



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

**Ανάπτυξη και Ιδιότητες Επαφών σε
Ηλεκτρονικές Διατάξεις**

Μαρία Γ. Τσούτσουβα

Μηχανικός Ορυκτών Πόρων
Πολυτεχνείο Κρήτης
M.Sc. “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών”
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Επιβλέπων

Χρ. Ν. Παναγόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2010

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Χρ. Ν. Παναγόπουλος, Καθηγητής

(Επιβλέπων – Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Ε. Χριστοφόρου, Αναπληρωτής Καθηγητής

(Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής - Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Δ. Παπαδημητρίου, Επίκουρος Καθηγήτρια

(Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής - Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Γ. Παπαδημητρίου, Επίτιμος Καθηγητής

(Μέλος Επταμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής - Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Δ. Μανωλάκος, Καθηγητής

(Μέλος Επταμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής – Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Ε. Παυλάτου, Επίκουρος Καθηγήτρια

(Μέλος Επταμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής - Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Μ. Κομπίτσας, Ερευνητής Β'

(Μέλος Επταμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής – Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών)



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**

**ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΕΥΡΩΠΑΙΚΟ ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ**

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί μέρος της υλοποίησης του φυσικού αντικειμένου του Προγράμματος Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού (ΠΕΝΕΔ) – 2003 με κωδικό 03ΕΔ248, το οποίο συγχρηματοδοτείται από Εθνικούς και Κοινοτικούς πόρους. Το Ευρωπαϊκό Κοινοτικό Ταμείο συμμετέχει με ποσοστό 75% ενώ το Ελληνικό Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας με ποσοστό 25%.

Τίτλος έργου

“Ανάπτυξη της Τεχνολογίας Φωτοβολταϊκών Βασισμένων σε Λεπτά Υμένια”

Ανάδοχος: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο



This dissertation is part of the 03ED222 research project, implemented within the framework of the «Reinforcement Program of Human Research Manpower» (PENED) and co-financed by National and Community funds (75% from E.U. – European Social Fund and 25% from the Greek Ministry of Development – General Secretariat of Research and Technology).

Στα πλαίσια του εν λόγω ερευνητικού προγράμματος, ΠΕΝΕΔ 2003 κωδικός έργου 03ΕΔ248, εκπονήθηκε η ακόλουθη Διδακτορική Διατριβή:

“Ανάπτυξη και Ιδιότητες Επαφών σε Ηλεκτρονικές Διατάξεις”

*“Μονάχα κείνος που παλεύει το σκοτάδι μέσα του,
θα ’χει μεθαύριο δικό του μερτικό στον ήλιο”*

Τα αναγνώσματα (Το Άξιον Εστί)

Οδυσσέας Ελύτης

*Αφιερωμένη στους γονείς μου ως
ελάχιστο δείγμα ευγνωμοσύνης*

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Επιβλέποντα της Διδακτορικής μου Διατριβής Καθηγητή Χρ. Χ. Παναγόπουλο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω την εργασία αυτή, καθώς και για την συνεχή καθοδήγηση και υποστήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Η παρούσα Διατριβή δεν θα είχε πραγματοποιηθεί χωρίς τις γνώσεις του, την πολύτιμη εμπειρία του και τη συνεχή παρουσία του δίπλα μου. Ακόμη είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, Επίκουρο Καθηγήτρια Δ. Παπαδημητρίου και Αναπληρωτή Καθηγητή Ε. Χριστοφόρου για τις πολύτιμες υποδείξεις τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της Διατριβής αυτής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής Καθηγητή Γ. Παπαδημητρίου, Καθηγητή Δ. Μανωλάκος, Επίκουρο Καθηγήτρια Ε. Παυλάτου και Ερευνητή Β' Μ. Κομίτσας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Μ. Κομίτσα για την παραχώρηση της διάταξης της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Εφαρμογών των Lasers του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, καθώς και για την άψογη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους Δρ. Ε. Γεωργίου, Δρ. Δ. Λάγαρη, Η. Τσοπάνη, Γ. Πλαϊνάκη, Π. Ορφανό, Ε. Κυριακοπούλου και τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας καθώς και την Δρ. Ι. Φασάκη χωρίς τη βοήθεια των οποίων δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της παρούσας Διατριβής.

Ένα θερμό ευχαριστώ ανήκει και στους φίλους μου για την ηθική υποστήριξη και κατανόηση, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των τελευταίων μηνών της προσπάθειάς μου.

Το πιο μεγάλο ευχαριστώ δικαιωματικά, το αφιερώνω στους γονείς μου Γιώργο και Βασιλική Τσούτσουβα, που αποτελούσαν την «δύναμή» μου όλο αυτό το χρονικό διάστημα,.....για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους.

Μαρία Γ. Τσούτσουβα

Περίληψη

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτέλεσε τμήμα του ερευνητικού έργου ΠΕΝΕΔ–2003 με τίτλο “**Ανάπτυξη της Τεχνολογίας Φωτοβολταϊκών Βασισμένων σε Λεπτά Υμένια**”.

Το αντικείμενό της ήταν η ανάπτυξη της εμπρόσθιας ωμικής επαφής μιας ηλιακή κυψέλη χαλκοπυριτών (CIS/CIGS), βασισμένη στην τεχνολογία των φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων.

Συγκεκριμένα, λεπτά υμένια ZnO και υμένια ZnO με προσμείξεις μετάλλου (Al, In), προς βελτίωση της αγωγιμότητας του υμενίου, αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της Εναπόθεσης με Δέσμη Παλμικού Laser (PLD) σε υπόστρωμα γυαλιού, καθώς αποτελούν μέρος της ετεροδομής ZnO/ZnSe/χαλκοπυρίτη/Mo/Glass. Για την ανάπτυξη των υμενίων ZnO χρησιμοποιήθηκε κεραμικός (ZnO) και μεταλλικός (Zn) στόχος ο οποίος αποδομήθηκε με παλμικό laser (Nd:YAG, KrF Excimer) σε ατμόσφαιρα O₂. Διερευνήθηκε συστηματικά η επίδραση των ακόλουθων συνθηκών της διαδικασίας της εναπόθεσης: α) το μήκος κύματος και η πυκνότητα ενέργειας του laser (Nd:YAG (532nm), KrF Excimer (248nm)), β) η πίεση του φέροντος αερίου στο θάλαμο και γ) η θερμοκρασία του υποστρώματος στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων ZnO.

Διαπιστώθηκε ότι η χρήση KrF Excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm, διάρκειας παλμού 10ns, συχνότητας 10Hz και πυκνότητας ενέργειας 2.4 J/cm² για την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO, με πίεση αντιδρώντος αερίου 20 Pa και θερμοκρασία υποστρώματος 300 °C, οδήγησε στην ανάπτυξη υμενίου ZnO καλής κρυσταλλικότητας, υψηλής διαπερατότητας και μικρής ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης. Η διαδικασία της εναπόθεσης με Nd:YAG laser δεν απέδωσε ικανοποιητικά υμένια ZnO.

Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση του ποσοστού της πρόσμειξης (Al ή In) στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων Al:ZnO και In:ZnO.

Διαπιστώθηκε ότι υμένια ZnO με πρόσμειξη In 3 κ.β.% εξασφαλίζουν μικρή ειδική ηλεκτρική αντίσταση και διατηρούν την διαπερατότητα των υμενίων ZnO σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα.

Προς ολοκλήρωση της εμπρόσθιας ηλεκτρικής επαφής εναποτέθηκαν μεταλλικά ηλεκτρόδια δύο στρωμάτων (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au), στην επιφάνεια των υμενίων

Al:ZnO και In:ZnO και διερευνήθηκε το είδος της ετεροεπαφής μετάλλου – ημιαγωγού (Ωμική επαφή ή Schottky) που αναπτύσσεται.

Διαπιστώθηκε ότι οι ετεροεπαφές μετάλλου – ημιαγωγού που αναπτύχθηκαν, παρουσιάζουν ωμική συμπεριφορά.

Abstract

Thesis Title: “Development and properties of contacts in electronic devices”.

The present Ph.D thesis was part of a research program titled “Growth of photovoltaic technology based on thin films”. The aim of this program was the development of a multilayered chalcopyrite based (CIS / CIGS), thin film solar cell device.

The purpose of the present Ph.D. thesis was the development and the characterization of the front ohmic contact (window layer – metal contact) of such a solar cell device (ZnO / ZnSe / chalcopyrite / Mo / Glass).

Specifically, intrinsic ZnO and Al such as In doped ZnO thin films were deposited on soda lime glass substrates by the pulsed laser deposition technique (PLD). The deposition parameters such as laser wavelength and energy density, substrate temperature, oxygen pressure and dopant percentage addition were investigated, in order to produce thin films with optimum structural, optical and electrical properties. It has been found that the best deposition conditions were the following:

- UV pulsed KrF excimer laser operated at 248nm with pulse frequency 10 Hz, pulse duration 10 ns,
- Energy density 2.4 J/cm²
- Substrate temperature 300°C
- Oxygen pressure 20 Pa
- Compound ceramic target 3 wt% In:ZnO
- Deposition time 1hr 30 min

The deposited 3 wt% In:ZnO thin film presented high crystallinity, high transmittance (95%) and low resistivity ($2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$).

In order to complete the growth of such a front ohmic contact, different double layer metal contacts (Al/Au, Ag/Au, In/Au, Ti/Au) were deposited on the above In doped ZnO film. It has been observed that the front contact 3 wt% In:ZnO / Ti / Au present an ohmic behavior with the lowest resistance (800Ω).

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	XI
Περίληψη	XIII
Abstract	XV
Λίστα Πινάκων	XX
Λίστα Εικόνων	XXI
1 Εισαγωγή	1
2 Φυσική και Τεχνολογία Ηλιακών Κυψελών	7
2.1 Εισαγωγή	7
2.2 Ιδιότητες Ημιαγωγών	9
2.2.1 Κρυσταλλική δομή.....	10
2.2.2 Δομή ηλεκτρονιακών ζωνών	11
2.2.3 Αμιγείς και προσμεμιγμένοι ημιαγωγοί.....	12
2.2.4 Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας.....	15
2.2.5 Επανασύνδεση φορέων μειονότητας	18
2.3 Ετεροεπαφή p-n.....	20
2.4 Ετεροεπαφή μετάλλου – ημιαγωγού	22
2.5 Αρχή λειτουργίας ηλιακής κυψέλης.....	27
2.5.1 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ηλιακής κυψέλης – Ισοδύναμο κύκλωμα.....	30
2.6 Ηλιακές κυψέλες ημιαγωγίμων διατάξεων	35
2.6.1 Ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών CIS-CGS.....	40
3 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	45
3.1 Κρυσταλλική δομή ZnO.....	45
3.2 Βασικές ιδιότητες ZnO.....	46
3.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες ZnO	46
3.2.2 Μηχανικές ιδιότητες ZnO	48

3.2.3	Οπτικές ιδιότητες.....	49
3.2.4	Θερμικές ιδιότητες	50
3.3	Εφαρμογές	51
3.4	Μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO	52
3.4.1	Μέθοδος παλμικής εναπόθεσης με laser (PLD).....	53
4	Πειραματικές Συνθήκες Εναπόθεσης της Εμπρόσθιας Ωμικής Επαφής	65
4.1	Περιγραφή της διάταξης της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD) και των υποσυστημάτων της.....	66
4.2	Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης υμενίων ZnO.....	77
4.2.1	Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων.....	77
4.2.2	Προετοιμασία υποστρώματος και στόχου.....	81
4.2.3	Διαδικασία εναπόθεσης υμενίων.....	82
4.3	Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης μεταλλικών επαφών σε εναποτεθειμένα υμένα ZnO.....	83
4.3.1	Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων.....	83
5	Αποτελέσματα και Συζήτηση	85
5.1	Εναπόθεση υμενίων ZnO με τη μέθοδο PLD	85
5.1.1	Εναπόθεση υμενίων ZnO από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση Nd:YAG laser (532 nm).....	85
5.1.2	Εναπόθεση υμενίων ZnO από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση excimer laser (248 nm).....	103
5.1.3	Εναπόθεση υμενίων ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm).....	118
5.2	Εναπόθεση προσμεμιγμένων υμενίων ZnO με Al και In	146
5.2.1	Εναπόθεση υμενίων Al:ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου Al:ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm)	146
5.2.2	Εναπόθεση υμενίων In:ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου In:ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm).....	164
5.3	Εναπόθεση εμπρόσθιας μεταλλικής επαφής.....	181
6	Συμπεράσματα	187

7 Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα.....	193
8 Βιβλιογραφία	195
8.1 Κεφάλαιο 1	195
8.2 Κεφάλαιο 2.....	196
8.3 Κεφάλαιο 3	199
8.4 Κεφάλαιο 4.....	202
8.5 Κεφάλαιο 5.....	203

Λίστα Πινάκων

Πιν. 3. 1: Συγκεντρωτικός πίνακας μηχανικών ιδιοτήτων ZnO, προσδιορισμένες πειραματικά και θεωρητικά [3. 13].	48
Πιν. 3. 2: Στατική ϵ_0 και υψηλής συχνότητας ϵ_∞ διηλεκτρική σταθερά ZnO.	49
Πιν. 4. 1: Τύποι excimer laser και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στο οποίο εκπέμπουν.....	76
Πιν. 4. 2: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων ZnO από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση Nd:YAG laser (532 nm).....	78
Πιν. 4. 3: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων ZnO, από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση excimer laser (248 nm).....	79
Πιν. 4. 4: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm). Επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου.	79
Πιν. 4. 5: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm). Επίδραση της πυκνότητας ενέργειας του laser.	80
Πιν. 4. 6: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων Al:ZnO και In:ZnO	80
Πιν. 4. 7: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης μεταλλικών επαφών.	84
Πιν. 5. 1: Οι οπτικές και θερμικές ιδιότητες κάποιων μετάλλων και ημιαγωγών.	130
Πιν. 5. 2: Χημικές αναλύσεις, με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX για τις τρεις διαφορετικές περιοχές (α, β, γ) του σύνθετου κεραμικού στόχου 5 κ.β.% Al:ZnO.	149
Πιν. 5. 3: Η κατά βάρος και κατά άτομο περιεκτικότητα σε Al των εναποτεθειμένων υμενίων.....	150
Πιν. 5. 4: Χημικές αναλύσεις, με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX για τις δυο διαφορετικές περιοχές (α, β) του σύνθετου κεραμικού στόχου 5 κ.β.% In:ZnO.	167
Πιν. 5. 5: Η κατά βάρος και κατά άτομο περιεκτικότητα σε In των εναποτεθειμένων υμενίων.....	167

Πιν. 5. 6: Θερμοκρασία τήξης και συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας μετάλλων. 184

Λίστα Εικόνων

Εικ. 1. 1: Εναλλακτικές μορφές ενέργειας.	1
Εικ. 1. 2: Εναπόθεση ηλιακής κυψέλης CIGS σε εύκαμπτο υπόστρωμα.....	3
Εικ. 1. 3: Κάθετη τομή της δομής ηλιακής κυψέλης λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών	3
Εικ. 2. 1: Σχηματική αναπαράσταση ηλιακής κυψέλης. Δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων $e -$ οπών $h +$	8
Εικ. 2. 2: Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας.	9
Εικ. 2. 3: Συνήθεις κρυσταλλικές δομές των ημιαγωγών.....	10
Εικ. 2. 4: Απλοποιημένη αναπαράσταση της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών ημιαγωγού άμεσου ενεργειακού χάσματος (E_g) σε $T > 0$ [2. 8].	11
Εικ. 2. 5: Η συνάρτηση Fermi σε διάφορες θερμοκρασίες [2. 8].	12
Εικ. 2. 6: Σχηματική παράσταση των δύο τύπων προσμεμιγμένων ημιαγωγών α) n-τύπου Si με δότη αρσενικό, β) p-τύπου Si με δέκτη γάλλιο.	13
Εικ. 2. 7: Ενεργειακά επίπεδα δοτών και δεκτών σε προσμεμιγμένους ημιαγωγούς.....	14
Εικ. 2. 8: Απορρόφηση φωτονίου, από ημιαγωγό άμεσου ενεργειακού χάσματος, με ενέργεια $h\nu = E_2 - E_1 > E_g$ [2. 8].	17
Εικ. 2. 9: Απορρόφηση φωτονίου, από ημιαγωγό έμμεσου ενεργειακού χάσματος, με ενέργεια φωτονίου $h\nu < E_2 - E_1$ και ενέργεια φωτονίου $h\nu > E_2 - E_1$ [2. 8].	17
Εικ. 2. 10: Ο συντελεστής απορρόφησης σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου για το Si (έμμεσος ημιαγωγός) και το GaAs (άμεσος ημιαγωγός) στους 300 K. Τα ενεργειακά τους χάσματα είναι 1.12 και 1.4 eV αντίστοιχα [2. 8].	18
Εικ. 2. 11: Μηχανισμοί επανασύνδεσης φορέων σε ημιαγωγούς [2. 8].	19
Εικ. 2. 12: Ετεροεπαφή p-n σε θερμική ισορροπία. Οι γκρι περιοχές είναι ουδέτερα φορτισμένες, οι μπλε αρνητικά φορτισμένες και οι κόκκινες θετικά.	21

