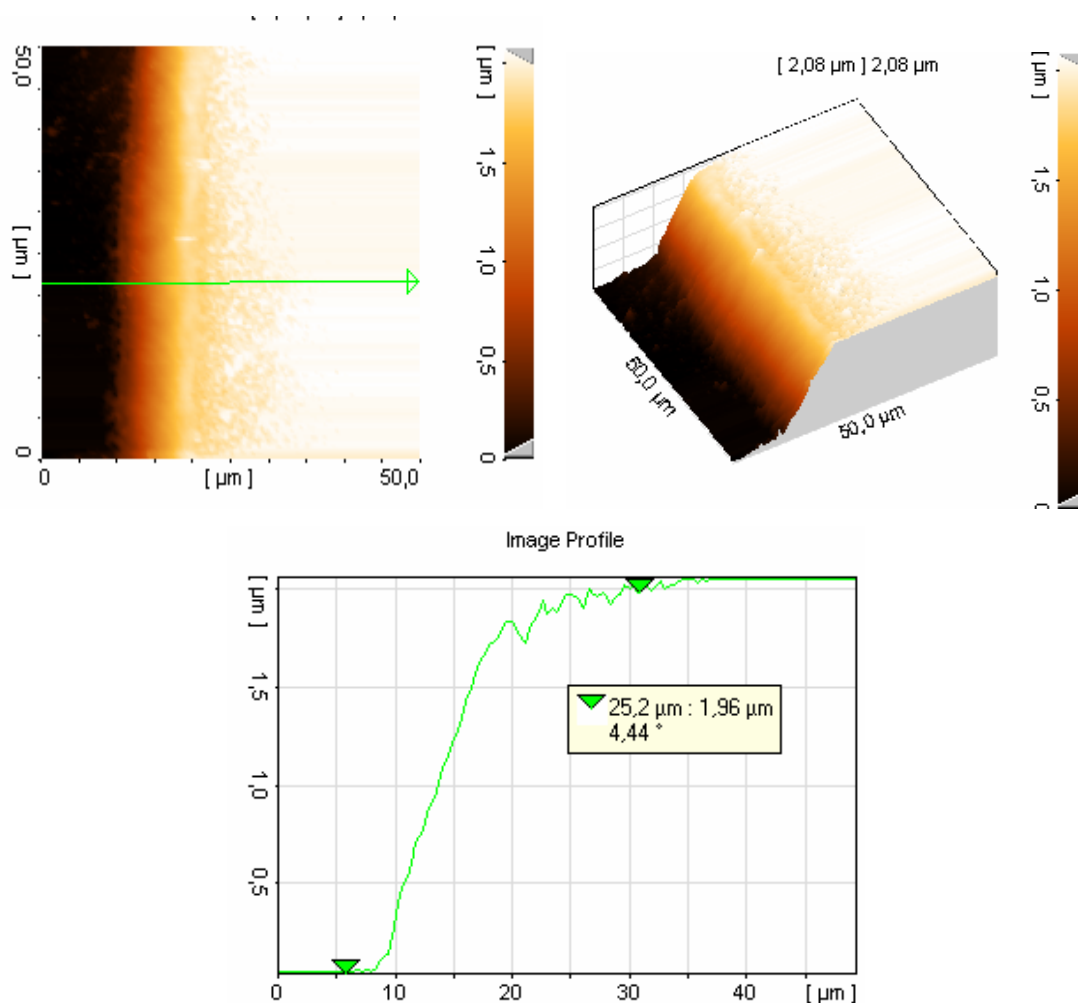


Από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου διαπιστώσαμε ότι με ταχύτητα 0.5volt και ενέργεια laser 1mJ/p έχει αποδομηθεί πλήρως το ZnO και το πλάτος του καναλιού είναι περίπου **25 - 35 $\mu\text{m}$** . Ακόμα, βλέπουμε ότι σχηματίζεται συνεχές κανάλι με ομοιόμορφα τα πλαϊνά του και ότι η αριστερή πλευρά είναι ελαφρώς πιο επηρεασμένη από την δέσμη του laser.



**Εικόνα (7.73):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p, ταχύτητα 0.5 volt,  $D2=2\text{mm}$  και εστιακή απόσταση  $d=96\text{mm}$ .

● **Βάθος Καναλιού:** 1910 nm( από την μία πλευρά του καναλιού).



**Εικόνα (7.74):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p, ταχύτητα 0.5 volt, D2=2mm και εστιακή απόσταση d=96 mm.

●**Βάθος Καναλιού: 1960 nm**( από την άλλη πλευρά του καναλιού).

Το πάχος του ZnO είναι περί τα 2μm ή αλλιώς 2000nm, γεγονός που καταδεικνύει ότι έχει αποδομηθεί πλήρως το Δείγμα μας.(πάχος ZnO:1.82-2.0μm)

Από τις εικόνες του AFM παρατηρούμε ότι τα πλαϊνά του καναλιού είναι σχεδόν κάθετα, ενώ δεν φαίνεται έχει επικαθήσει υλικό που έχει παγώσει στα πλαϊνά του καναλιού, όπως έχει παρατηρηθεί γενικότερα στη βιβλιογραφία και σε προηγούμενες δουλειές. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη φύση του υλικού.

Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (HAZ) φαίνεται να είναι ομοιόμορφη και ελαφρώς μεγαλύτερη στην αριστερή πλευρά, κάτι που το παρατηρήσαμε και από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου, μάλλον λόγω συσσώρευσης ενέργειας. Ωστόσο, αυτό δεν πρόκειται να επηρεάζει τη μετέπειτα λειτουργία της κυψέλης, καθώς έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία.

*Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, καταλήξαμε ότι το καλύτερο κανάλι επετεύχθη χρησιμοποιώντας στη διάταξη το πρίσμα και τις παρακάτω συνθήκες:*

- ✓ *Ενέργεια laser 1mJ/p,*
- ✓ *Διαφράγματα: D1=6mm και D2=2mm,*
- ✓ *Ταχύτητα κίνησης της βάσης τοποθέτησης στόχου 0.5 volt και*
- ✓ *Εστιακή απόσταση φακού 96 mm.*

*Το πλάτος του καναλιού μετρήθηκε στα 25 - 35  $\mu\text{m}$ , που είναι αρκετά μικρότερο από το πλάτος των 50  $\mu\text{m}$  που είχαμε θέσει ως αρχικό μας στόχο.*



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>**

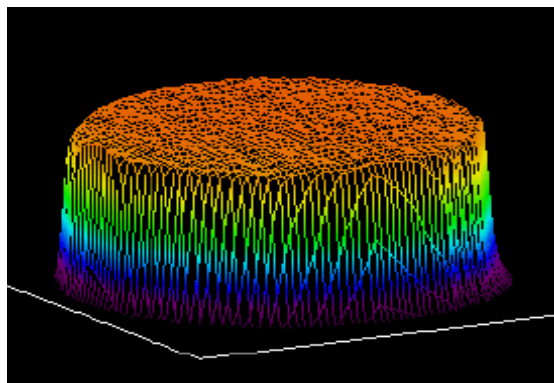
### **ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ:**

Στα πλαίσια των μελλοντικών βελτιώσεων που θα μπορούσαν να γίνουν, μειώνοντας περαιτέρω το πλάτος που καναλιού, κατά την εγχάραξη του υμενίου μας, αλλά και την ποιότητά του είναι τα παρακάτω:

- 1) Η μικρο – επεξεργασία να γίνει με χρήση ενός excimer laser σε μήκος κύματος 248 nm ή 193 nm. Σε αυτή την περίπτωση, η δέσμη είναι πιο ομογενής, προσεγγίζοντας το flat top προφίλ και επιτυγχάνοντας μικρότερο πλάτος καναλιού. Επιπλέον, μειώνοντας το μήκος κύματος στο οποίο εργαζόμαστε, επιτυγχάνεται καλύτερη απορρόφηση της ενέργειας από το υλικό και άρα πιο αποτελεσματική αποδόμηση αυτού.
- 2) Να τοποθετήσουμε ειδική οπτική ίνα για να κατευθύνουμε τη δέσμη του laser προς το συγκεντρωτικό φακό και
- 3) Ένα σύστημα φακών flat top laser beam shaper (εικ. 8.1 – 8.2), το οποίο το οποίο κοστίζει 2.750,00€. Είναι ιδανικό για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.



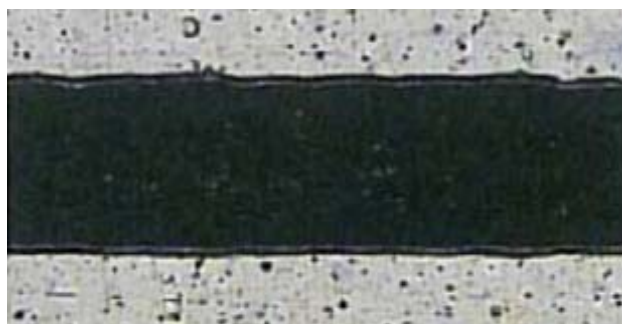
**Εικόνα (8.1):** *flat top laser beam shaper.*



**Εικόνα (8.2):** Ιδανικό προφίλ *flat top* δέσμης *laser*. [8.1]



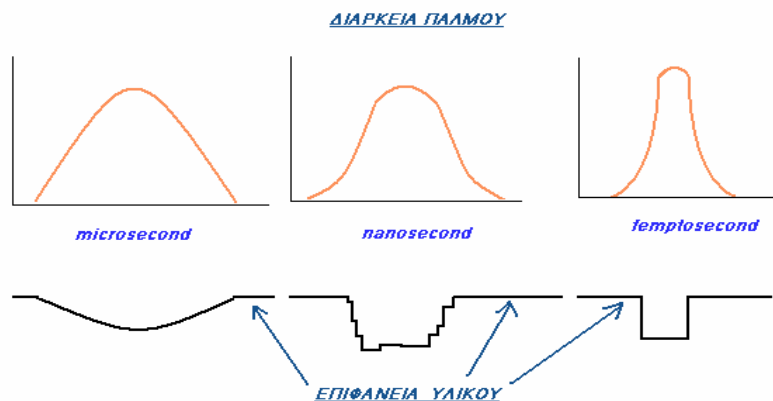
(α)



(β)

**Εικόνα 8.3):** Κανάλι κατασκευασμένο από *Gaussian* δέσμη *laser* (α) και από *flat top* δέσμη *laser* (β). [8.2]

- 4) Η μικρο – επεξεργασία των λεπτών υμενίων να γίνει με χρήση *laser* διάρκειας παλμών της τάξης των *picoseconds* (*ps*) και *femtoseconds* (*fs*). Οι παλμοί μικρότερης διάρκειας από το χρόνο έναρξης του πλάσματος οδηγούν σε απευθείας εξάχνωση και έχουν την ικανότητα να κάνουν τομές ακριβείας, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα* (8.4).



**Εικόνα (8.4):** Αλληλεπίδραση της διαφορετικής διάρκειας παλμού laser με επιφάνεια στερεών.

5) Η χρήση *objectives* (εικ. 8.5)) για να έχουμε καλύτερη εστίαση της δέσμης του laser, πριν αυτή καταλλήξει στον στόχο.



**Εικόνα (8.5):** High performance ReflX objectives. [8.3]

Τέλος, στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπως είδαμε εκτός από την εγχάραξη υμενίου ZnO, ασχοληθήκαμε λεπτομερέστατα με μία σειρά εναποθέσεων για την δημιουργία του πρόσθιου διαπερατού παραθύρου φωτοβολταϊκής διάταξης (δεύτερης) 2<sup>ης</sup> Γενιάς, λαμβάνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο για τις οπτικές τους ιδιότητες, το παραγχθέν πάχος τους και τις μορφολογικές τους ιδιότητες. Ο συγκερασμός όλων των ανωτέρω ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών συμβάλλουν τελικά στην αύξηση του βαθμού απόδοσης της φωτοβολταϊκής μας διάταξης, που ήταν ο «στόχος» των πειραμάτων μας.

Οι εναποθέσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα Nd:Yag Laser, λόγω της ευκολίας στην χρήση του, του χαμηλού λειτουργικού κόστους και της σταθερής ενέργειας που

παρουσιάζει, καθ' όλη την διάρκεια των εναποθέσεων. Αν θέλαμε να βελτιώσουμε περαιτέρω την ποιότητα των υμενίων μας έχοντας μεγαλύτερη ομοιομορφία των υμενίων, μικρότερου μεγέθους σωματίδια στα υμένια και χωρίς πολλά σταγονίδια τήγματος, συμβάλλοντας έτσι στην επιπλέον μείωση της τραχύτητας των υμενίων και κατ'επέκταση αύξηση της διαπερατότητάς τους, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα Laser τύπου **Excimer**. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι ότι στα μικρά μήκη κύματος, ο συντελεστής απορρόφησης του στόχου αυξάνεται όσο η συχνότητα μετατοπίζεται σε μικρά μήκη κύματος και το βάθος διείσδυσης στο υλικό μειώνεται.

1) Το **Excimer Laser** ανήκει στην κατηγορία των laser όπου το ενεργό μέσο είναι αέριο (μίγμα). Για τη λειτουργία του, χρησιμοποιείται συνήθως συνδυασμός ενός ευγενούς αερίου (αργό, κρυπτό, ξένο) και ενός αλογόνου (φθόριο, χλώριο). Συγκεκριμένα, για να λειτουργήσει το laser για **193nm**, το μίγμα αποτελείται από 50 Torr F<sub>2</sub>, 300 Torr Ar και 30 psi He, σαν αδρανές ρυθμιστικό αέριο. Το διμερές που προκύπτει είναι ArF. Για να λειτουργήσει το laser στα **248 nm**, το μίγμα αποτελείται από 50 Torr F<sub>2</sub>, 130 Torr Kr και 35 psi He, ενώ το διμερές που προκύπτει είναι το KrF.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>**

- [1.1]: Σύνδεσμος Εταιριών Φωτοβολταϊκών (ΣΕΦ – <http://www.helapco.gr/>) «Ένας πρακτικός τεχνικός οδηγός» (Ιανουάριος 2012).
- [1.2]: Κωστόπουλος Ευάγγελος: «Μελέτη εγκατάστασης φωτοβολταϊκού συστήματος σε κτίριο της Εθνικής Τράπεζας της Ελλάδος στην Αθήνα», Διπλωματική Εργασία (Αθήνα, Ιούλιος 2011).
- [1.3]: Αντωνόπουλος Κ.: «ΘΕΡΜΙΚΑ – ΗΛΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ» Πολυτεχνειακές Εκδόσεις, Μέρος Πρώτο (2004).
- [1.4]: ABB Sace (ABB – <http://www.abb.com/>): “Technical Application Papers No 10 – Photovoltaic Plants” (2010).
- [1.5]: <http://www.allaboutenergy.gr/Paragogi321.html>.
- [1.6]: Ισιδωρος Σ. Λαγόπουλος: «Πειραματική Μελέτη Φωτοβολταϊκών Στοιχείων Λεπτών Υμενίων», Διπλωματική εργασία (Αθήνα 2011).
- [1.7]: <http://www.erdgas.gr/iliakixartes.php>.
- [1.8]: Κ. Καγκαράκης: «Φωτοβολταϊκή τεχνολογία» Εκδόσεις Συμμετρία (1992).
- [1.9]: Ι.Ε. Φαγκιαδάκης: «Φωτοβολταϊκά Συστήματα», Εκδόσεις Ζήτη (2007)
- [1.10]: Κοράλλη Παναγιώτα: «Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου μολυβδενίου (Mo) με laser για εφαρμογή στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία», Διπλωματική εργασία (Αθήνα 2010).
- [1.11]: <http://www.arvisolar.gr>
- [1.12]: Εργαστηριακές ασκήσεις Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας – Φωτοβολταϊκή Κυψέλη.
- [1.13]: Tomos Markvart, «Solar electricity» 2<sup>nd</sup> edition.
- [1.14]: <http://www.earthpower.gr/solar-power-cells/34-2009-07-02-02-23-52/46-what-is-a-solar-cell.html>.
- [1.15]: Australian CRC for renewable energy Ltd – <http://www.esdalcollege.nl/eos/vakken/na/zonnecel.htm>.
- [1.16]: Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39) Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012; 20:12-20 DOI: 10.1002/pip. 2.163.
- [1.17]: <http://www.energotechniki.gr/site/xpage.asp?sid=211&page=banner2>.
- [1.18]: <http://openwetware.org/wiki/20.309:DiodePrimer> [1.19].

- [1.19.]: <http://africabusiness.com/2010/11/30/vulnerability-of-solar-energy-infrastructure-and-output-to-extreme-events-climate-change-implications/>
- [1.20.]: <http://solarcellcentra.com/markets-page.html>.
- [1.21.]: Ιωάννης Αν. Ζιάκας: «CIGS Τεχνολογία Φωτοβολταϊκών Λεπτών Υμενίων», (ΕΜΠ. 2012).
- [1.22.]: National Renewable Energy Laboratory (NREL) in USA.
- [1.23.]: Εφημερίς της κυβερνήσεως – ΝΟΜΟΣ 3851/2010: «Επιτάχυνση της ανάπτυξης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και άλλες διατάξεις σε θέματα αρμοδιότητας του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής», Φ.Ε.Κ. Α' 85 (04.06.2010).
- [1.24.]: Σύνδεσμος Εταιριών Φωτοβολταϊκών (ΣΕΦ – <http://www.helapco.gr/>): «Στατιστικά ελληνικής αγοράς 2010».
- [1.25.]: Σύνδεσμος Εταιριών Φωτοβολταϊκών (ΣΕΦ – <http://www.helapco.gr/>): «Στατιστικά διεθνούς αγοράς 2010».
- [1.26.]: Deutsche Gesellschaft fur Sonnenenergie: «Photovoltaic System – Planning and Installing» (Second Edition).
- [1.27.]: Γουδέλη Κορίνα: «Μελέτη μεθόδων εξοικονόμησης ενέργειας σε κτίριο της Εθνικής Τράπεζας της Ελλάδος, στην Αθήνα», Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (Σεπτέμβριος 2007).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

- [2.1]: Harrison W.A. "Solid State Theory" Dover Publications Inc. (1980)
- [2.2]: Sze S.M. "Semiconductor Devices 2<sup>nd</sup> Edition" John Wiley & Sons Inc (2002)
- [2.3]: Kwok K. Ng. "Complete guide to semiconductor devices", McGraw-Hill, Inc. (2002)
- [2.4]: Neamen D. A. "Semiconductor Physics and Devices 3<sup>rd</sup> Edition" McGraw-Hill, Nine. (2003)
- [2.5]: Brennan K. F.- Brown A. S. "Theory of Modern electronic Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Inc, (2002)
- [2.6]: Κ.Α. Χαριτίδης. Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση Ιδιότητες και Εφαρμογές, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008