Εικ. 2. 13: α) Διαγράμματα ενεργειακών χασμάτων ημιαγωγού τύπου p και ημιαγωγού τύπου n πριν την επαφή, β) Διάγραμμα ενεργειακού χάσματος μιας ετεροεπαφής p-n. ...	21
Εικ. 2. 14: Η δημιουργία μιας επαφής Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και σε έναν ημιαγωγός τύπου n, όπου $\Phi_m > \Phi_s$	23
Εικ. 2. 15: Η επαφή Schottky	24
Εικ. 2. 16: α) Το μέταλλο και ο ημιαγωγός τύπου n πριν την επαφή. β) Επαφή ενός μετάλλου με ημιαγωγό μεγαλύτερου έργου εξόδου και δημιουργία ωμικής επαφής. γ) Χαρακτηριστική I-V καμπύλη μιας ωμικής επαφής.	26
Εικ. 2. 17: Η αρχή λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης.....	28
Εικ. 2. 18: Οι φορείς που φωτοδιεγείρονται εντός της περιοχής μήκους $Lh + W + Le$ δημιουργούν το φωτόρευμα IL . Απεικονίζεται επίσης η διακύμανση της συγκέντρωσης των φωτοδιεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων οπών με την απόσταση, α είναι ο συντελεστής απορρόφησης στο εκάστοτε μήκος κύματος	30
Εικ. 2. 19: Προσομοίωση της λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης - Ισοδύναμο κύκλωμα.	31
Εικ. 2. 20: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V μιας ηλιακής κυψέλης.	32
Εικ. 2. 21: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ηλιακής κυψέλης που περιλαμβάνει την εν σειρά αντίσταση R_s καθώς και την παράλληλη αντίσταση R_p	34
Εικ. 2. 22: Η επίδραση της εν σειρά R_s και της παράλληλης αντίστασης R_p στην χαρακτηριστική καμπύλη I-V της ηλιακής κυψέλης.	35
Εικ. 2. 23: Συντελεστής απορρόφησης ημιαγωγίμων υλικών που χρησιμοποιούνται στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία, σε συνάρτηση με το ενεργειακό τους χάσμα.	36
Εικ. 2. 24: Η απόδοση σε συνάρτηση με το ενεργειακό χάσμα ημιαγωγίμων υλικών της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.....	37
Εικ. 2. 25: Τύποι ηλιακών κυψελών	38
Εικ. 2. 26: Αποδόσεις ηλιακών κυψελών, σε ερευνητικό επίπεδο, για σχεδόν όλες τις υπάρχουσες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες από το 1975 έως και σήμερα	40
Εικ. 2. 27: Κάθετη τομή της δομής ηλιακής κυψέλης λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών	41
Εικ. 2. 28: Αναπαράσταση της προσαρμογής των ενεργειακών ζωνών με την προσθήκη της μεταβατικής στρώσης CdS και ZnSe αντιστοίχως.	43

Εικ. 3. 1: Η κρυσταλλογραφική δομή του βουρτσίτη (wurtzite).....	45
Εικ. 3. 2: (α) Η κυβική δομή του σφαιαιρίτη (zincblende) και (β) η κυβική δομή άλατος (rocksalt NaCl).....	46
Εικ. 3. 3: Ο δείκτης διάθλασης του ZnO σε συνάρτηση με την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων α) πολωμένο φως κάθετα στον c-άξονα, β) πολωμένο φως παράλληλα στον c-άξονα.....	50
Εικ. 3. 4: Βιομηχανικές εφαρμογές ZnO	51
Εικ. 3. 5: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης PLD.....	53
Εικ. 3. 6: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας φωτοαποδόμησης και εναπόθεσης με laser	55
Εικ. 3. 7: Σχηματική αναπαράσταση της υδροθερμικής εκτόνωσης του πλάσματος.....	64
Εικ. 4. 1: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης PLD.	67
Εικ. 4. 2: Δημιουργία πλάσματος στο εσωτερικό του θαλάμου, κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης	68
Εικ. 4. 3: Απεικόνιση του εσωτερικού του θαλάμου εναπόθεσης.....	69
Εικ. 4. 4: Σχηματική διάταξη στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος	70
Εικ. 4. 5: Περιτροφική αντλία [4. 6].	71
Εικ. 4. 6: Διάγραμμα σύνδεσης περιστροφικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως[4. 9].....	73
Εικ. 4. 7: Αντλία διαχύσεως [4. 9].....	74
Εικ. 5. 1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X μεταλλικού στόχου Zn.....	85
Εικ. 5. 2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X υμενίων ZnO, για διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O ₂ (5 - 50 Pa).	86
Εικ. 5. 3: Η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου.....	89

Εικ. 5. 4: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂	91
Εικ. 5. 5: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂	93
Εικ. 5. 6: Σχηματική αναπαράσταση εισαγωγής εσωτερικών τάσεων σε υμένιο εναποτεθειμένο με την PLD λόγω βομβαρδισμού της επιφάνειας του υμενίου με ιόντα.	95
Εικ. 5. 7: α) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και β) εικόνα από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης της επιφάνειας και του ανάγλυφου του εναποτεθειμένο υμενίου ZnO σε θερμοκρασία 300°C και πίεση 20Pa.....	97
Εικ. 5. 8: Η RMS τραχύτητα των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (Pa).....	98
Εικ. 5. 9: Το φάσμα της διαπερατότητας εναποτεθειμένων υμενίων ZnO για διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O ₂ (10, 30 και 50 Pa).....	98
Εικ. 5. 10: Το πάχος των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο.	100
Εικ. 5. 11: <i>α_{hν2}</i> σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου <i>hν</i> , για τα υμένια ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης αντιδρώντος αερίου O ₂ (5, 20 και 50 Pa).....	101
Εικ. 5. 12: Το ενεργειακό χάσμα των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ στο θάλαμο.....	101
Εικ. 5. 13: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ στο θάλαμο.	102
Εικ. 5. 14: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X υμενίων ZnO, εναποτεθειμένα σε διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O ₂ (5, 10, 20, 30, 40 και 50 Pa) και δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100°C και β) 300°C.....	105
Εικ. 5. 15: Η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου για δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.	106

Εικ. 5. 16: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος (100, 300 °C).....	107
Εικ. 5. 17: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ για τις δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος α)100 °C και β) 300 °C.	108
Εικ. 5. 18: α) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.	109
Εικ. 5. 19: Μία τυπική κατανομή της ενέργειας στο προφίλ της δέσμης του excimer laser (αριστερά) και του Nd:YAG laser (δεξιά) [5. 47].	110
Εικ. 5. 20: 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 lase 266nm [5. 47].	111
Εικ. 5. 21: α) Εικόνες από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης του ανάγλυφου των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.	112
Εικ. 5. 22: Η RMS τραχύτητα των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (Pa) για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος (100 και 300 °C)	113
Εικ. 5. 23: Το φάσμα της διαπερατότητας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO για διάφορες πιέσεις αντιδρώντος αερίου, σε δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C, β) 300 °C.	114
Εικ. 5. 24: Το πάχος των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο για δυο θερμοκρασίες υποστρώματος (100 °C και 300 °C).....	115
Εικ. 5. 25: $\alpha h\nu^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου $h\nu$, για τα υμένια ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης αντιδρώντος αερίου O ₂ (30, 40 και 50 Pa), σε θερμοκρασία υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.	116
Εικ. 5. 26: Το ενεργειακό χάσμα των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (5-50 Pa) για δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.....	117

Εικ. 5. 27: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (5-50 Pa) για δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.....	118
Εικ. 5. 28: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X κεραμικού στόχου ZnO.....	120
Εικ. 5. 29: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X υμενίων ZnO, εναποτεθειμένα σε διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O ₂ (5, 10, 20, 30, 40 και 50 Pa) και θερμοκρασία υποστρώματος 300°C.	121
Εικ. 5. 30: Η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου για θερμοκρασία υποστρώματος 300 °C.	122
Εικ. 5. 31: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (5-50 Pa).....	123
Εικ. 5. 32: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (5-50 Pa).....	124
Εικ. 5. 33: α) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.	125
Εικ. 5. 34: α) Εικόνες από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης του ανάγλυφου των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης O ₂	126
Εικ. 5. 35: Η RMS τραχύτητα των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (Pa).	127
Εικ. 5. 36: Το φάσμα της διαπερατότητας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO για διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O ₂	128
Εικ. 5. 37: Το πάχος των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο.	129
Εικ. 5. 38: $\alpha h\nu^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου $h\nu$, για τα υμένια ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης αντιδρώντος αερίου O ₂ (5, 20, 30, και 50 Pa).	130
Εικ. 5. 39: Το ενεργειακό χάσμα των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (5-50 Pa).....	131

Εικ. 5. 40: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O ₂ (5-50 Pa).....	132
Εικ. 5. 41: Ο φακός εστίασης, η Εστιακή απόσταση και το Σημείο εστίασης.	133
Εικ. 5. 42: Η πυκνότητα ενέργειας του laser και το εμβαδό του σημείου εστίασης, σε συνάρτηση με την εστιακή απόσταση του φακού από το στόχο.....	134
Εικ. 5. 43: Το αποτύπωμα ενός παλμού laser στο κεραμικό στόχο ZnO, για εστιακή απόσταση α) 0 και β) -30, με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου.	134
Εικ. 5. 44: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υμενίων ZnO, εναποτεθειμένα σε υπόστρωμα γυαλιού, υπό διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας laser (1.2, 1.8, 2.1 και 2.4 J/cm ²) και σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος (300 °C) και πίεση αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο (20 Pa).....	135
Εικ. 5. 45: Η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.....	136
Εικ. 5. 46: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.	137
Εικ. 5. 47: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser.	138
Εικ. 5. 48: Εικόνες AFM του ανάγλυφου της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO με πυκνότητα ενέργειας laser, α) 1.2 J/cm ² , β) 1.8 J/cm ² , γ) 2.1 J/cm ² , δ) 2.4 J/cm ² , ε) 2.8 J/cm ²	140
Εικ. 5. 49: Η RMS τραχύτητα των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με πυκνότητα ενέργειας του laser.	140
Εικ. 5. 50: Το φάσμα της διαπερατότητας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO, για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser.	141
Εικ. 5. 51: Το πάχος των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.....	142
Εικ. 5. 52: $\alpha h\nu^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου $h\nu$, για τα υμένια ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser.	143

Εικ. 5. 53: Το ενεργειακό χάσμα των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO σε συνάρτηση της πυκνότητα ενέργειας του laser.	144
Εικ. 5. 54: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.	145
Εικ. 5. 55: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του κεραμικού στόχου ZnO και των σύνθετων κεραμικών στόχων 1 κ.β.% Al:ZnO, 3 κ.β.% Al:ZnO, 5 κ.β.% Al:ZnO.	147
Εικ. 5. 56: Μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% Al:ZnO με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.	148
Εικ. 5. 57: Μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% Al:ZnO με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και χημική ανάλυση με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX των τριών φάσεων (α) ZnO, (β) ZnAl ₂ O ₄ και (γ) Al ₂ O ₃).	149
Εικ. 5. 58: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X προσμειγμένων με Al (1, 3, 5 κ.β.%) και μη, υμενίων ZnO.	151
Εικ. 5. 59: Η γωνία Bragg, το Εύρος της Κορυφής στο Μέσο (FWHM) και η Ένταση της Κορυφής, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με το Al κ.β.% ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO.	152
Εικ. 5. 60: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου σε Al.	153
Εικ. 5. 61: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε Al.	154
Εικ. 5. 62: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που απεικονίζουν τη μορφολογία της επιφάνειας των Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε Al α) 1 κ.β.% Al, 3 κ.β.% Al, 5 κ.β.% Al.	156
Εικ. 5. 63: Το ανάγλυφο της επιφάνειας των υμενίων Al:ZnO με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε Al α) 1 κ.β.% Al, 3 κ.β.% Al, 5 κ.β.% Al.	157
Εικ. 5. 64: Η RMS τραχύτητα των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε Al.	157
Εικ. 5. 65: Το φάσμα της διαπερατότητας εναποτεθειμένων υμενίων Al:ZnO για διάφορα ποσοστά πρόσμειξης.	158

Εικ. 5. 66: Το πάχος των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους με Al.....	159
Εικ. 5. 67: ahv^2 σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου $h\nu$, για τα υμένια Al:ZnO με διάφορα ποσοστά πρόσμειξης.	160
Εικ. 5. 68: Το ενεργειακό χάσμα των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης των υμενίων ZnO σε Al.	160
Εικ. 5. 69: Σχηματική αναπαράσταση του χάσματος, με παραβολική απεικόνιση της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, που διαχωρίζονται κατά E_{go} (α), μετά από ισχυρή νόθευση, όπου καλύπτονται οι χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας και το ενεργειακό χάσμα διευρύνεται, με βάση τη θεωρία του Burstein – Moss, κατά ΔE_g (β) και αναπαράσταση της διαμορφωμένης δομής των ζωνών και του επακόλουθου ενεργειακού χάσματος, λόγω πολλαπλών αλληλεπιδράσεων. Οι σκουρόχρωμες περιοχές δεικνύουν κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις [5. 77]... 161	161
Εικ. 5. 70: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξής τους σε Al.....	163
Εικ. 5. 71: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του κεραμικού στόχου ZnO και των σύνθετων κεραμικών στόχων 1 κ.β.% In:ZnO, 3 κ.β.% In:ZnO, 5 κ.β.% In:ZnO.....	165
Εικ. 5. 72: Μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% In:ZnO με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.	165
Εικ. 5. 73: Μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% In:ZnO με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε λειτουργία compo και χημική ανάλυση με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX των δυο φάσεων (α) ZnO, (β) In_2O_3).	166
Εικ. 5. 74: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X προσμειγμένων με In(0, 1, 3, 5 κ.β.%) υμενίων ZnO.....	168
Εικ. 5. 75: Η γωνία Bragg, το εύρος της Κορυφής στο Μέσο (FWHM) και η Ένταση της Κορυφής, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με το In κ.β.% ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO.....	169
Εικ. 5. 76: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου σε In.....	171

Εικ. 5. 77: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε In.	172
Εικ. 5. 78: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που απεικονίζουν τη μορφολογία της επιφάνειας των In:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε In α) 1 κ.β.% In, 3 κ.β.% In, 5 κ.β.% In.	173
Εικ. 5. 79: Το ανάγλυφο της επιφάνειας των υμενίων In:ZnO με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε In (α) 0 κ.β.% In, β) 1 κ.β.% In, γ) 3 κ.β.% In, δ) 5 κ.β.% In.	174
Εικ. 5. 80: Η RMS τραχύτητα των υμενίων In:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος επί της εκατό ποσοστό πρόσμειξής τους σε In.	175
Εικ. 5. 81: Το φάσμα της διαπερατότητας εναποτεθειμένων υμενίων In:ZnO για διάφορα ποσοστά πρόσμειξης.	176
Εικ. 5. 82: Το πάχος των υμενίων In:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους με In.	176
Εικ. 5. 83: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού κρυστάλλωσης των υμενίων In:ZnO.	177
Εικ. 5. 84: $\alpha h\nu^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου $h\nu$, για τα υμένια In:ZnO με διάφορα ποσοστά πρόσμειξης.	178
Εικ. 5. 85: Το ενεργειακό χάσμα των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης των υμενίων ZnO σε In.	178
Εικ. 5. 86: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξής τους σε In.	180
Εικ. 5. 87: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των εναποτεθειμένων μεταλλικών επαφών (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au), στο προσμειγμένο υμένιο 1 κ.β.%Al:ZnO.	182
Εικ. 5. 88: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των εναποτεθειμένων μεταλλικών επαφών (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au), στο προεμειγμένο υμένιο 3 κ.β.% In:ZnO.	183

Εικ. 5. 89: Χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος – Τάσης των ετεροεπαφών Al/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, Ti/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, In/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, Ag/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO. 184

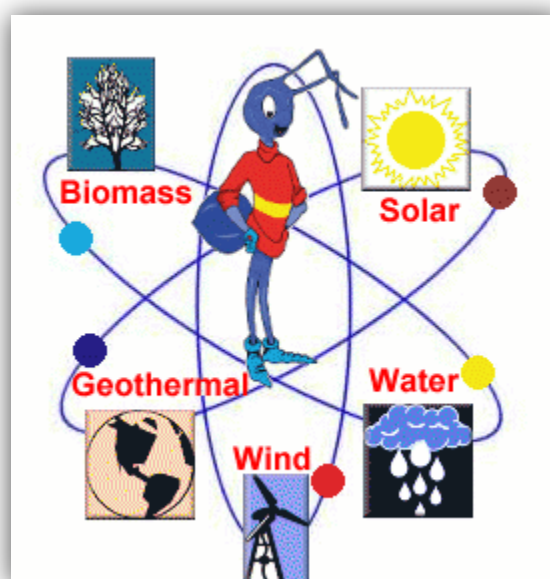
Εικ. 5. 90: Χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος – Τάσης των ετεροεπαφών Al/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, Ti/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, In/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, Ag/Au με 3 κ.β.%In:ZnO. 185

Κεφάλαιο 1

1 Εισαγωγή

Η εντατική χρήση των ορυκτών καυσίμων (γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) και της πυρηνικής ενέργειας τα τελευταία χρόνια, ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για τα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης μας και τα οποία έχουν άμεσο αντίκτυπο στις κλιματικές συνθήκες και γενικά στις συνθήκες ζωής πάνω στον πλανήτη. Είναι φανερό ότι οι ενεργειακές ανάγκες συνεχώς θα αυξάνονται, δεδομένου ότι ο πληθυσμός της γης αυξάνεται με γοργούς ρυθμούς, αλλά και η βελτίωση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου πολλαπλασιάζει τις δραστηριότητές του.