- [2.7]: Sze S.M. "Semiconductor Devices 2<sup>nd</sup> Edition" John Wiley & Sons Inc (2002) p. 1-75
- [2.8]: Antonio Luque and Steven Hegedus "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering" John Wiley & Sons Inc (2002) p. 61-101
- [2.9]: Δημήτριος Μανωλάκος, Σημειώσεις μαθήματος «Εφαρμογές προηγμένων υλικών – Ημιαγωγοί»
- [2.10]: P. Nublie Solid State Electron 38 (1995) 139
- [2.11]: C. Kittel «Εισαγωγή στη φυσική στερεάς κατάστασης» 5<sup>η</sup> έκδοση, εκδόσεις Γ. Πνευματικού, Αθήνα 1979
- [2.12]: S. O. Kasap "Principles of Electronic Materials and Devices" McGraw-Hill College (2001) p. 465-586
- [2.13]: Eduardo Lorenzo "Solar Electricity: Engineering of Photovoltaic Systems" Institute of Solar Energy, Polytechnic University of Madrid, Spain (1994) p. 87-110.
- [2.14]: Jenny Nelson "The Physics of Solar Cells" Imperial College press (2003) p. 1-16
- [2.15]: CRC Handbook on Chemistry and Physics Version 2008, p. 12-114.
- [2.16]: Γ.Ε. Πετρούτσος, Κατάλυση με οξείδια μετάλλων, Δ΄ Έκδοση, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ 1993.
- [2.17]: [www.scintag.com](http://www.scintag.com) XRD basics
- [2.18]: X.M. Fan, j.s. Lian, Z.X. Guo, H.J. Lu, Applied Surface Science **239**, 176-181, 2005.
- [2.19]: Γ.Μ. Τσαγκάρης, Δομή και Ιδιότητες της Στερεάς Κατάστασης, ΕΜΠ, Αθήνα 2001.
- [2.20]: Γ.Δ. Χρυσουλάκη, Δ.Ι. Παντελής, Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών, Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- [2.21]: D.R. Lide (Ed.) "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 73<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, New York, (1992).
- [2.22]: [www.google.com](http://www.google.com), keywords: metal oxide application.
- [2.23]: T. Kogure, Y. Bando, J. Electron Microsc. 47 (1993) 7903.
- [2.24]: C.H. Bates, W.B. White, R. Roy, Science 137 (1962) 993.
- [2.25]: [www.webelements.com](http://www.webelements.com) (ZnO)

- [2.26]: B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofman, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertam, J. Christen, A. Hoffman, M. Straburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A.V. Rodina Phys. Stat. sol. (b) 241 (2004) 231.
- [2.27]: C. Klingshirn, chemical Physics and Physical Chemistry 8 (2007) 782.
- [2.28]: D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, Klp, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner Materials Today 7 2004 34.
- [2.29]: Look D.C., Hemsky J.W: Sizelove J.R. Phys. Rev. Lett **82** (1999)2552
- [2.30]: H. Kato J. Cryst Growth **237** (2002) 538
- [2.31]: W. Walukiewicz, Phys. Rev. B 50 (1994) 5221
- [2.32]: U.Ozgur et al J. Appl. Phys. **98** (2005) 041301
- [2.33]: D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivon, S. J. Park, Phys. Stat. Sol. (a) 201 (2004) 2203
- [2.34]: S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 293.]
- [2.35]: K-K. Kim, H-S. Kim, D-K. Hwang, J-H. Lim, and S-J. Park Appl. Phys. Lett 83, 63 (2003).  
Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, J. Pearton, “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications”, Elsevier Ltd, (2006) p. 1-20.
- [2.36]: A. Dal. Corso, Posternark Michel, Resta Raffaele, Baldereschi Alfonso Phys. Rev. B 50 (1994) 10715.
- [2.37] A.N. Banerjee, C. K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, Hideki Minoura, Ajay K. Sarkar, Atsuya Akiba, Atsushi Kamiya, Tamio Endo, Thin Solid Films 496 (2006), 112-116.
- [2.38] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip. S. J. Pearton, M. F. Chislolm and T. Steiner, Materials Today, June 2004.
- [2.39]: J.S. Kang S.S. Pang, E.S. Shim, S.Y. Lee, Thin Solid Films, **443**, 5-8, 2003.
- [2.40]: X.M. Fan, J-S. Lian, L. Zhao, Y.H. Liu, Applied Surface Science, in press, 2005.
- [2.41]: Ερμ. Τυλιπάκη, Μέθοδος Προσδιορισμού Οπτικών Ιδιοτήτων και Πάχους λεπτών υμενίων ZnO που έχουν παραχθεί με την μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με Laser, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΔΦΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2004.



- [2.42]: S.A. Studenikin, Nikolay Golego Cocivera, journal of Applied Physics, **84** (4), 2287, 1998.
- [2.43]: J. Haines and J.N. Léger, Physica B 192 (1993), 233.
- [2.44]: S.A. Studenikin, Michael Cocivera, journal of Applied. Physics, **91** (8), 5060, 2002.
- [2.45]: J. Nause, comp. Semicond. 11 (2005) 29.
- [2.46]: Φασάκη Ιωάννα, «Ανάπτυξη συστήματος ανίχνευσης υδρογόνου με βάση λεπτά υμένια NiO και TiO<sub>2</sub>, και μελέτη λεπτών υμενίων ZnO για την οπτοηλεκτρονική», Διδακτορική εργασία, Αθήνα 2009.
- [2.47]: Φασάκη Ιωάννα, «Ανάπτυξη λεπτών υμενίων ZnO και NiO με την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser και οπτικός και δομικός χαρακτηρισμός τους», Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2005.
- [2.48]: D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, R. L. Jones, J. R. Sizelove, Appl. Phys. Lett. 75(1999)811.
- [2.49]: H Kim CM Gilmore, J.S. Horwitz, A. Pique, H. Murata, G.P. Kuhsto, R. Schlaf, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 259
- [2.50]: K.K. Kim, J.H. Song, H.J. Jung, W.K. Choi, S.J.Park, J.H. Song J. Appl. Phys. 87 (2000) 3573
- [2.51]: B. Lin, Z. Fu, Y. Jia Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 943
- [2.52]: D. L. Raimondi, E. Kay J. Vac. Soi. Techn.7 (1970) 96
- [2.53]: F.S. Hiokernell J. Appl. Phys. 44 (1973) 1061
- [2.54]: W. Tang and D.C. Cameron Thin Solid Films 238 (1994) 83
- [2.55]: C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen J. Appl. Phys: 85 (1999) 2595
- [2.56]: G. H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kourogi, M. Ohtsu Thin Solid Films 386 (2001) 117
- [2.57]: T. Shiosaki, S. Ohnishi, A. Kawabata J. Appl. Phys. 50 (1979) 3113
- [2.58]: C. Galli, J.E. Cooker Appl. Phys. Lett. 16 (1970) 439
- [2.59]: A.S. Riad, S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim Physica B 296 (2001) 319
- [2.60]: R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado J. Crystal. Growth 247(2003)497
- [2.61]: S.H. Lim, J. Washburn, Z. Lilietaik-Weber, D. Shindo J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001)2601
- [2.62]: T.Y oshida, D.Komatsu, N.Shimokawa, H.Minoura Thin Solid Films 451 (2004) 166

- [2.63]: T. Mahalingama, V.S. Johna, M. Rajaa, Y.K. Sub, P.J. Sebastianc Solar Energy Materials & Solar Cells 88 (2005) 227
- [2.64]: V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd Appl. Surf. Science 86 (1995) 99
- [2.65]: I. Ozerov, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marin, M. Sentis Appl. Surf. Science 212(2003)349
- [2.66]: A. Ohtomo and A. Tsukazaki, Semicond. Sci. and Technol. 20 (2005) S1-S12
- [2.67]: S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip and Y.W. Heo J. Vac. Sci. Technol B 22 (2004) 932
- [2.68]: U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avnitin, S.-J. Cho and H. Morkoc J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301
- [2.69]: S.B. Ogale, "Thin films and heterostructures for oxide electronics", Springer Science, New York, (2005)
- [2.70]: Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications" Elsevier Ltd. (2006) p.87
- [2.71]: D.B. Christey and G.K. Hubler, "Pulsed laser deposition of thin films", JohnWiley & Sons Inc. (1994)
- [2.72]: Y.F.Lu, H.Q.Ni, Z.H.Mai, and Z.M. Ren, journal of Applied Physics, **88** (1) 2000.
- [2.73]: S.A. Studenikin, Nikolay Golego, Michael Cocivera, journal of Applied Physics, **84** (4), 2 287, 1998

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>**

- [3.1]: A. Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock Mat. Sci. Eng. R 40 (2003) 1
- [3.2]: Goetzberger, A. and Hebling C. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62 (2000) 1
- [3.3]: Birkmir, R. W. Sol. Energy Mater. Sol. Cell 65 (2001) 17
- [3.4] Goetzberger, A., Luther, J., and Willeke, G. Sol. Energy Mater, Sol. Cells 74 (2002) 1
- [3.5] Shah, A., Torres, P., Tscharnier, R., Wyrsh, N. and Keppner H. Science 285 (1999) 692.
- [3.6] Schock, H.-W., and Noufi R. Prog. Photovolt: Res. Appl. 8 (2000) 151.

- [3.7] Kojima T., Koyanag T., Nakamura K., Yanagisawa T., Takahisa K., Nishitani M., and Wada T. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 50 (1998) 87
- [3.8] Green M.A., Emery K., King D.L, Igari S., and Warta W. Prog. Photovolt.: Res. Appl. 9 (2002) 55
- [3.9] Y.M. Lu, W. S. Hwang, J. S. Yang, Surface and Coatings Technology 155 (2002) 231-235.
- [3.10] Y.M. Lu, W. S. Hwang, J. S. Yang, H. C. Chuang, Thin Solid Films 420-421 (2002) 54-61.
- [3.11] Minoru TACHIKI, Takeshi HOSOMI, Takeshi KOBAYASHI, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 39 (2000), pp 1817-1820.
- [3.12] <http://www.energotechniki.gr/site/xpage.asp?sid=211&page=banner2>
- [3.13] Κόκκαλης Θωμάς, «Εκτίμηση της απόδοσης Φ/Β με τη χρήση συστήματος παρακολούθησης του ήλιου και αξιολόγησή του», Σύρος 2009.
- [3.14] <http://cosmotheory.blogspot.com>
- [3.15] [www.wikipedia.gr](http://www.wikipedia.gr): φωτοβολταϊκά
- [3.16] [www.selasenergy.gr](http://www.selasenergy.gr)
- [3.17] <http://www.residentialsolar101.org/thin-film-solar-technology>
- [3.18] <http://www.ece.utep.edu/research/webedl/cdte/>
- [3.19] <http://www.solar-sse.com/cts.htm>
- [3.20] [www.nanocotechnologies.com](http://www.nanocotechnologies.com)
- [3.21] Armin G. Aberle, Thin Solid films 517, 4706-4710, 2009.
- [3.22] N.G. Dhere, Solar Energy Materials and Solar Cells
- [3.23] «Optimization of laser scribing of back contact for PV modules» - P.O. Westin., 2005.
- [3.24]: Dieter Schmid, Martin Ruckh, Hans Werner Schock Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 41/42(1996)281-294
- [3.25]: Biilent M. Başol, Vijay K. Kapur, Craig R. Leidholm, Arvind Halani, Kristen Gledhill Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 43 (1996) 93
- [3.26]: Vijay K. Kapur, Ashish Bansal, Phucan Le, Omar I. Asensio Thin Solid Films, 431-432(2003)53
- [3.27]: Karsten Otte, Liudmila Makhova Alexander Braun, Igor Kononov Thin Solid Films, 511-512(2006)613
- [3.28]: Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S. and Negami, T. Thin Solid Films, 387 (2001) 118