Η μόνη απάντηση, που προς το παρόν διαφαίνεται ότι θα περιορίσει δραστικά τα περιβαλλοντικά προβλήματα, είναι η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε). Η εκμετάλλευση του ήλιου, του ανέμου, του νερού, της γεωθερμίας και της βιομάζας, που αποτελούν πηγές ενέργειας φιλικές προς το περιβάλλον, μπορούν και πρέπει να γίνουν οικονομικά εκμεταλλεύσιμες ώστε να συμβάλλουν στην αειφόρο ανάπτυξη, εφόσον είναι ανανεώσιμες και ρυπαίνουν ελάχιστα ή καθόλου (Εικ. 1. 1). Στη χώρα μας υπάρχει η δυνατότητα αξιοποίησης αυτών των πηγών ενέργειας.



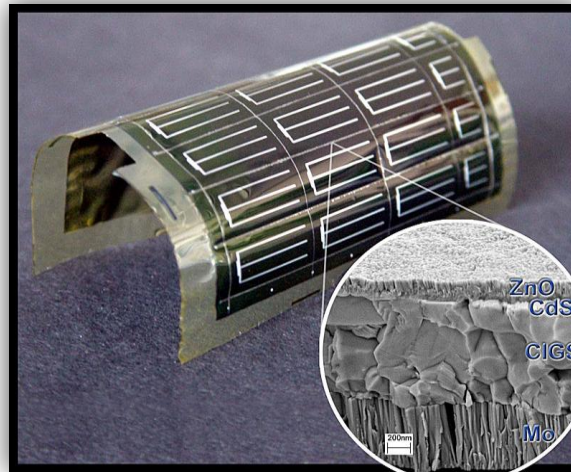
Εικ. 1. 1: Εναλλακτικές μορφές ενέργειας.

Ανάμεσα στις διάφορες εναλλακτικές μορφές ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμική και η αποδεδειγμένη από τη βιομάζα, αυτή που φαίνεται να είναι η πιο αποδοτική και ραγδαία αναπτυσσόμενη τα τελευταία χρόνια, είναι εκείνη που βασίζεται στην μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω φωτοβολταϊκών διατάξεων.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα έχουν μηδενική ρύπανση, είναι εύκολα στην εγκατάσταση, έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, ενώ παράλληλα το κόστος συντήρησης και λειτουργίας τους είναι μηδαμινό. Ως εκ τούτου, έχουν τη δυνατότητα να προσαρμοστούν σε προσόψεις και οροφές κτιρίων και να χρησιμοποιηθούν σε ευρύ φάσμα ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης (υπολογιστές τσέπης, ρολόγια χειρός κ.α.).

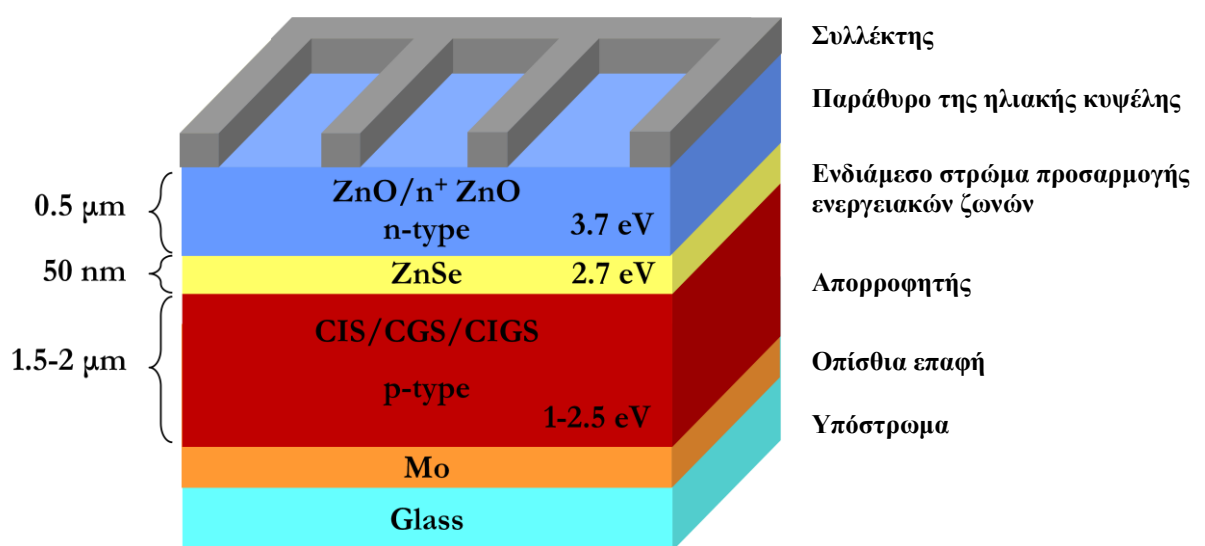
Απαραίτητη προϋπόθεση της αποδοτικής αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας αποτελεί η μείωση του κόστους παραγωγής των ηλιακών κυψελών και η αύξηση της απόδοσης των συστημάτων παραγωγής. Η αύξηση της απόδοσης (μείωση του κόστους) προβλέπεται να επιτευχθεί με τη χρήση νέων τεχνολογικών υλικών που θα αντικαταστήσουν τη συμβατική τεχνολογία του πυριτίου.

Η φωτοβολταϊκή τεχνολογία λεπτών υμενίων, αναμένεται ότι θα μειώσει δραστικά το κόστος παραγωγής της κυψέλης 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 μια χρησιμοποιεί, έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η χαμηλή κατανάλωση του ενεργού μέσου, το χαμηλό κόστος παραγωγής και η ανεξάρτηση από τις εξαντλούμενες πηγές πυριτίου. Η τεχνολογία λεπτών υμενίων (Εικ. 1. 2), απαιτεί λιγότερα στάδια επεξεργασίας του υλικού εν συγκρίσει με αυτή του πυριτίου και επιτρέπει μεγαλύτερο βαθμό αυτοματοποίησης. Ακόμη, τα φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων μπορούν να ανταποκριθούν σε ιδιαίτερες απαιτήσεις προϊόντος όπως η ευελιξία και η τοποθέτηση σε μια ήδη υπάρχουσα επιφάνεια (στέγη, πρόσοψη κτιρίου) που θα χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για αυτά.



Εικ. 1. 2: Εναπόθεση ηλιακής κυψέλης CIGS σε εύκαμπτο υπόστρωμα

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί τμήμα του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο “Ανάπτυξη της τεχνολογίας φωτοβολταϊκών βασισμένων σε λεπτά υμένια” (Π.Ε.Ν.Ε.Δ. 2003), το οποίο εντάσσεται στο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα» και συγχρηματοδοτείται κατά 75% από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και κατά 25% από το Ελληνικό Δημόσιο–Υ.Π.Α.Ν.–Γ.Γ.Ε.Τ) που έχει στόχο την ανάπτυξη ηλιακής κυψέλης βασισμένη σε τρεις τύπους χαλκοκυριτών CIS: (CuInSe_2 , CuInS_2), CGS (CuGaSe_2 , CuGaS_2), CIGS (Cu(In,Ga)Se_2 , Cu(In,Ga)Se_2). Στην Εικ. 1. 3 παρουσιάζεται η κάθετη τομή της βασικής δομής μιας ηλιακής κυψέλης χαλκοκυριτών λεπτών υμενίων.



Εικ. 1. 3: Κάθετη τομή της δομής ηλιακής κυψέλης λεπτών υμενίων χαλκοκυριτών

Η ετεροεπαφή p-n σχηματίζεται μεταξύ ενός ημιαγωγού τύπου-p (απορροφητής), ο οποίος είναι ο χαλκοπυρίτης και ενός ημιαγωγού τύπου-n (παράθυρο της ηλιακής κυψέλης) που είναι προσμεμιγμένο ή μη ZnO. 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 παραγωγή 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. Δεδομένου ότι το CdS είναι ιδιαίτερα τοξικό στα πλαίσια του συγκεκριμένου ερευνητικού προγράμματος διερευνάται η αντικατάστασή του από το λιγότερο τοξικό ZnSe. Η διάταξη της ηλιακής κυψέλης ολοκληρώνεται με την οπίσθια ωμική επαφή και το εμπρόσθιο μεταλλικό πλέγμα, που λειτουργούν ως συλλέκτες των παραγόμενων ελεύθερων φορέων. (Στο υποκεφάλαιο 2.6.1 πραγματοποιείται περιγραφή της λειτουργίας των επιμέρους στρωμάτων της κυψέλης).

Ο σκοπός της παρούσας διατριβής είναι:

1. η ανάπτυξη και η μελέτη των ιδιοτήτων του επιστρώματος $\text{ZnO}/\text{n}^+ \text{ZnO}$, που αποτελεί τον n-τύπο ημιαγωγό της ετεροεπαφής p-n και το διαπερατό παράθυρο της κυψέλης και
2. η εναπόθεση κατάλληλου μεταλλικού πλέγματος, στο επίστρωμα $\text{ZnO}/\text{n}^+ \text{ZnO}$, ολοκληρώνοντας έτσι τη διάταξη της εμπρόσθιας ωμικής επαφής της ηλιακής κυψέλης.

Επιστρώσεις $\text{ZnO}/\text{n}^+ \text{ZnO}$ έχουν αναπτυχθεί με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης όπως Sputtering με Ραδιοσυχνότητες (rf Sputtering) [1. 1]-[1. 5], sol gel [1. 6], Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapour Deposition-CVD) [1. 7]-[1. 10] Spray Pyrolysis [1. 11], [1. 12], Μοριακή Επιταξία (Molecular Beam Epitaxy-MBE) [1. 13], Καθοδική Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση [1. 14], [1. 15] και Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD) [1. 16], [1. 17].

Από όλες τις τεχνικές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την εναπόθεση υμενίων $\text{ZnO}/\text{n}^+ \text{ZnO}$, η τεχνική Sputtering, η MOCVD, MBE, και η PLD είναι αυτές που μπορούν να αναπτύξουν ικανοποιητικής ποιότητας υμένια $\text{ZnO}/\text{n}^+ \text{ZnO}$. Από αυτές η PLD θεωρείται η πιο απλή, δεδομένου ότι απαιτεί το χαμηλότερο επίπεδο βελτιστοποίησης των συνθηκών εναπόθεσης, για την ανάπτυξη υμενίου δεδομένης

στοιχειομετρίας. Αντιθέτως, ο έλεγχος της στοιχειομετρίας του υμενίου με τεχνικές όπως sputtering MBE και MOCVD απαιτείται εκτεταμένη μελέτη και βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης [1. 18].

Ακόμη, η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα παραγωγής υμενίων καλής ποιότητας, σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος, γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη ενέργεια των αποδομούμενων σωματιδίων στο παραγόμενο από το laser πλάσμα. Η PLD χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη υμενίων ZnO/n⁺ ZnO από το 1983 [1. 19], [1. 20].

Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα διδακτορική διατριβή, υμένια ZnO εναποτίθενται με τη μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD) σε υπόστρωμα γυαλιού, μεγάλης περιεκτικότητας σε Na, με σκοπό να εντοπιστούν οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης. Διερευνάται η επίδραση του μήκους κύματος του laser (532nm και 248nm), της πυκνότητας ενέργειας του laser (1.2 - 2.8 J/cm²), του είδους του προς αποδόμηση στόχου (μεταλλικός Zn και κεραμικός ZnO), της θερμοκρασίας του υποστρώματος (100 °C και 300 °C) και της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο (5-50 Pa), στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται πρόσμειξη του υμενίου ZnO με ιόντα Al⁺³ και In⁺³, σε διάφορες περιεκτικότητες (κ.β.%), με στόχο την αύξηση της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας. Μελετάται η επίδραση του είδους και του ποσοστού πρόσμειξης, στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO.

Τέλος, με την ίδια μέθοδο και με τη χρήση ειδικά κατασκευασμένης μάσκας, εναποτίθενται τέσσερις διαφορετικές μεταλλικές επαφές (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au), στην επιφάνεια των είδη εναποτεθειμένων υμενίων ZnO με προσμείξεις Al⁺³ και In⁺³. Μελετάται η μορφολογία της επιφάνειας των εναποτεθειμένων μεταλλικών επαφών και διερευνάται το είδος της ετεροεπαφής μετάλλου – ημιαγωγού (Ωμική επαφή ή Schottky).

Κεφάλαιο 2

2 Φυσική και Τεχνολογία Ηλιακών Κυψελών

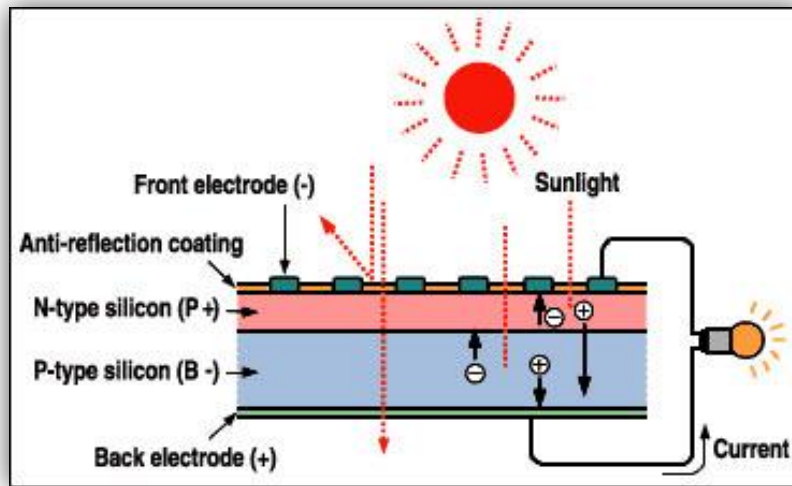
2.1 Εισαγωγή

Οι ηλιακές κυψέλες είναι ημιαγωγίμες διατάξεις που εκμεταλλεύόμενες το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια.

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο Φυσικό Alexandre Edmond Becquerel το 1839, ο οποίος παρατήρησε ότι μπορεί να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα, όταν υλικά με συγκεκριμένες ιδιότητες εκτεθούν σε ηλιακή ακτινοβολία. Οι Αμερικάνοι Adams και Day το 1876 χρησιμοποιώντας έναν κρύσταλλο σεληνίου, είχαν κάνει επίδειξη αυτού του φαινομένου, με πολύ χαμηλή απόδοση της τάξεως του 1%. Το 1905 ο Albert Einstein διατύπωσε την εξήγηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου (υπόθεση του φωτονίου). Το 1949 οι Αμερικάνοι Shockley, Bardeen και Brattain ανακάλυψαν το τρανζίστορ, διευκρινίζοντας τη φυσική των p και n τύπων των ημιαγωγίων υλικών. Η πρώτη ηλιακή κυψέλη με απόδοση κοντά στο 6% κατασκευάστηκε το 1954, ενώ αργότερα κατασκευάστηκε ηλιακή κυψέλη πυριτίου, η οποία λειτούργησε με απόδοση 10%. Από τη δεκαετία του 70 και έπειτα οι ηλιακές κυψέλες κατέχουν εξέχον επιστημονικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον, δεδομένου ότι η ενεργειακή κρίση οδήγησε στην αναζήτηση εναλλακτικών μορφών ενέργειας [2. 1].

Μια απλή αναπαράσταση της ηλιακής κυψέλης παρουσιάζεται στην Εικ. 2. 1. Η ηλιακή ακτινοβολία, προσπίπτει στην εμπρόσθια όψη της κυψέλης. Στην επιφάνεια αυτή είναι τοποθετημένο μεταλλικό πλέγμα, που αποτελεί το ένα από τα δυο μεταλλικά ηλεκτρόδια της κυψέλης. Παράλληλα το πλέγμα επιτρέπει στην ηλιακή ακτινοβολία να προσπέσει στον ημιαγωγό, μεταξύ των γραμμών του πλέγματος, να απορροφηθεί και να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Μια αντανάκλαστική επίστρωση μεταξύ των γραμμών του πλέγματος αυξάνει την ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στον ημιαγωγό. Ακολούθως, βρίσκεται η ετεροεπαφή p-n, η οποία και δημιουργείται με την επαφή ενός n-τύπου και ενός p-τύπου ημιαγωγού (αυτό επιτυγχάνεται με διάχυση ή εμφύτευση ειδικών προσμείξεων (dopants) μέσω

διαδικασίας απόθεσης). Τέλος στην πίσω πλευρά της κυψέλης βρίσκεται το δεύτερο μεταλλικό ηλεκτρόδιο. Συνεπώς, μια ηλιακή κυψέλη είναι μια ημιαγώγιμη δίοδος, η οποία για να λειτουργήσει χρειάζεται να απορροφήσει ηλιακή ενέργεια.