- [3.29]: Guillemoles, J.F., Kronik, L., Cahen, D., Rau, U., Jasenek, A., and Schock, H.-W. J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 4849
- [3.30]: Schmid, D., Ruckh, M., and Schock, H.W., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 41/42 (1996) 281
- [3.31]: K. Orgassa, H. W. Schock, J. H. Werner Thin Solid Films, 431-432, (2003) 387
- [3.32]: Powder Diffraction Files, Card 40-1487, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, PA
- [3.33]: Birkmire, R.W., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 65 (2001) 17
- [3.34]: Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi Prog. Photovolt. Res. Appl. 16 (2008) 235
- [3.35]: M. Altosaar, M. Danilson, M. Kauk, J. Krustok, E. Mellikov, J. Raudoja, K. Timmo, T. Varema Sol. Energy Mater. Sol. Cells 87 (2005) 25
- [3.36]: Jehad A. M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan and R. Noufi Prog. Photovolt: Res. Appl., 12 (2004) 39
- [3.37]: Yasutoshi Ohtake, Katsumi Kushiya, Mitsuru Ichikawa, Akira Yamada, Makoto Konagai Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) pp. 5949-5955
- [3.38]: M.M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Sakurai, S. Niki, T. Sakurai, K. Akimoto Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 970
- [3.39]: Marianna Kemell, Frederic Dartigues, Mikko Ritala, Markku Leskela Thin Solid Films, 434 (2003), 20
- [3.40]: Sylvie Fay, Jerome Steinhäuser, Nuno Oliveira, Evelyne Vallat-Sauvain, Christophe Ballif Thin Solid Films, 515, (2007) 8558
- [3.41]: Y. Hagiwara, T. Nakada, A. Kunioka Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67 (2001) 267
- [3.42]: Chopra, S. Major and D. K. Pandya Thin Solid Films, 102 (1983) 1
- [3.43]: M.A. Martinez, J. Herrero, M.T. Gutierrez Sol. Energy Mater. Sol. Cells 45 (1997) 75
- [3.44]: R.E.I. Schropp, A. Madan J. Appl. Phys. 66 (1989) 2027
- [3.45]: N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, M. Terheggen, L. Vaillant Roca Thin Solid Films, 431 (2003) 364
- [3.46]: D.W. Sheel, H.M. Yates, P. Evans, U. Dagkaldiran, A. Gordijn, F. Finger, Z. Remes, M. Vanecek Thin Solid Films, 517 (2009) 3061
- [3.47]: A. Flat, A.G. Milnes Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 23 (1979) 289

- [3.48]: K. Ip, G.T. Thaler, Hyucksoo Yang, Sang Youn Han, Yuanjie Li, D.P. Norton, S.J. Pearton, Soowhan Jang, F. Ren J. Cryst. Growth 287 (2006) 149
- [3.49]: Han-Ki Kim, Ji-Myon Leeb Superlattices and Microst. 42 (2007) 255
- [3.50]: Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas, Clay DeHart, John Scharf, Craig L. Perkins, Bobby To and Romme Noufi Prog. Photovolt: Res. Appl., 16 (2008)235
- [3.51]: Alvin Compaan, "Photovoltaics: Laser scribing create monolithic thin – films arrays".
- [3.52.]: <http://africabusiness.com/2010/11/30/vulnerability-of-solar-energy-infrastructure-and-output-to-extreme-events-climate-change-implications/>
- [3.53.]: <http://solarcellcentra.com/markets-page.html>.
- [3.54.]: Ιωάννης Αv. Ζιάκας: «CIGS Τεχνολογία Φωτοβολταϊκών Λεπτών Υμενίων», (ΕΜΠ. 2012).
- [3.55]: L. El Chaar, L.A. Lamont, N.El Zein, «Review of photovoltaic technologies», Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, p. 2165-2175.
- [3.56]: Λαγόπουλος Ισίδωρος, «Πειραματική Μελέτη Φωτοβολταϊκών Στοιχείων Λεπτών Υμενίων», Αθήνα, Ιούλιος 2011.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

- [4.1]: Fasaki, A. Giannoudakos, M. Stamataki, M. Kompitsas, E. Gyorgy. I.N. Mihailescu, F. Roubani-Kalantzopoulou, A. Lagoyannis, S. Harissopoulos, Applied Physics A 91 (2008)487.
- [4.2]: T. Wagner, Max-Planck Institute, "Thin Films Science"
- [4.3]: (results from search google: thin films)
- [4.4]: P. R. Willmott, Progress in Surface Science 76 (2004) 163.
- [4.5]: Κ.Α. Χαριτίδης. Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση Ιδιότητες και Εφαρμογές, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008.
- [4.6]: Δ. Παπαδημητρίου, Καθ. ΕΜΠ, 'Σύγχρονες Τεχνολογίες Παρασκευής Υμενίων', Σημειώσεις μαθήματος «Φασματοσκοπικές Αρχές και Μέθοδοι Φασματοσκοπίας» του Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών».
- [4.7]: Διπλωματική Εργασία Α. Σαράντη, 'Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Ta, TaOx και TiNx με παλμική Εναπόθεση με Laser. Μέθοδος μείωσης των

σωματιδίων με την χρήση δεύτερου παλμικού laser', Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ(2002).

- [4.8]: Διπλωματική Εργασία Ν.Μπρίλη, 'Μελέτη στοιχείων αίσθησης υδρογόνου, βασισμένων σε λεπτά υμένια οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO)', Σχολή ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ(2004)
- [4.9]: [www.kolzer.com\(vacuum](http://www.kolzer.com(vacuum) dep. Processing equipment)
- [4.10]: From wikipedia (search: thin film deposition) .
- [4.11]: M. Agrawal, 'Thin Film Growth/Deposition', (2004), from author's homepage <http://www.stanford.edu/-mukul>.
- [4.12]: Ken Zweibel, Progress in Photovoltaics, Vol. 3, No. 5, Sept/Oct 1999
- [4.13]: Compound Semiconductor, Vol. 12, No. 8, Sept. 2006 .
- [4.14]: Μεταπτυχιακή εργασία Ν. Βακάκη, 'Ανάπτυξη Πολυστρωματικής Δομής Ta/TaOx/Ta με Παλμική Εναπόθεση με Laser", ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», (2004).
- [4.15]: EPA. 1995. "Waste Minimizationalization for Metal Finishing Facilities" , Washington, DC: Office of solid Waste.
- [4.16]: Μεταπτυχιακή Εργασία Π. Ρωμέση, "Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων ZnO με Μέθοδο PLD και Εφαρμογή τους στην Αίσθηση H<sub>2</sub>", Δ.Π.Μ.Σ «Μικροσυστήματα και Νανοτεχνολογία» (2006)
- [4.17]: Μεταπτυχιακή Εργασία Σταματάκη Μαρία, Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών', ΕΜΠ 2006.
- [4.18]: J. Ylänen, P. Vuoristo Use of pulsed laser deposition in the production of thin films - a literature review, Tampere University of Technology, Institute of Material Science, Report March 2006.
- [4.19]: Photonics Spectra, issue October 2008, p. 112-117.
- [4.20]: Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Μ. Κομπίτσας "Στοιχεία Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές των Laser στη Χημεία", ΕΜΠ Απρίλιος 2000.
- [4.21]: J. Cheung, J. Horwitz, "Pulsed Laser Deposition History and Laser-Target Interactions", MRS bulletin/February, (1992).
- [4.22]: N. A. Vainos "Laser Materials Processing for Optoelectronic and Information Systems", Unconventional Optical Elements for Information Storage, Processing and Communications. **247-256**, (2000).

- [4.23]: Vainos N. A., Grivas Ch., Fotakis C, Eason R. W., Anderson A. A., Gill D. S., Shepherd D. P., Jelinek M, Lancok J., and Sonsky J. Planar "Waveguides of Ti:Sapphire, Nd:GGG and Nd:YAG grown by pulsed laser deposition". Appl.Surf. Science **129**, 514-519,(1998)
- [4.24]: Youden K., Eason R. W., Gower M. C. and Vainos N. A., "Epitaxial Growth of Bi<sub>2</sub>GeO<sub>20</sub> thin film optical waveguides using excimer laser ablation". Appl. Phys. Lett. **59**, 1929-1931, (1991)
- [4.25]: Anderson A. A., Eason R. W., Hickey L. M. B., Jelinek M., Grivas Ch., Gill D.S. and Vainos N. A., "Ti:Sapphire planar waveguides grown by pulsed laser deposition", Opt.Letts. **22**, 1556-1558, (1997)
- [4.26]: Anderson A. A., Bonner C. L., Shepherd D. P., Eason R W., Grivas Ch., Gill D.S. and Vainos N. A., "Low loss (0,5 dB/cm) Nd: Gd Gas On waveguide layers grown by pulsed laser deposition", Opt. Commun. **144**, 183-186, (1997).
- [4.27]: Mailis S., Anderson A. A., Barrington S, I, Brocklesby W. S., Greef R., Run H. N., Eason R. W., Vainos N. A. and Grivas Ch.. "Photosensitivity of lead germanate glass waveguides grown by pulsed laser deposition", Opt.Letters **23**, 1751-1753, (1998)
- [4.28]: Grivas Ch., Gill D. S., Mailis S., Boutsikaris L. and Vainos N. A. "Indium oxide thin-film holographic recorders grown via excimer laser reactive sputtering". Appl. Phys. A **66**, 201-204.(1998)
- [4.29]: Pronko P.P., Dutta S.K., Du D. and Singh R. K. "Thermophysical effects in laser processing of materials with picosecond and femtosecond pulses", J. Appl. Phys. **78**, 6233-6240, (1995)
- [4.30]: Georgiou S., Koubenakis A., Lambrakis J., Lassithiotaki M. "Formation and desorption dynamics of photoproducts in the ablation of van der Waals films of chlorobenzene at 248 nm", J. Chem. Phys. **109**, 8591-8601, (1998).
- [4.40]: Hans-Ulrich Krebs et al., Versatile thin film technique, ρ I-I4.
- [4.31]: Dr Geoff Martin, Engineering Coordinator Andor Technology Ltd. Pulsed Laser Deposition and Plasma Plume Investigations, Application Note.
- [4.32]: Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Μ. Κομπίτσας, Στοιχεία Φασματοσκοπίας και εφαρμογές των laser στη Χημεία, FMLI, Απρίλιος 2000.

- [4.33]: D. Baucrlé, Laser Processing and Chemistry, 2<sup>nd</sup> edition, Springer, New York 1996, σελ. 405-408.
- [4.34]: Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, David A. Cremers and Leon Radziemski, Wiley, England 2006, p.44-45.
- [4.35]: J. Ylänen, P. Vuoristo Use of pulsed laser deposition in the production of thin films - a literature review, Tampere University of Technology, Institute of Material Science, Report March 2006.
- [4.36]: Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Κβαντική Χημεία, Εκδόσεις EMEI, Αθήνα 2005.
- [4.37]: Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου. Μ. Κομπίτσας, Διεργασίες με laser, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2000.
- [4.38]: <http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/prlaser/thesis/thesis.html>
- [4.39]: Διπλωματική Εργασία Μαρία Αντωνιάδου, Χρήση λεπτών υμενίων NiO ως υλικό αίσθησης για την ανίχνευση υδρογόνου, Σχολή Χημικών Μηχανικών. Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των υλικών, ΕΜΠ 2008.
- [4.41]: Ερμ. Τυλιπάκη, Μέθοδος προσδιορισμού οπτικών ιδιοτήτων και πάχους λεπτών υμενίων ZnO που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser. Μεταπτυχιακή εργασία, τμήμα Χημικών Μηχανικών. ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2004.
- [4.42]: R. Eason, Pulsed Laser Deposition of thin films, Wiley USA 2007, σελ. 191-192.
- [4.43]: Ασπ. Σαράντη, Ανάπτυξη λεπτών υμενίων Ta, TaO<sub>x</sub> και Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub> με παλμική εναπόθεση με laser - Μέθοδος μείωσης των σωματιδίων με τη χρήση δεύτερου παλμικού laser. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2002.
- [4.44]: E. Gyorgy, I.N. Mihailescu, M. Kompitsas, A. Giannoudakos, Thin Solid Films 446(2004) 178.
- [4.45]: E. Gyorgy, I.N. Mihailescu, M. Kompitsas, A. Giannoudakos, Applied Surface Science 195 (2002) 270.