Εικ. 2. 1: Σχηματική αναπαράσταση ηλιακής κυψέλης. Δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων (e^-) οπών (h^+).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, συμπεριλαμβανομένου και του ηλιακού φωτός, είναι φωτόνια που μεταφέρουν συγκεκριμένες ποσότητες ενέργειας. Η ενέργεια ενός φωτονίου E συνδέεται με την συχνότητα της ακτινοβολίας ν (Hz) και με το μήκος κύματός της λ (m) με την ακόλουθη σχέση:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.1)$$

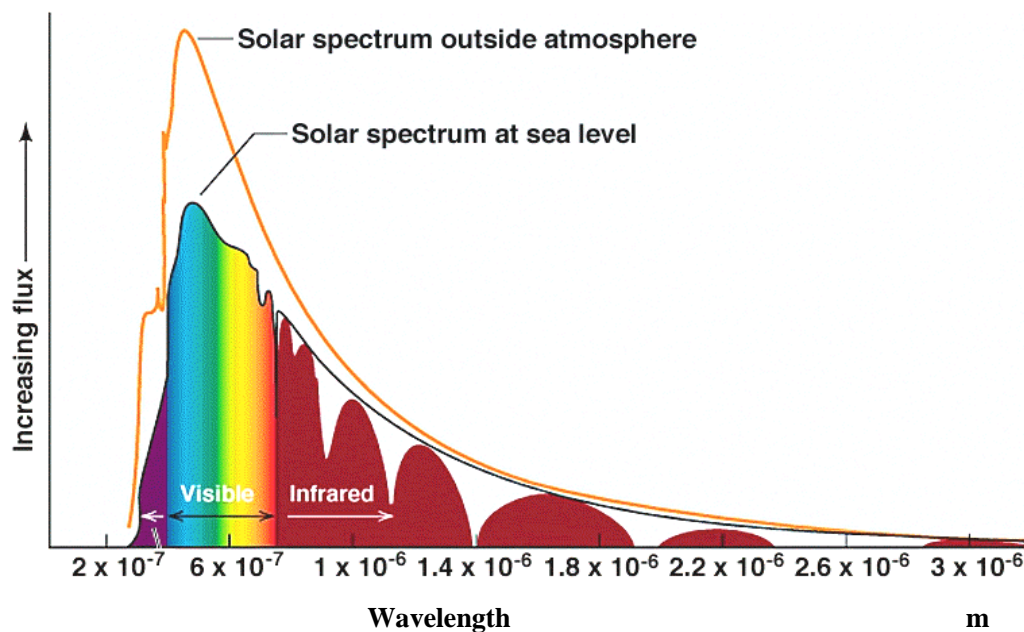
όπου:

h : η σταθερά του Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

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

Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας, με ενέργεια ($E = h \cdot \nu$) ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο ($E_g = E_{cb} - E_{vt}$) του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να δημιουργήσει ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και να συνεισφέρει στη διαδικασία της ενεργειακής μετατροπής. Συνεπώς, η φύση του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση των ηλιακών κυψελών.

Στην Εικ. 2. 2 παρουσιάζεται το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, όπου φαίνεται η ποσότητα των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνεια της θάλασσας, σε συνάρτηση με το μήκος κύματός τους. Η πορτοκαλί γραμμή παριστάνει το ηλιακό φάσμα έξω από την ατμόσφαιρα, που λόγω της απορρόφησης από τη θάλασσα, τους υδρατμούς και το διοξείδιο του άνθρακα είναι αρκετά μειωμένο στην επιφάνεια της θάλασσας.



Εικ. 2. 2: Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας.

2.2 Ιδιότητες Ημιαγωγών

Η κατανόηση της λειτουργίας των ηλιακών κυψελών απαιτεί την εισαγωγή βασικών εννοιών της φυσικής στερεάς κατάστασης των ημιαγωγών και των ημιαγωγικών διατάξεων [2. 2]-[2. 6].

Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι οι ηλιακές κυψέλες είναι ως επί των πλείστον κατασκευασμένες από πυρίτιο (Si) - κρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό και άμορφο και από άλλα ημιαγωγικά υλικά όπως GaAs, GaInP, Cu(InGa)Se₂, και CdTe. Η επιλογή αυτών των υλικών σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την απορροφητική τους ικανότητα και το κόστος κατασκευής τους.

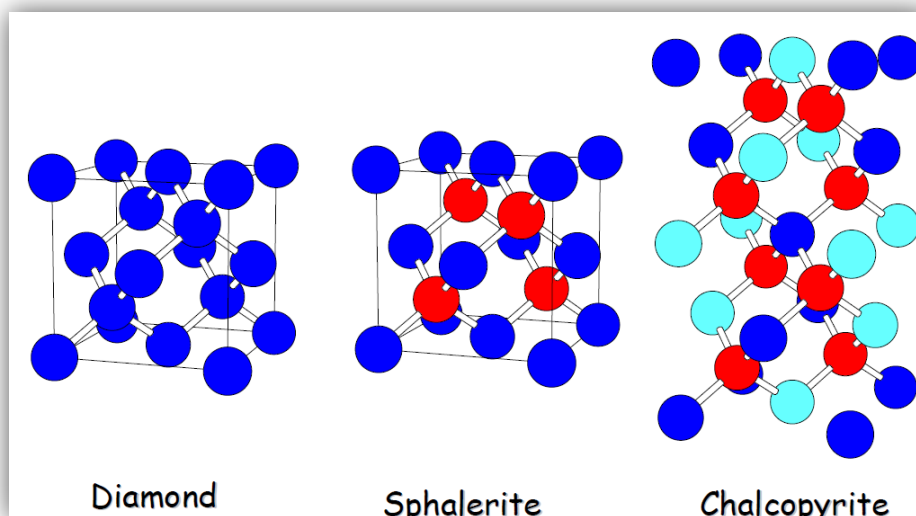
2.2.1 Κρυσταλλική δομή

Οι ημιαγωγοί, είναι συνήθως κρυσταλλικά υλικά, που υποδηλώνει ότι τα άτομά τους είναι περιοδικά διατεταγμένα στο χώρο. 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.

Πιν. 2. 1: 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

Το γεγονός ότι το πυρίτιο, για παράδειγμα, βρίσκεται στη στήλη IV, σημαίνει ότι έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην ζώνη σθένους του. Το πυρίτιο 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 ημιαγωγή της κατηγορίας I III VI, κρυσταλλώνονται αντιστοίχως σε δομή χαλκοπυρίτη, η οποία είναι υπερπλέγμα της δομής του σφαλερίτη (Εικ. 2. 3)[2. 7].

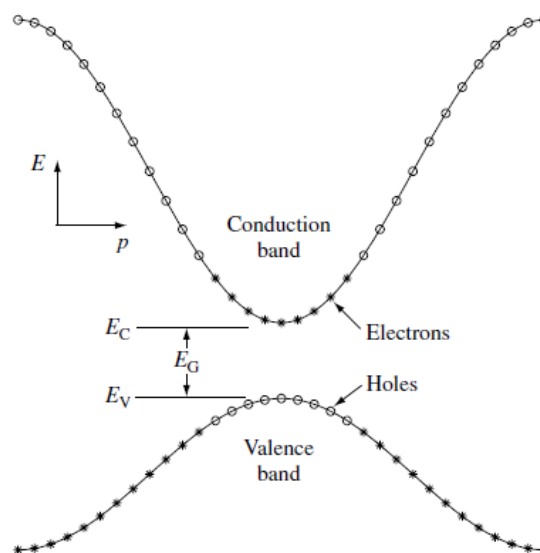


Εικ. 2. 3: Συνήθεις κρυσταλλικές δομές των ημιαγωγών.

2.2.2 Δομή ηλεκτρονιακών ζωνών

Στην Εικ. 2. 4 παρουσιάζεται μια απλοποιημένη αναπαράσταση της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών των ημιαγωγών. Στους ημιαγωγούς, κάποια θερμικώς 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 (o). 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].



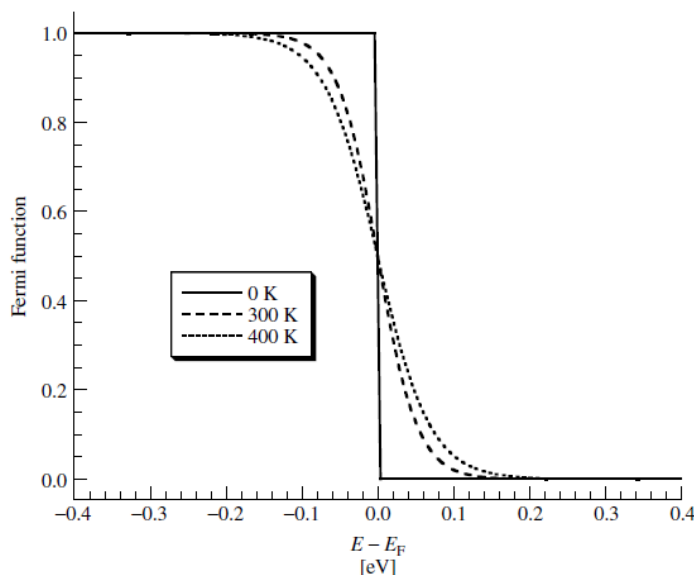
Εικ. 2. 4: Απλοποιημένη αναπαράσταση της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών ημιαγωγού άμεσου ενεργειακού χάσματος (E_g) σε $T > 0$ [2. 8].

2.2.3 Αμιγείς και προσμεμιγμένοι ημιαγωγοί

Όταν ένας ημιαγωγός είναι σε θερμική ισορροπία, η συνάρτηση Fermi καθορίζει την αναλογία των συμπληρωμένων ενεργειακών καταστάσεων, σε σχέση με τις διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις και δίδεται από τη σχέση

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/kT}} \quad (2.2)$$

όπου E_f είναι η ενέργεια Fermi, k η σταθερά Boltzmann's και T η θερμοκρασία σε Kelvin. Όπως φαίνεται στην Εικ. 2. 5 η συνάρτηση Fermi είναι εξαρτώμενη της θερμοκρασίας. Στο απόλυτο μηδέν η συνάρτηση κάνει ένα σκαλοπάτι, όπου οι ενεργειακές καταστάσεις κάτω από την E_f είναι συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια και πάνω από την E_f είναι άδειες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων θα έχει σαν αποτέλεσμα να μείνουν κενές κάποιες ενεργειακές καταστάσεις κάτω από την E_f και να συμπληρωθούν με τα διεγερμένα ηλεκτρόνια κάποιες πάνω από την E_f .

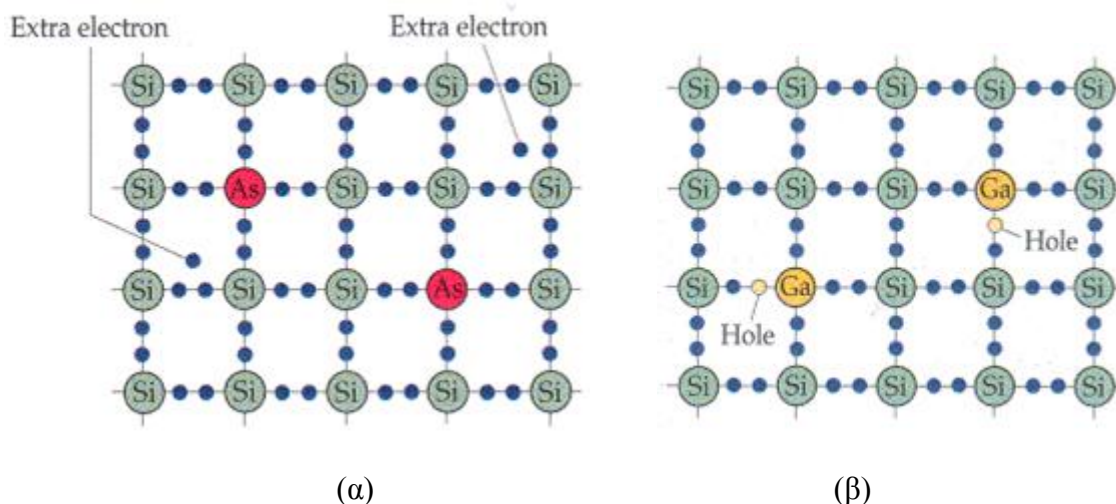


Εικ. 2. 5: Η συνάρτηση Fermi σε διάφορες θερμοκρασίες [2. 8].

Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό (μη προσμεμιγμένο), σε θερμική ισορροπία, ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας ισούται με τον αριθμό των οπών στη ζώνη σθένους και η E_f είναι πρακτικά στη μέση του ενεργειακού χάσματος. Η συγκέντρωση

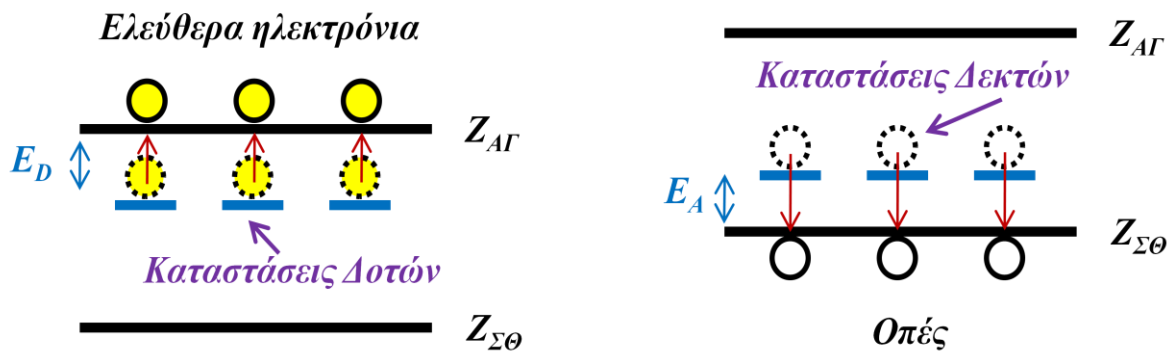
των ενδογενών φορτίων είναι πολύ μικρή, σε σύγκριση με τις πυκνότητες των ενεργειακών καταστάσεων και κατά συνέπεια οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται όπως οι μονωτές.

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων και των οπών στις αντίστοιχες ζώνες, και συνεπώς και η αγωγιμότητα των ημιαγωγών, μπορεί να ελεγχθεί μέσω της εισαγωγής ειδικών προσμείξεων, αποκαλούμενοι ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, όταν ο ημιαγωγός του πυριτίου προσμεμιχθεί με αρσενικό (Εικ. 2. βα), για κάθε άτομο αρσενικού που εισάγεται, προσδίδεται ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας. Από τον Πιν. 2. 1, μπορεί να διαπιστωθεί ότι το αρσενικό είναι στη στήλη V του περιοδικού πίνακα των στοιχείων και συνεπώς έχει πέντε ηλεκτρόνια σθένους. Τέσσερα εξ' αυτών χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό των τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών στο πλέγμα του πυριτίου και το πέμπτο είναι διαθέσιμο για την πλήρωση μιας κενής ενεργειακής κατάστασης, στη ζώνη αγωγιμότητας. Εάν το πυρίτιο προσμεμιχθεί με γάλλιο (Εικ. 2. ββ), (τρία ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους, καθώς είναι στη στήλη III), κάθε ατόμου γαλλίου δέχεται ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους, αφήνοντας πίσω του μία οπή.



Εικ. 2. 6: Σχηματική παράσταση των δύο τύπων προσμεμιγμένων ημιαγωγών α) n-τύπου Si με δότη αρσενικό, β) p-τύπου Si με δέκτη γάλλιο.

Όλες οι προσμείξεις εισάγουν τοπικές ενεργειακές καταστάσεις ανάμεσα στην $E_{AΓ}$ και $E_{Σθ}$, εντός του ενεργειακού χάσματος, όπως φαίνεται στην Εικ. 2. 7.



Εικ. 2. 7: Ενεργειακά επίπεδα δοτών και δεκτών σε προσμεμιγμένους ημιαγωγούς.

Αν η ενεργειακή κατάσταση E_D εισάγεται από άτομο δότη ηλεκτρονίου, είναι κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Επομένως, είναι εύκολο για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο, να αποκτήσει την απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται και να μεταβεί στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω του ένα θετικά ιονισμένο φορτίο. Συνεπώς η E_f βρίσκεται πλησιέστερα στη ζώνη αγωγιμότητας απ' ότι στη ζώνη σθένους. Ομοίως, αν η ενεργειακή κατάσταση E_A εισάγεται από άτομο αποδέκτη ηλεκτρονίου είναι κοντά στη ζώνη σθένους και εύκολα καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο (της ζώνης σθένους), εισάγοντας ένα αρνητικά φορτισμένο φορτίο, σε ενέργεια E_A , κοντά τη ζώνη σθένους. Συνεπώς η E_f βρίσκεται πλησιέστερα στη ζώνη σθένους απ' ότι στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ελεγχόμενη εισαγωγή του δότη και του αποδέκτη επιτρέπει τη δημιουργία του n-τύπου (ηλεκτρόνια έχουν την πρωταρχική πηγή ηλεκτρικής αγωγιμότητας) και p-τύπου (οπές αποτελούν την πρωταρχική πηγή ηλεκτρική αγωγιμότητα) ημιαγωγού, αντίστοιχα. Αυτή είναι η βάση για την κατασκευή όλων των ημιαγωγικών διατάξεων, συμπεριλαμβανομένων των ηλιακών κυψελών [2. 7].

Ωστόσο, όταν σε έναν ημιαγωγό εισάγεται μεγάλη συγκέντρωση προσμείξεων, αυτός διαταράσσεται σημαντικά και πρέπει να εξετάζονται οι επιπτώσεις που έχει αυτή, στην ενεργειακή του δομή. Συνήθως, το υψηλό ποσοστό πρόσμειξης 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. 9].

2.2.4 Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας

Η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών σε έναν ημιαγωγό, μέσω της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας είναι θεμελιώδης για την λειτουργία των ηλιακών κυψελών. Η διέγερση ενός ηλεκτρονίου απευθείας από την ζώνη σθένους (αφήνοντας πίσω μια οπή) στη ζώνη αγωγιμότητας, ονομάζεται θεμελιώδης απορρόφησης.

Στις ηλιακές κυψέλες, δεν είναι δυνατή η μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια του συνόλου της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνειά τους. Ένα μέρος από την ακτινοβολία αυτή ανακλάται πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον. Από την ακτινοβολία που διεισδύει στον ημιαγωγό, εκείνη η ποσότητα η οποία αποτελείται από φωτόνια, των οποίων η ενέργεια είναι μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, δεν μπορεί να απορροφηθεί. Για τα φωτόνια αυτά ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν διαφανές σώμα. Συνεπώς, η ακτινοβολία αυτή περνά το ημιαγωγίμο υλικό της κυψέλης και απορροφάται στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο, που βρίσκεται στο πίσω μέρος της κυψέλης (όπισθεν ωμική επαφή), με αποτέλεσμα να το θερμαίνει.

Από την ακτινοβολία που απορροφάται από τον ημιαγωγό, μόνο το μέρος των φωτονίων, των οποίων η ενέργεια ισούται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, είναι αξιοποιήσιμο. Το υπόλοιπο, μεταφέρεται με την μορφή κινητικής ενέργειας στο ηλεκτρόνιο, το οποίο ελευθερώθηκε από το δεσμό και τελικά μετατρέπεται σε θερμότητα. Όμως, η ανάπτυξη μεγάλης θερμοκρασίας στο εσωτερικό της ηλιακής κυψέλης οδηγεί σε μείωση της απόδοσης του συστήματος [2. 10].

Η ενέργεια ενός φωτονίου E συνδέεται με την συχνότητα της ακτινοβολίας ν (Hz) και με το μήκος κύματος λ (m) με τη σχέση (2.1). Αν το ενεργειακό διάκενο είναι σε μονάδες eV ($1eV = 1.6 \cdot 10^{-19}J$) και το μήκος κύματος σε nm τότε το μέγιστο αξιοποιήσιμο μήκος κύματος ακτινοβολίας, σε έναν ημιαγωγό ενεργειακού διακένου E_g , θα είναι:

$$\lambda_g = \frac{1242}{E_g} \quad (2.3)$$

Αν στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού διεισδύσει ακτινοβολία μονοχρωματικής δέσμης, με φωτόνια ενέργειας $h\nu$ και έντασης I , τότε η ροή των φωτονίων Φ θα είναι:

$$\Phi = \frac{I}{h\nu} = \frac{I\lambda}{hc} \quad (2.4)$$

Παρατηρούμε ότι για σταθερή ένταση I , η ροή Φ είναι αντιστρόφως ανάλογη με την ενέργεια των φωτονίων.

Η ευκολία με την οποία απορροφούνται τα φωτόνια, δίνεται από το ρυθμό της μεταβολής της Φ με την αύξηση της απόστασης που διανύει η ακτινοβολία. Ο ρυθμός αυτός έχει αρνητική τιμή, αφού η Φ μειώνεται με την αύξηση της απόστασης x που διανύει η ακτινοβολία και είναι ανάλογος με τη συγκεκριμένη τιμή της Φ στο βάθος x , δηλαδή την $\Phi(x)$. Θα ισχύει συνεπώς η σχέση:

$$\frac{d\Phi}{dx} = -\alpha\Phi(x) \quad (2.5)$$

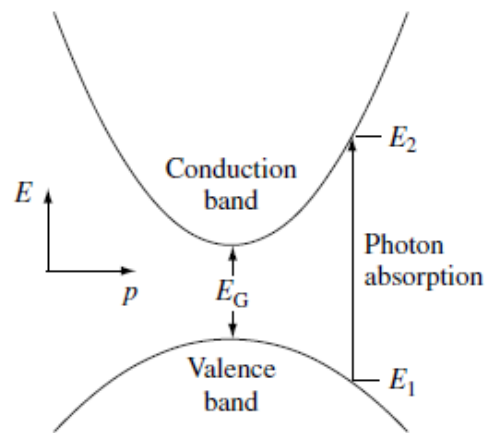
όπου α ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας, σε αντίστροφες μονάδες μήκους.

Η λύση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης για $x = 0$ και Φ_0 την αρχική τιμή της ροής των φωτονίων στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού είναι:

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp[-\alpha x] \quad (2.6)$$

και ονομάζεται νόμος του Beer- Lambert. Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός απορρόφησης των φορέων είναι μεγαλύτερος κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού και εξασθενεί εκθετικά με την απόσταση από αυτή.

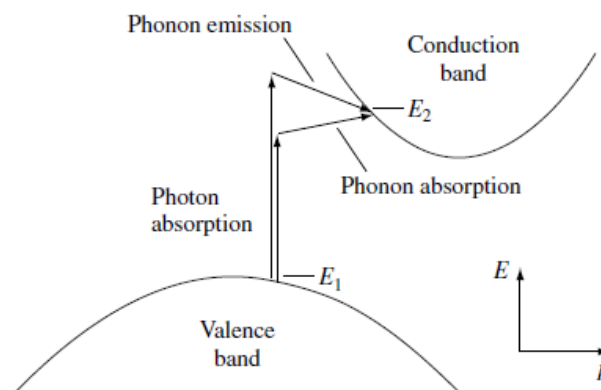
Σε ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού χάσματος, όπως το GaAs, GaInP, CdTe, και Cu(InGa)Se₂ η βασική διαδικασία απορρόφησης φωτονίων είναι μια άμεση διαδικασία και απεικονίζεται στην Εικ. 2. 8. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσα ακτινοβολίας με ενέργεια ($E = h \cdot \nu$) ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, απορροφάται από αυτόν, οδηγώντας στην άμεση διέγερση και μετάβαση του ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.



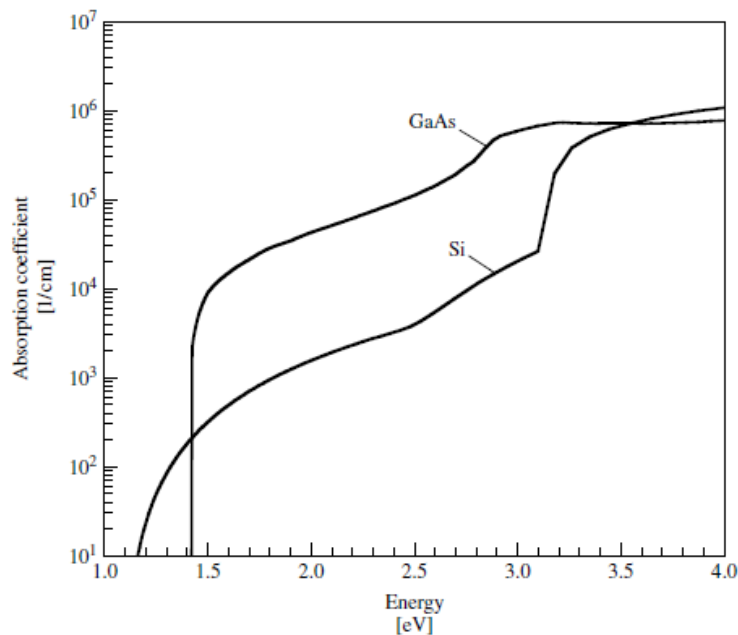
Εικ. 2. 8: Απορρόφηση φωτονίου, από ημιαγωγό άμεσου ενεργειακού χάσματος, με ενέργεια $h\nu = E_2 - E_1 > E_G$ [2. 8].

Στους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος, όπως το Si και το Ge, όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι κοντά στην E_G , τότε κατά την απορρόφηση των φωτονίων απαιτείται και απορρόφηση ή εκπομπή ταλαντώσεων πλέγματος, δηλαδή φωνονίων (Εικ. 2. 9).

Δεδομένου ότι, για την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με ένα ηλεκτρόνιο σθένους χρειάζεται και μια πλεγματική ταλάντωση, η πιθανότητα απορρόφησης φωτονίων δεν είναι τόσο υψηλή, όπως σε μια άμεση μετάβαση. Συνεπώς, η ηλιακή ακτινοβολία διεισδύει πιο βαθιά σε ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος, από ότι σε άμεσου χάσματος. Αυτό φαίνεται στην Εικ. 2. 10 για το Si (έμμεσος ημιαγωγός) και το GaAs (άμεσος ημιαγωγός).



Εικ. 2. 9: Απορρόφηση φωτονίου, από ημιαγωγό έμμεσου ενεργειακού χάσματος, με ενέργεια φωτονίου $h\nu < E_2 - E_1$ και ενέργεια φωτονίου $h\nu > E_2 - E_1$ [2. 8].



Εικ. 2. 10: Ο συντελεστής απορρόφησης σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου για το Si (έμμεσος ημιαγωγός) και το GaAs (άμεσος ημιαγωγός) στους 300 K. Τα ενεργειακά τους χάσματα είναι 1.12 και 1.4 eV αντίστοιχα [2. 8].

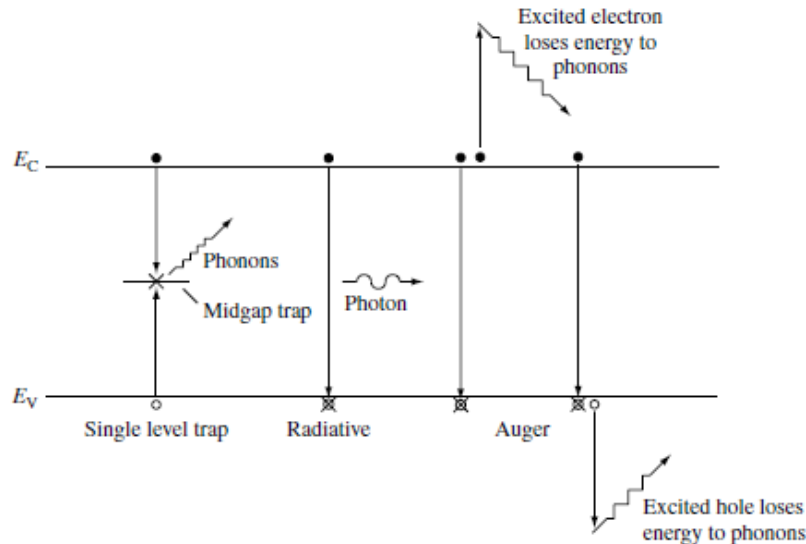
2.2.5 Επανασύνδεση φορέων μειονότητας

Όταν ένας ημιαγωγός βρίσκεται σε κατάσταση μη θερμικής ισορροπίας, (για παράδειγμα λόγω έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία), τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών τείνουν να μεταβούν σε ηλεκτρονιακές καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται επανασύνδεση. Κατά τη διαδικασία αυτή, ένα ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους εξουδετερώνοντας μια οπή.

Υπάρχουν αρκετοί μηχανισμοί επανασύνδεσης φορέων κατά τη λειτουργία των ηλιακών κυψελών. Σημαντικότεροι εξ' αυτών είναι η επανασύνδεση μέσω κέντρων επανασύνδεσης (defects), η άμεση επανασύνδεση με ακτινοβολήση (band-to-band) και η επανασύνδεση Auger. Οι τρεις αυτοί μηχανισμοί απεικονίζονται στην Εικ. 2. 11 [2. 8].

Στους στοιχειακούς ημιαγωγίμους κρυστάλλους, όπως για παράδειγμα το Si και το Ge, τα ηλεκτρόνια και οι οπές επανασυνδέονται μέσω κέντρων επανασύνδεσης. Τα κέντρα αυτά μπορεί να είναι είτε προσμείξεις δοτών-αποδεκτών, είτε κρυσταλλικές ατέλειες, οι οποίες αποτελούν εντοπισμένες ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Το ηλεκτρόνιο “δεσμεύεται” από το κέντρο επανασύνδεσης και από

ελεύθερο, γίνεται εντοπισμένο σε αυτή τη θέση, μέχρις ότου μια οπή πλησιάσει και επανασυνδεθεί μαζί του. Κατά την επανασύνδεση, η ενέργεια του ηλεκτρονίου χάνεται συνήθως μετατρέπόμενη σε ταλαντώσεις πλέγματος δηλαδή φωνόνια [2. 11].



Εικ. 2. 11: Μηχανισμοί επανασύνδεσης φορέων σε ημιαγωγούς [2. 8].

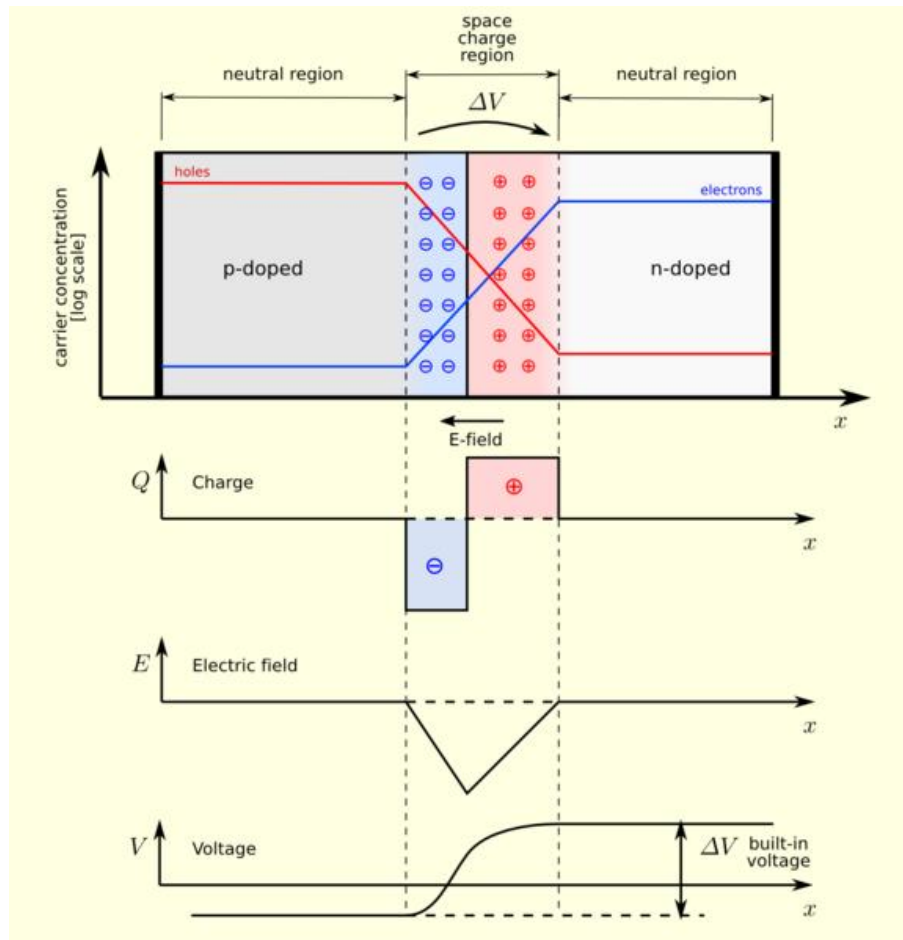
Κατά την άμεση επανασύνδεση με ακτινοβόληση (band-to-band), πραγματοποιείται μετάβαση του ηλεκτρονίου, από τη ζώνη αγωγιμότητας (όπου είναι ελεύθερο) στην ζώνη σθένους (όπου συμμετέχει σε έναν δεσμό). Είναι η αντίστροφη διαδικασία της οπτικής απορρόφησης, που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Κατά την μετάβαση η επιπλέον ενέργεια του ηλεκτρονίου, μετατρέπεται σε ενέργεια φωτονίου ($h\nu = E_g$). Αυτού του τύπου η επανασύνδεση, για παράδειγμα, επιφέρει την εκπομπή φωτός από τις διόδους εκπομπής φωτός (LED) [2. 12].

Η επανασύνδεση Auger είναι παρόμοια με την επανασύνδεση ακτινοβόλησης με τη διαφορά ότι η ενέργεια της μετάβασης δίδεται σε άλλο φορέα είτε της ζώνης αγωγιμότητας είτε της ζώνης σθένους, όπως φαίνεται στην Εικ. 2. 11. Αυτός ο φορέας (ηλεκτρόνιο ή οπή) στη συνέχεια χαλαρώνει θερμικά απελευθερώνοντας την πλεονάζουσα ενέργεια του υπό μορφή φωτονίων. Η επανασύνδεση Auger είναι η αντίστροφη διαδικασία του ιονισμού με κρούση, όπου ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται με ένα άτομο του πλέγματος και σπάει τον δεσμό του, δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής [2. 12].