## **Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>:**

- [5.1]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic Force Microscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_Force_Microscopy)
- [5.2]: <http://www.emt.jku.at/research/research.html>.
- [5.3]: Κοράλλη Παναγιώτα, «Μικρό – επεξεργασία λεπτού υμενίου ( $M_0$ ) με laser για εφαρμογή στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία», Αθήνα, 2005.
- [5.4]: Φ. Ρουμπάνη – Καλαντζοπούλου , Μ. Κομπίτσας, «ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ LASER ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ», ΕΜΠ, Σεπτέμβριος 2005.
- [5.5]: PERKIN ELMER, manual book for Lambda 19 spectrometer.
- [5.6]: Διπλωματική Εργασία Ι. Φασάκη «Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων ZnO και NiO με τη Μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser και Οπτικός και Δομικός Χαρακτηρισμός τους», Σχολή Μηχανικών, ΕΜΠ (2005).
- [5.7]: R.A. Serway, Physics for scientists and engineers, 3<sup>rd</sup> edition, 1990, p.p. 202-212, 305-306.
- [5.8]: O.S. Heavens, Optical properties of thin solid films, chapter 4, Dover, New York, 1964, pp.47-78.
- [5.9]: J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, A Simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film, journal of physics E: Scientific instruments 1976 Volume 9, 1002-1004, Great Britain 1976.
- [5.10]: Γιώργος Ασημέλλης, Μαθήματα Οπτικής, Θεσσαλονίκης 2005.
- [5.11]: P.L. Washington, H.C. Ong, J.Y.Dai and R.P.H. Chang, Determination of the optical constants of zinc oxide thin films by spectroscopic ellipsometry, Applied Physics Letters, Vol. 72, No. 25, 1998.

## **Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>**

- [6.1]: Ramanathan K, Contreras MA, Perkins CL, Asher S, Hasoon FS, Keane J, Young D, Romero M, Metzger W, Noufi Prog. Photovoltaics 11 (2003) 225.
- [6.2]: Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas, Clay DeHart, John Sharf, Craig L. Perkins, Bobby To and Rommel Noufi Prog. Photovoltaics 16 (2008) 235.
- [6.3]: Μεταπτυχιακή Εργασία Ν. Βακάκη, “Ανάπτυξη πολυστρωματικής δομής Ta/TaOx/Ta με την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser”, ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία υλικών»,

- [6.4]: Κοράλλη Παναγιώτα, «Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου (Mo) με laser για εφαρμογή στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία», Αθήνα, 2010
- [6.5]: Γιαννουδάκος Άγγελος, “Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του χρωμίου και του νικελίου σε χάλυβες με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας πλάσματος που επάγεται από laser”, EMP 1999.
- [6.6]: A.Chambers, R.K. Fitch, B.S.Halliday, Basic Vacuum technology, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, (1995).
- [6.7]: Leybold- Heraeus, Vacuum Components and Standard Systems Division, Catalogue HV 250.
- [6.8]: from google search: diffusion pump.
- [6.9]: Διπλωματική Εργασία Αγ. Γιαννουδάκου, ‘ Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του Χρωμίου και του Νικελίου με την μέθοδο της Φασματοσκοπίας Πλάσματος που επάγεται από Ακτινοβολία Laser”, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ(2002).
- [6.10]: ‘Pulsed Laser Deposition of thin films’, D. B. Chrisey, G.K. Hubler, (1994).
- [6.11]: [http://www.pishaper.com/shaping\\_system.php](http://www.pishaper.com/shaping_system.php)
- [6.12]: Κοράλλη Παναγιώτα, «Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου (Mo) με laser για εφαρμογή στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία», Αθήνα, 2010
- [6.13]: Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Μ. Κομπίτσας, «ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ LASER ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ», ΕΜΠ, Σεπτέμβριος 2005.

## **Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>:**

- [7.1]: J.C.C. Fan, Thin Solid Films 80 (1981) 125.
- [7.2]: A.L. Dawar, J.C. Joshi, Journal of Materials Science 19 (1984) 1.
- [7.3]: A.V. Singh, R. M. Mehra, N. Buthrath, A. Yoshida, Journal of Applied Physics 90 (2001) 5661.
- [7.4]: J. N. Zeng, J.K. Low, Z. M. Ren, T. Liew, and Y.F.Lu, Applied Surface Science 197-198 (2002) 362.
- [7.5]: J. L. Zhao, X. M. Li, J. M. Bian, W. D. Yu, Z. D.Gao J. Cryst Growth 276 (2005) 507.
- [7.6]: S. S. Kim, B. T. Lee, Thin Solid Films 446 (2004) 307.
- [7.7]: C. Belouet, Appl. Surf. Sci. 96-98 (1996) 630.
- [7.8]: R. Delmdahl, R. Patzel Appl Phys A 93 (2008) 611.

- [7.9]: R. K. Singh, D. Bhattacharya and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2022.
- [7.10]: D. Bauerle, “Laser Processing and Chemistry” , Springer- Verlag Berlin Heidelberg New York (1996).
- [7.11]: P. Mukeherjee, S. Chen, J. B. Cuff, P. Sakthivel, S. Witanachchi J. Appl. Phys. 91 (2002) 1828.
- [7.12]: F. Claeysens, A. Cheesman, S.J. Henley and M. N. R. Ashfold Appl. Phys. 92 (2002) 6886.
- [7.13]: Daniel Hasko , Jaroslav Bruncko, Andrej Vincze , Frantisek Uherek Cent. Eur. J. Phys. 7 (2009) 345.
- [7.14]: J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, Journal of Physics E: Scientific Instruments 9 (1976) 1002.
- [7.15]: Roy G. Gordon, Criteria for Choosing Transparent Conductors, MRS Bulletin, August 2000 σελ. 52.
- [7.16]: Y. Gu J. Cryst. Growth 308 (2007) 1.
- [7.17]: W.S. Kohand, Y. Akimor, SPIE Conference Proceeding (2010) 10.1117/2.1201003002654, p.1-3.
- [7.18]: L. Sun, W. Cheng, F. Lin, X. Ma, W. Shi, Physica B 381 (2006) 109.

## **Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup> :**

- [8.1]: “*Current technology of beam profile measurement*”, Carlos B. Roundy.
- [8.2]: “*Innovate laser materials processing for Photovoltaics*”, Oliver Homburg, Paul Harten, Wiley – VCH GmbH & KGaA, Weinheim, 2009.
- [8.3]: <http://www.edmundoptics.eu>