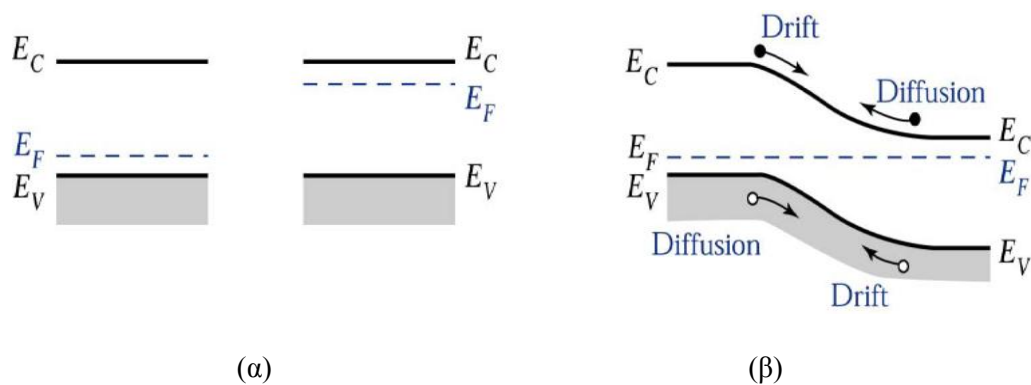
2.3 Ετεροεπαφή p-n

Όταν ένας n-τύπου ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με έναν p-τύπου ημιαγωγό, δημιουργείται μια ετεροεπαφή p-n. Δεδομένου ότι στους δυο τύπους ημιαγωγών, υπάρχει διαφορετική συγκέντρωση φορέων, οπών και ηλεκτρονίων, οπές από τον p-τύπο διαχέονται στον n-τύπο και αντίστροφα. Οι οπές που διαχέονται στην n-περιοχή επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην ένωση, και τα ηλεκτρόνια που διαχέονται στην p-περιοχή επανασυνδέονται με τις οπές της p-περιοχής που βρίσκονται κοντά στην ένωση. Επομένως, η περιοχή της επαφής είναι απογυμνωμένη από ελεύθερους φορείς σε σχέση με τις περιοχές n και p που βρίσκονται μακριά από την ένωση. Τα ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν την n-περιοχή κοντά στην ένωση, δημιουργούν μια περιοχή με θετικά φορτισμένα ιόντα δοτών, απογυμνωμένα από ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα, οι οπές που εγκαταλείπουν την p-περιοχή κοντά στην ένωση, δημιουργούν μια περιοχή με αρνητικά φορτισμένα ιόντα δεκτών. Υπάρχει δηλαδή γύρω από την περιοχή της ένωσης, μια περιοχή φορτίου χώρου, η οποία καλείται και περιοχή απογύμνωσης (space-charge region ή depletion region). Στην Εικ. 2. 12 αναπαρίσταται μια απλή μονοδιάστατη ετεροεπαφή p-n που περιγράφει και τον πυρήνα μιας ηλιακής κυψέλης.

Είναι φανερό ότι υπάρχει ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο κατευθύνεται από τα θετικά προς τα αρνητικά ιόντα και το οποίο προκαλεί ολίσθηση των οπών προς την p-περιοχή και των ηλεκτρονίων προς την n-περιοχή. Το πεδίο δηλαδή ωθεί τις οπές προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή από την οποία διαχέονται (Εικ. 2. 13). Παρόμοια κατάσταση ισχύει και για τα ηλεκτρόνια, δεδομένου ότι η ολίσθηση που προκαλείται λόγω του πεδίου, έχει φορά αντίθετη της διάχυσης. Τα ηλεκτρόνια τείνουν να ολισθήσουν λόγω του πεδίου, από την περιοχή n στην περιοχή p. Καθώς όλο και περισσότερες οπές και ηλεκτρόνια διαχέονται, το πεδίο γύρω από το σημείο επαφής ολοένα και αυξάνεται. Η κατάσταση αυτή συνεχίζεται έως ότου επιτευχθεί κατάσταση “ισορροπίας”. Στην κατάσταση ισορροπίας, εξισορροπείται η ροή των ηλεκτρονίων και των οπών λόγω διάχυσης, από την ροή λόγω ολίσθησης, που οφείλεται στο εσωτερικό πεδίο. Σημειώνεται ότι προκειμένου να ισχύει ηλεκτρική ουδετερότητα, θα πρέπει το φορτίο που βρίσκεται στην μια πλευρά, να ισούται με το φορτίο που βρίσκεται στην άλλη πλευρά.



Εικ. 2. 12: Ετεροεπαφή p-n σε θερμική ισορροπία. Οι γκρι περιοχές είναι ουδέτερα φορτισμένες, οι μπλε αρνητικά φορτισμένες και οι κόκκινες θετικά.



Εικ. 2. 13: α) Διαγράμματα ενεργειακών χασμάτων ημιαγωγού τύπου p και ημιαγωγού τύπου n πριν την επαφή, β) Διάγραμμα ενεργειακού χάσματος μιας ετεροεπαφής p-n.

Στην Εικ. 2. 12 έγινε η τυχαία παραδοχή ότι η συγκέντρωση των δοτών είναι μικρότερη από την συγκέντρωση των αποδεκτών. Αυτό συνεπάγεται ότι η περιοχή απογύμνωσης εκτείνεται περισσότερο στην n-περιοχή, με την ασθενέστερη πρόσμειξη,

απ' ότι στην p-περιοχή, η οποία είναι εντονότερα προσμεμιγμένη εκ των δυο [2. 8], [2. 11].

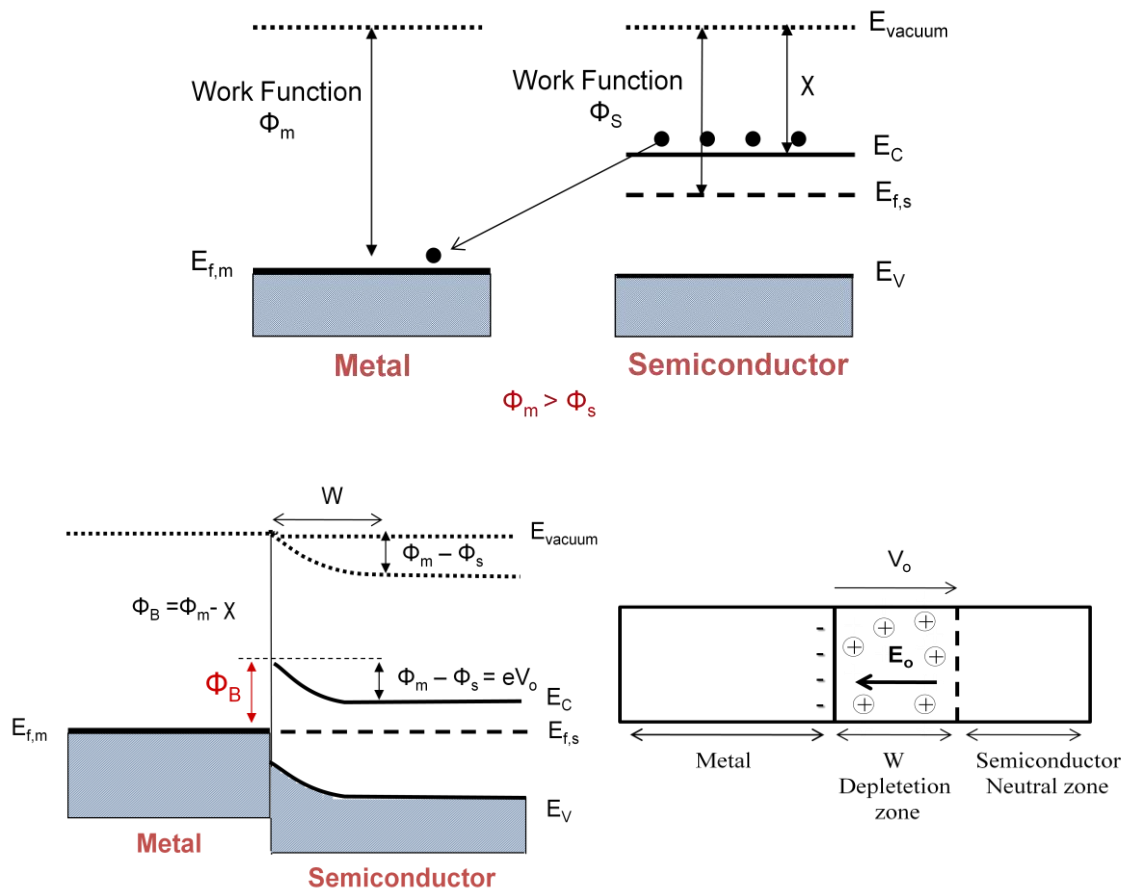
2.4 Ετεροεπαφή μετάλλου – ημιαγωγού

Όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο 2.2.3 η ενέργεια Fermi (E_f) είναι μια ιδιότητα του υλικού, η οποία σχετίζεται με τη συγκέντρωση των φορέων φορτίου που συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτού. Καθορίζει επίσης και την ενέργεια που απαιτείται για να “εξέλθει” ένα ηλεκτρόνιο από ένα μέταλλο ή έναν ημιαγωγό. Η διαφορά στην ενέργεια ανάμεσα στο επίπεδο του κενού (E_0) (όπου το ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο) και την ενέργεια Fermi, ονομάζεται έργο εξόδου ενός μετάλλου (Φ_m). Το έργο εξόδου ενός ημιαγωγού (Φ_s) συμβολίζει τη διαφορά της ενέργειας μεταξύ του κενού και της ενέργειας Fermi στο ενεργειακό χάσμα. Το έργο εξόδου των ημιαγωγών εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα των προσμείξεων σε αυτό.

Όταν ένα μέταλλο έρθει σε επαφή με έναν ημιαγωγό, μπορούν να δημιουργηθούν δυο είδη επαφών:

- Schottky επαφή, η οποία επιτρέπει στους φορείς φορτίου να κινηθούν προς μια μόνο κατεύθυνση (από τον ημιαγωγό στο μέταλλο).
- Ωμική επαφή, η οποία επιτρέπει στους φορείς φορτίου να κινούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις, δηλαδή από τον ημιαγωγό στο μέταλλο και αντίστροφα.

Έστω ένας ημιαγωγός n-τύπου με έργο εξόδου Φ_s που έρχεται σε επαφή με ένα μέταλλο με έργο εξόδου Φ_m . Εάν υποθέσουμε ότι το $\Phi_m > \Phi_s$, όταν τα δύο στερεά έρθουν σε επαφή, τα πιο ενεργητικά ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα να μεταβούν από την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού στο μέταλλο. Τα ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν τον ημιαγωγό, δημιουργούν μια ζώνη απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια (ζώνη απογύμνωσης), στην οποία παραμένουν εκτεθειμένοι οι θετικοί δότες (θετικό φορτίο χώρου). Δημιουργείται επομένως ανάμεσα στο μέταλλο και στον ημιαγωγό ένα δυναμικό ένωσης, το οποίο ονομάζεται εσωτερικό δυναμικό (V_0). Παράλληλα δημιουργείται και ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (E_0), με κατεύθυνση από τα θετικά φορτία του ημιαγωγού προς τα αρνητικά φορτία της μεταλλικής επιφάνειας (Εικ. 2. 14).



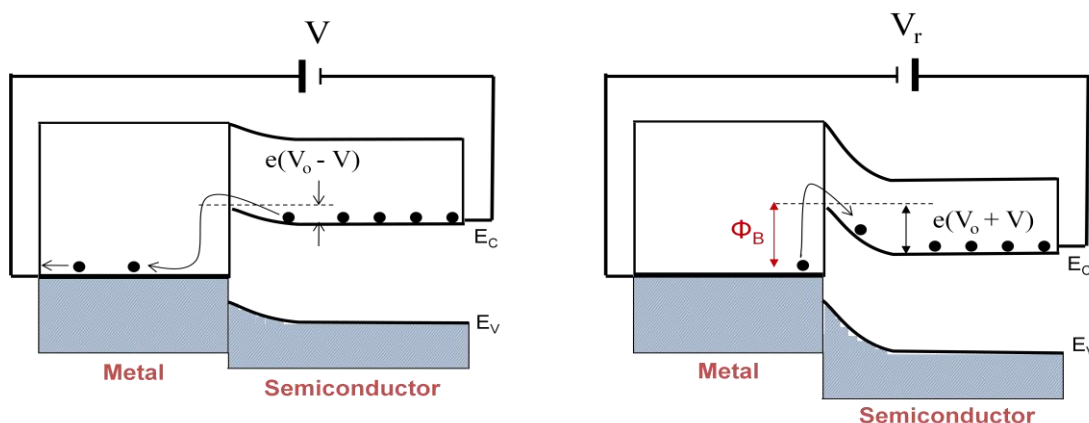
Εικ. 2. 14: Η δημιουργία μιας επαφής Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και σε έναν ημιαγωγός τύπου n, όπου $\Phi_m > \Phi_s$.

Τη στιγμή που το δυναμικό αυτό αποκτήσει τέτοια τιμή, ώστε να αποτρέπει κάθε επιπλέον συσσώρευση ηλεκτρονίων στη μεταλλική επιφάνεια, επιτυγχάνεται ισορροπία [2. 11], [2. 13].

Σε συνθήκες ισορροπίας, θα πρέπει το επίπεδο Fermi να είναι ομοεπίπεδο και στα δυο στερεά (μέταλλο και ημιαγωγό). Δηλαδή θα πρέπει η E_{fs} (ενέργεια Fermi του ημιαγωγού) να ευθυγραμμίζεται με την E_{fm} (ενέργεια Fermi του μετάλλου) προκαλώντας αναπόφευκτα κάμψη των ζωνών κοντά στην επαφή. Η κάμψη αυτή είναι τέτοια ώστε το επίπεδο του κενού να είναι συνεχές και να μεταβάλλεται κατά $\Phi_m - \Phi_s$, κατά την μετάβαση από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Αντίθετα, το φράγμα της δυναμικής ενέργειας ΔE που συναντούν τα ηλεκτρόνια κατά την μετάβασή τους από το μέταλλο στον ημιαγωγό ονομάζεται φράγμα Schottky (Φ_B) και δίδεται από τον τύπο:

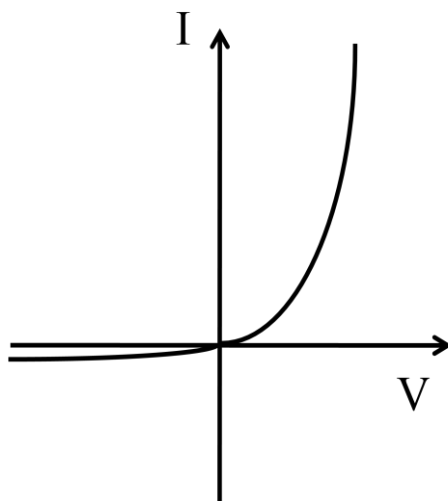
$$\Phi_B = \Phi_m - \chi = eV_0 + (E_C - E_{fn}) \tag{2.7}$$

Όπως απεικονίζεται σχηματικά στην Εικ. 2. 15α υπό συνθήκες ορθής πόλωσης η εφαρμοζόμενη τάση έχει αντίθετη φορά από το εσωτερικό δυναμικό V_0 . Επομένως το εσωτερικό δυναμικό V_0 μειώνεται και γίνεται $V_0 - V$ και τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν εύκολα να περάσουν το μικρό φράγμα του δυναμικού και να μεταβούν στο μέταλλο.



α) Ορθή πόλωση της επαφής Schottky. Τα ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το μικρό φράγμα και να εισέλθουν στο μέταλλο.

β) Ανάστροφη πόλωση της επαφής Schottky. Τα ηλεκτρόνια του μετάλλου δεν μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το φράγμα και να εισέλθουν στον ημιαγωγό.

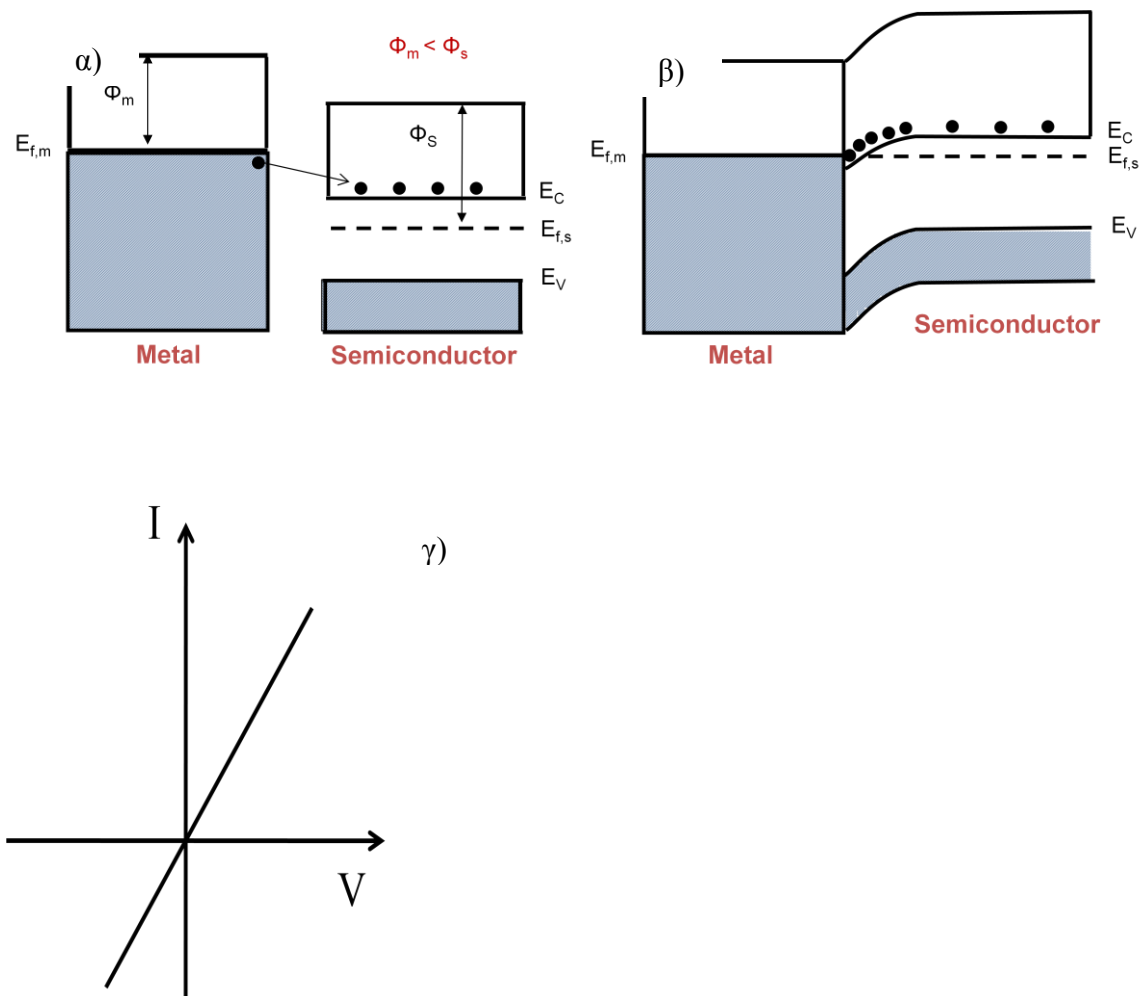


γ) Χαρακτηριστική I-V μιας επαφής Schottky

Εικ. 2. 15: Η επαφή Schottky

Υπό συνθήκες όμως ανάστροφης πόλωσης (Εικ. 2. 15β) το εσωτερικό δυναμικό V_0 αυξάνεται και γίνεται $V_0 + V$ και τα ηλεκτρόνια του μετάλλου δεν μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το φράγμα του δυναμικού και να εισέλθουν στον ημιαγωγό. Στην Εικ. 2. 15γ απεικονίζεται η χαρακτηριστική I-V μιας επαφής Schottky, που παρουσιάζει τις ιδιότητες της διόδου.

Μια ωμική επαφή είναι μια ένωση μετάλλου - ημιαγωγού η οποία δεν μειώνει ουσιαστικά την ροή του ρεύματος κατά την ανάστροφη πόλωση. Στην Εικ. 2. 16 απεικονίζεται η δημιουργία μιας ωμικής επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου n. Το έργο εξόδου του μετάλλου Φ_m είναι μικρότερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού Φ_s . Σε αντίθεση με την επαφή Schottky, υπάρχουν περισσότερα ενεργητικά ηλεκτρόνια στο μέταλλο, παρά στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην E_{fm} θα μεταβούν στον ημιαγωγό αναζητώντας χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Όπως φαίνεται στην Εικ. 2. 16, καταλαμβάνουν θέσεις γύρω στο επίπεδο E_C . Στην περιοχή της ένωσης, γίνεται συσσώρευση ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Όταν τα ήδη συσσωρευμένα ηλεκτρόνια εμποδίσουν την περαιτέρω συσσώρευση ηλεκτρονίων, τότε αποκαθίσταται η ισορροπία του συστήματος και το επίπεδο Fermi είναι ομοεπίπεδο σε όλη τη διάταξη. Η περιοχή του ημιαγωγού που βρίσκεται κοντά στην επαφή και στην οποία υπάρχει περίσσια ηλεκτρονίων ονομάζεται περιοχή συσσώρευσης. Από την επαφή που είναι σχεδιασμένη στην Εικ. 2. 16 διαπιστώνεται ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας που βρίσκονται στις δύο πλευρές της επαφής έχουν περίπου την ίδια ενέργεια. Συνεπώς, υπό την επίδραση ενός πεδίου, διασχίζουν την επαφή είτε προς το μέταλλο είτε προς τον ημιαγωγό, χωρίς να είναι αναγκασμένα να υπερπηδήσουν κάποιο φράγμα δυναμικού [2. 13].



Εικ. 2. 16: α) Το μέταλλο και ο ημιαγωγός τύπου n πριν την επαφή. β) Επαφή ενός μετάλλου με ημιαγωγό μεγαλύτερου έργου εξόδου και δημιουργία ωμικής επαφής. γ) Χαρακτηριστική I-V καμπύλη μιας ωμικής επαφής.

Σημειώνεται ότι ωμική και Schottky επαφή μπορεί να δημιουργηθεί και από την ένωση p-τύπου ημιαγωγού με μέταλλο. Η ένωση αυτή θα έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία επαφής Schottky όταν $\Phi_m < \Phi_s$ και ωμικής επαφής όταν $\Phi_m > \Phi_s$.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίδονται οι τιμές των έργων εξόδου για κάποια συνήθη μέταλλα.

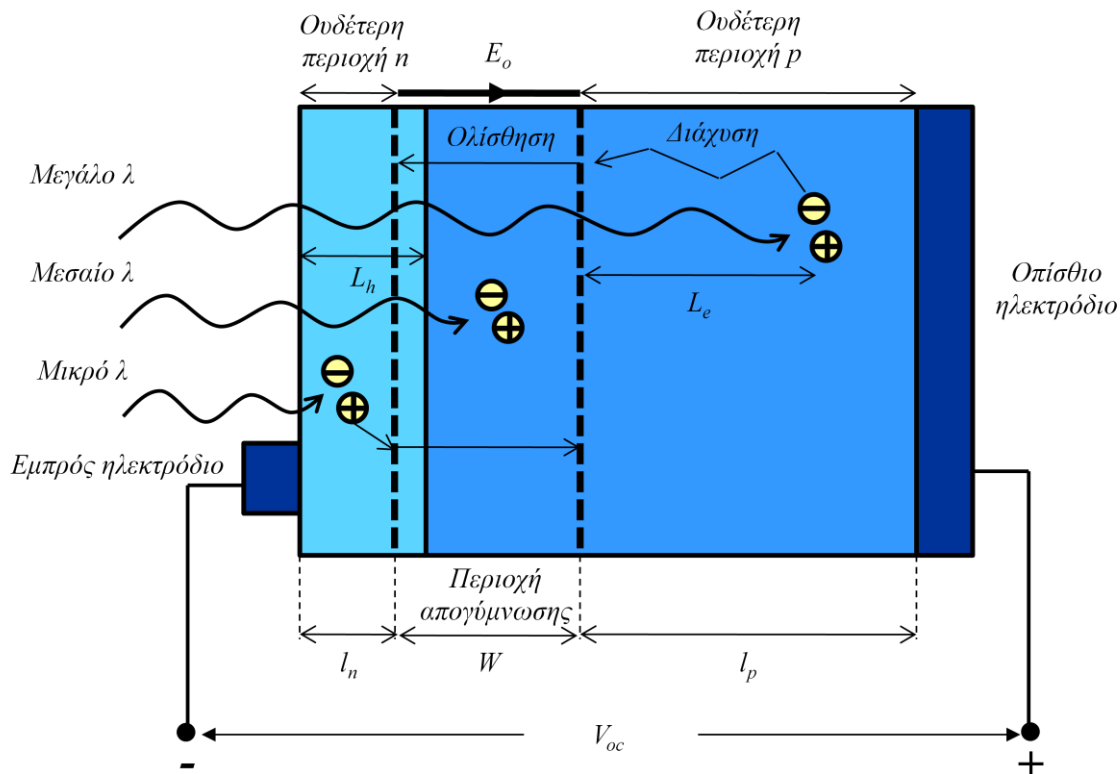
Πιν. 2. 2: Έργο εξόδου για συνήθη μέταλλα [2. 14]

Στοιχείο	Έργο Εξόδου (eV)
Ag	4.52-4.74
Al	4.06-4.26
Au	5.1-5.47
Co	5.0

Cr	4.5
Cu	4.53-5.1
Fe	4.67-4.81
In	4.09
Mg	3.66
Mn	4.1
Mo	4.36-4.95
Ni	5.04-5.35
Pb	5.22-5.6
Pt	5.12-5.93
Sb	4.55-4.7
Sn	4.42
Ti	4.33
W	4.32-5.22
Zn	3.63-4.9

2.5 Αρχή λειτουργίας ηλιακής κυψέλης

Στην Εικ. 2. 17 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 αντανακλαστική επικάλυψη για να μειώνει την ανάκλαση της ακτινοβολίας.



Εικ. 2. 17: Η αρχή λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης.

Δεδομένου ότι η περιοχή n είναι πολύ λεπτή, τα περισσότερα φωτόνια απορροφώνται εντός της περιοχής απογύμνωσης (W) και της ουδέτερης p - περιοχής (l_p), δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων οπών (ZHO). Τα ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών που δημιουργούνται στην περιοχή απογύμνωσης διαχωρίζονται αμέσως, λόγω της επίδρασης του εσωτερικού πεδίου E_o . Το ηλεκτρόνιο ολισθαίνει και φτάνει στην ουδέτερη η-περιοχή καθιστώντας την αρνητική, κατά ένα ποσό φορτίου-e, ενώ η οπή ολισθαίνει και φτάνει στην ουδέτερη p-περιοχή καθιστώντας τη θετικά φορτισμένη. Έτσι, δημιουργείται μία τάση ανοικτού κυκλώματος ανάμεσα στους ακροδέκτες της διάταξης, και η p-περιοχή είναι θετικά φορτισμένη σε σχέση με την η-περιοχή. Αν συνδεθεί και ένα εξωτερικό φορτίο, τότε τα επιπλέον ηλεκτρόνια που έχουν καταφθάσει στην n-περιοχή μπορούν, καταναλώνοντας έργο, να μετακινηθούν δια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και να φτάσουν στην p-περιοχή, όπου επανασυνδέονται με τις επιπλέον οπές που βρίσκονται εκεί [2. 11].

Τα ZHO δημιουργούμενα λόγω της φωτοδιέγερσης που προκαλείται από φωτόνια μεγάλου μήκους κύματος, απορροφώνται στην ουδέτερη p-περιοχή και διαχέονται αφού δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο. Αν ο χρόνος επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων είναι τ_e ,

τότε το ηλεκτρόνιο διαχέεται σε μία μέση απόσταση $L_e = \sqrt{D_e \tau_e}$, όπου D_e είναι ο συντελεστής διάχυσης στην p-περιοχή. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε απόσταση L_e από την περιοχή απογύμνωσης, 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, τα οποία 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. 18, τότε τα επιπλέον ηλεκτρόνια της n-περιοχής μπορούν να ρεύσουν 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:

$$I_L = e \cdot g \cdot (L_e + L_h) \quad (2.8)$$

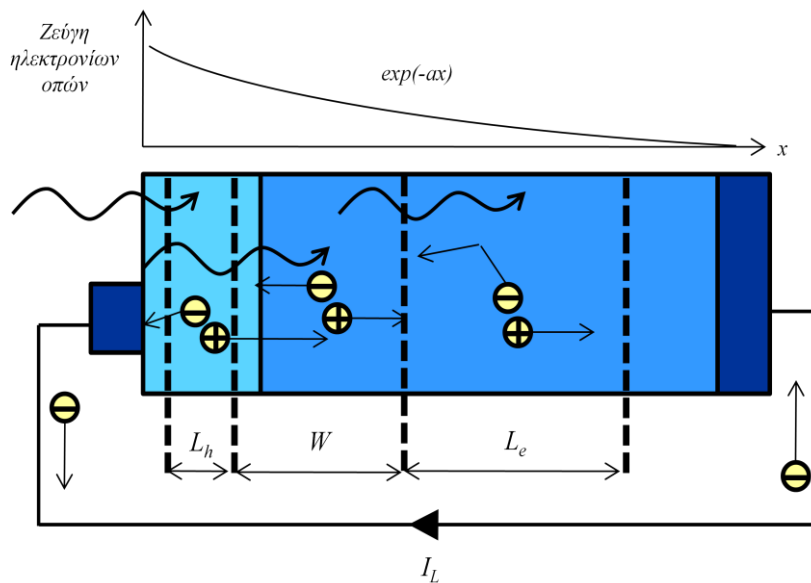
όπου:

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

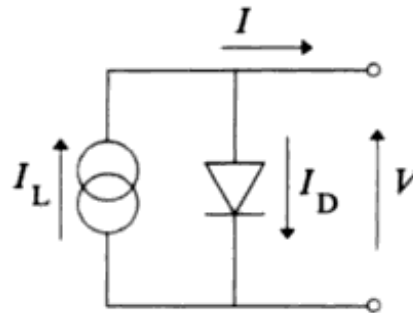


Εικ. 2. 18: Οι φορείς που φωτοδιεγείρονται εντός της περιοχής μήκους $L_h + W + L_e$ δημιουργούν το φωτόρευμα I_L . Απεικονίζεται επίσης η διακύμανση της συγκέντρωσης των φωτοδιεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων οπών με την απόσταση, a είναι ο συντελεστής απορρόφησης στο εκάστοτε μήκος κύματος

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. 11].

2.5.1 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ηλιακής κυψέλης – Ισοδύναμο κύκλωμα

Η λειτουργία μιας ηλιακής κυψέλης μπορεί να προσομοιωθεί με το ισοδύναμο κύκλωμα της Εικ. 2. 19. Κύριο στοιχείο του κυκλώματος αυτού είναι η ιδανική πηγή τάσης, η οποία ελέγχεται από μία δίοδο και απεικονίζει την λειτουργία της ηλιακής κυψέλης.



Εικ. 2. 19: 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.

$$I = I_L - I_D(V) \quad (2.9)$$

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. 15].

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

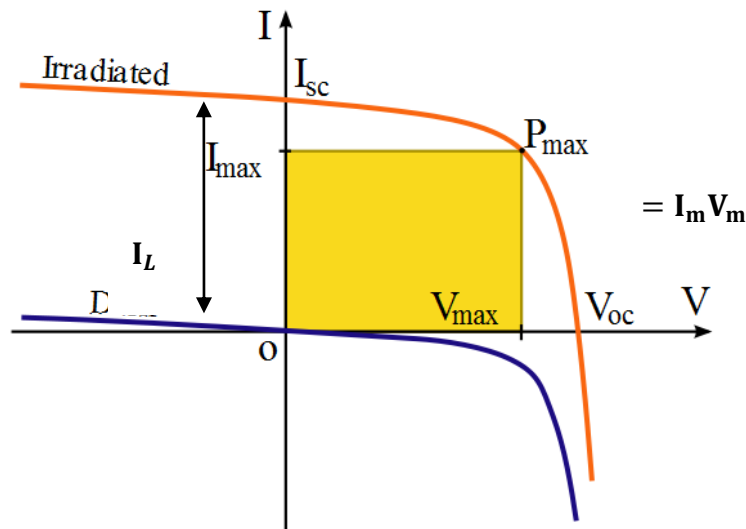
$$I_D = I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (2.10)$$

όπου, I_o είναι το ανάστροφο ρεύμα κορεσμού και η είναι ο συντελεστής ποιότητας που κυμαίνεται από 1 μέχρι 2.

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

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (2.11)$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει την χαρακτηριστική καμπύλη I-V μιας ηλιακής κυψέλης (Εικ. 2. 20).



Εικ. 2. 20: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V μιας ηλιακής κυψέλης.

Υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (δεν συνδέεται φορτίο στα άκρα του κυκλώματος), το συνολικό ρεύμα που τη 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 η ηλιακή κυψέλη 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. 20). 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). Λόγο της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων οπών η τάση λειτουργίας μιας ηλιακής κυψέλης είναι σημαντικά μικρότερη. Η μέγιστη δυνατή τιμή του ρεύματος είναι το φωτόρευμα [2. 15].

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

$$P_m = I_m V_m \quad (2.12)$$

Η μέγιστη ισχύς ισούται με το εμβαδόν του σκιαγραφημένου ορθογωνίου (Εικ. 2. 20) 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 της ηλιακής κυψέλης, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor) και αποτελεί την εικόνα της απόδοσης της κυψέλης. Άρα:

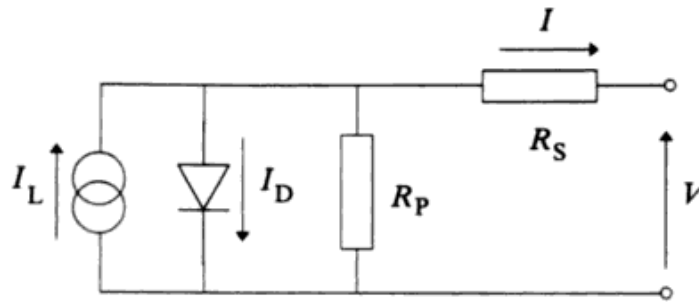
$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2.13)$$

Οι πιο βασικοί παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης είναι ο συντελεστής πλήρωσης (FF), το ρεύμα βραχυκυκλώσεως (I_{sc}) και η τάση ανοιχτοκυκλώσεως (V_{oc}). Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν την απόδοση των ηλιακών κυψελών, 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:

$$n = \frac{I_m \cdot V_m}{P_L} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_L} \quad (2.14)$$

όπου P_L : (η ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια της κυψέλης) x (εμβαδόν της επιφάνειας της κυψέλης) [2. 15].

Κατά τη λειτουργία της ηλιακής κυψέλης σε πραγματικές συνθήκες υπάρχουν και κάποιες άλλες εξωτερικές επιδράσεις, που δεν περιγράφονται στην εξίσωση (2.11) και που επηρεάζουν όμως σημαντικά την λειτουργία της. Συνεπώς το απλοποιημένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα της ηλιακής κυψέλης που παρατέθηκε ανωτέρω, μπορεί να αναπροσαρμοστεί στο κύκλωμα που φαίνεται στην Εικ. 2. 21.



Εικ. 2. 21: 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. 1].

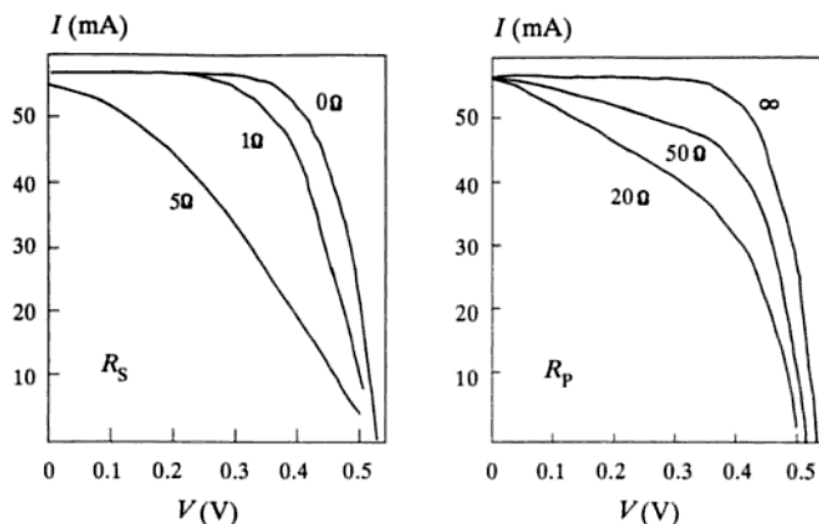
Συνεπώς, αν η τάση στα άκρα του κυκλώματος είναι V και το ρεύμα που το διαρρέει είναι I , ισχύει η σχέση:

$$I = I_L - I_D - I_p \quad (2.15)$$

άρα το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την ηλιακή κυψέλη είναι:

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{e(V + IR_s)}{\eta kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (2.16)$$

Η επίδραση της R_s και της R_p στην συμπεριφορά της ηλιακής κυψέλης φαίνεται στην Εικ. 2. 22. 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 ανοιχτοκύκλωσης (V_{OC}). Αντίστοιχα η μείωση της παράλληλης αντίστασης R_p μειώνει την τάση ανοιχτοκυκλώσεως (V_{OC}) και τον συντελεστή πλήρωσης (FF) [2. 14]. Συνεπώς, μια αποδοτική ηλιακή κυψέλη θα πρέπει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη R_s και όσο το δυνατόν μεγαλύτερη R_p [2. 1].

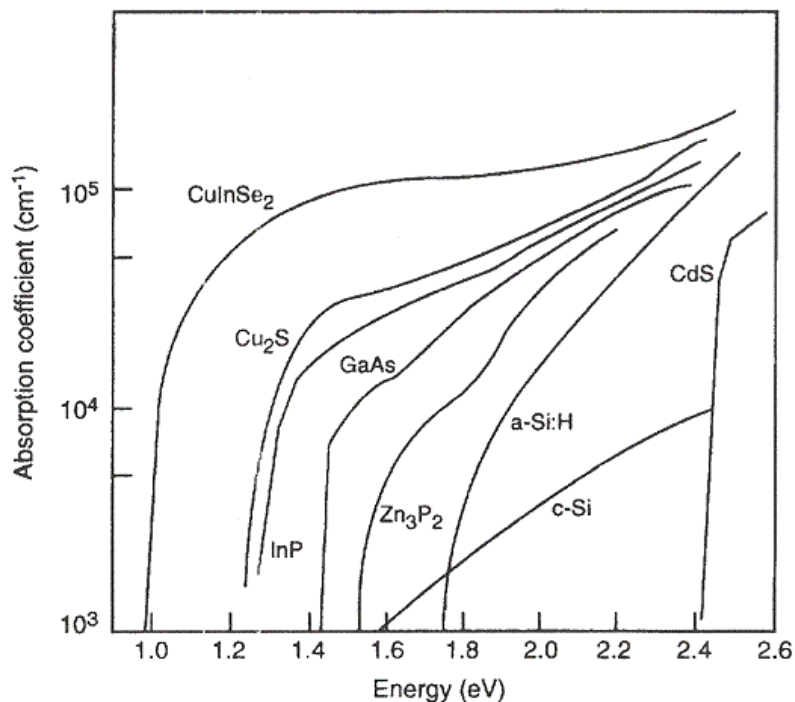


Εικ. 2. 22: Η επίδραση της εν σειρά (R_s) και της παράλληλης αντίστασης (R_p) στην χαρακτηριστική καμπύλη I-V της ηλιακής κυψέλης.

2.6 Ηλιακές κυψέλες ημιαγωγίων διατάξεων

Το επικρατέστερο ημιαγωγίμο υλικό που χρησιμοποιείται στις τρέχουσα φωτοβολταϊκή αγορά, είναι αναμφίβολα το πυρίτιο. Από φυσικής άποψης το πυρίτιο 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 1,1eV και χαμηλό συντελεστή απορρόφησης (Εικ. 2. 23). Για παράδειγμα, για να μπορέσει να απορροφηθεί το 90% της ηλιακής ακτινοβολίας απαιτείται 100μm πάχους πυρίτιο, ενώ για το GaAs που είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος αρκεί μόνο 1μm [2. 16]. Μια αναπόφευκτη συνέπεια ενός τόσο μεγάλου πάχους, είναι ότι το πυρίτιο που θα χρησιμοποιηθεί στις ηλιακές κυψέλες 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 αυστηρές αυτές απαιτήσεις υλικού αυξάνουν αρκετά το κόστος της παραγωγικής διαδικασίας.

Παρ' όλα αυτά, το πυρίτιο κυριαρχεί στην φωτοβολταϊκή αγορά διότι είναι μια καθιερωμένη τεχνολογία εδώ και 3-4 δεκαετίες αποτελώντας το κύριο υλικό των ημιαγωγίων διατάξεων της ηλεκτρονικής. Ωστόσο, οι ηλιακές κυψέλες πυριτίου έχουν λειτουργήσει με απολύτως ικανοποιητική αξιοπιστία σε ακραίες διαστημικές και επίγειες συνθήκες, έχουν αρκετά υψηλές αποδόσεις και σταθερή δομή [2. 17].

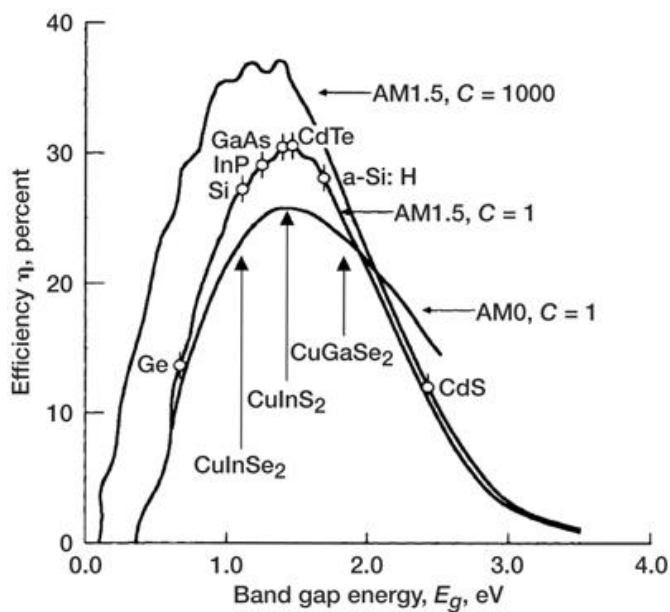


Εικ. 2. 23: Συντελεστής απορρόφησης ημιαγωγικών υλικών που χρησιμοποιούνται στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία, σε συνάρτηση με το ενεργειακό τους χάσμα.

Λόγω των περιορισμών αυτών του κρυσταλλικού πυριτίου, συνεχώς γίνεται έρευνα για την εισαγωγή νέων υλικών ως απορροφητές στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία.

Οι απαιτήσεις που θα πρέπει να πληροί ένα τέτοιο υλικό είναι:

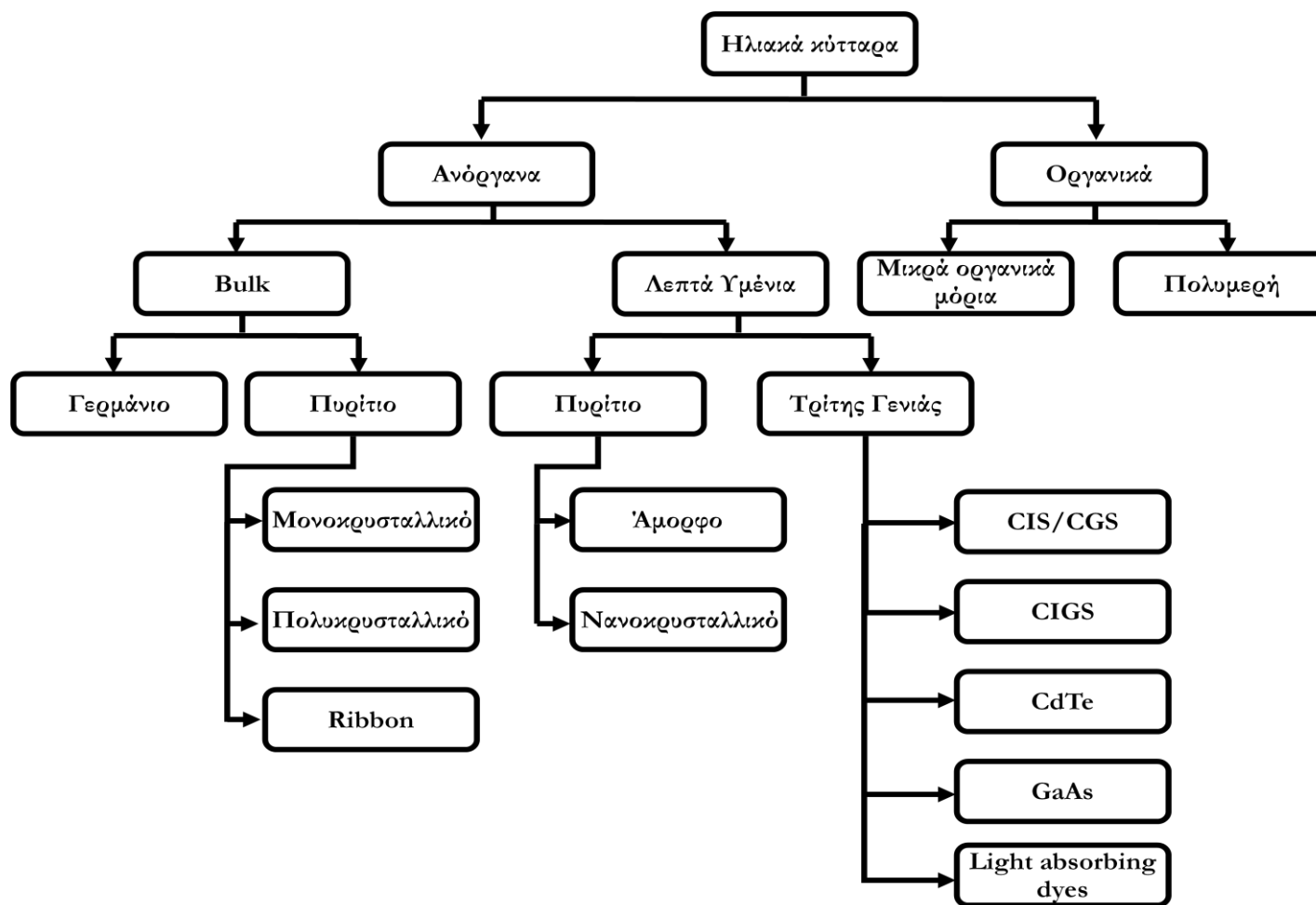
- Άμεσο ενεργειακό χάσμα από 1.1 έως 1.7 eV
- Υψηλός συντελεστής απορρόφησης
- Υψηλός συντελεστή απόδοσης (Εικ. 2. 24)
- Σταθερότητα (π.χ. χημική, θερμική)
- Εύκολη και οικονομική παραγωγική διαδικασία



Εικ. 2. 24: Η απόδοση σε συνάρτηση με το ενεργειακό χάσμα ημιαγωγικών υλικών της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικ. 2. 25) παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα με τους διάφορους τύπους ηλιακών κυψελών.

Δεδομένου ότι η σημαντικότερη απαίτηση είναι ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης, το καταλληλότερο υλικό για τη φωτοβολταϊκή τεχνολογία είναι τα λεπτά υμένια [2. 16]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με κρυσταλλικό πυρίτιο [2. 17]. Η κατανάλωση των υλικών είναι μικρότερη διότι το απαιτούμενο πάχος του ενεργού στρώματος είναι μόνο μερικά μικρόμετρα. 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.

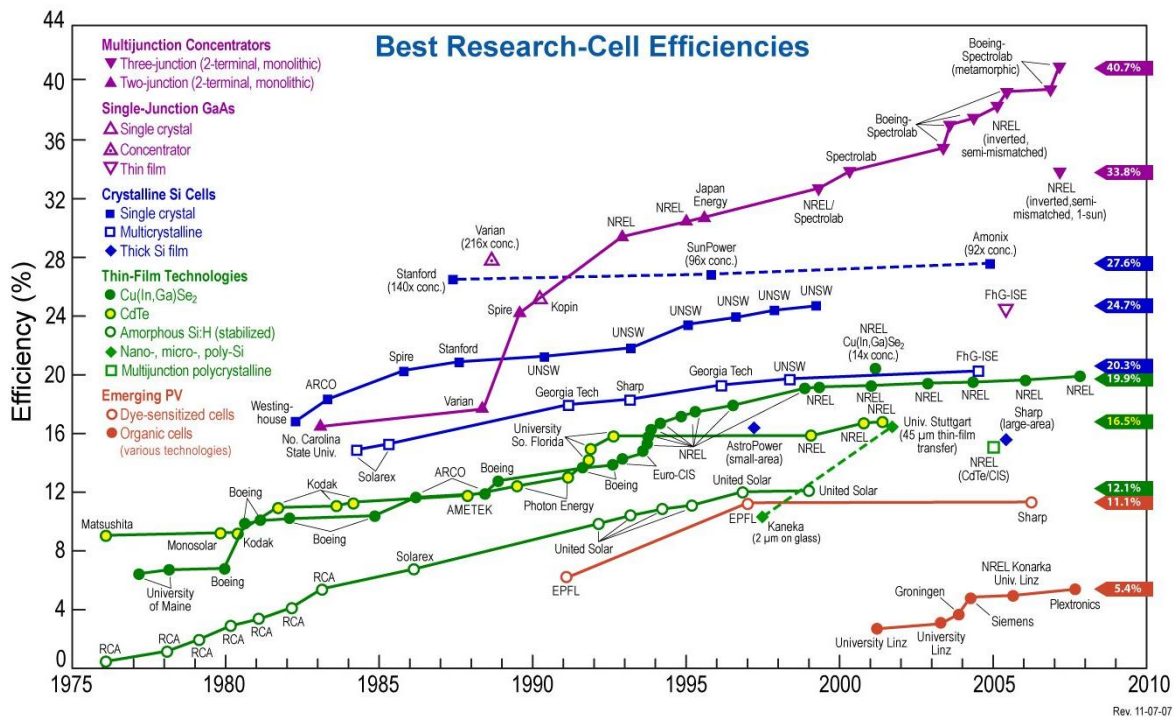


Εικ. 2. 25: Τύποι ηλιακών κυψελών

Τα υποψήφια υλικά για την παρασκευή ηλιακών κυψελών λεπτών υμενίων χαμηλού κόστους, είναι το άμορφο πυρίτιο (a-Si), το CdTe, τα χαλκοπυριτικά υλικά CuInSe₂ και κράματά τους με προσθήκη Ga ή και S [2. 18], [2. 19]. Από αυτά το άμορφο πυρίτιο κατέχει αυτή τη στιγμή το μεγαλύτερο ποσοστό της αγοράς. 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 μειονέκτημά του είναι η μείωση της απόδοσής του σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσής στην ηλιακή ακτινοβολία [2. 20]. Η σταθεροποιημένη τιμή της απόδοσής τους είναι αρκετά χαμηλή της τάξης του 13% [2. 19].

Τα ημιαγώγιμα υλικά CdTe και Cu(In,Ga)(S,Se)₂ που χρησιμοποιούνται 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 φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας [2. 21], [2. 22]. Τα ημιαγώγιμα αυτά υλικά είναι άμεσου ενεργειακού χάσματος και με υψηλούς συντελεστές απορρόφησης. Όσον αφορά το CdTe παρόλο που το ενεργειακό του χάσμα (1.4 eV) είναι πολύ κοντά στο ιδανικό, οι αποδόσεις που έχουν καταγραφεί για τις αντίστοιχες ηλιακές κυψέλες είναι μόνο 16.5% [2. 23].

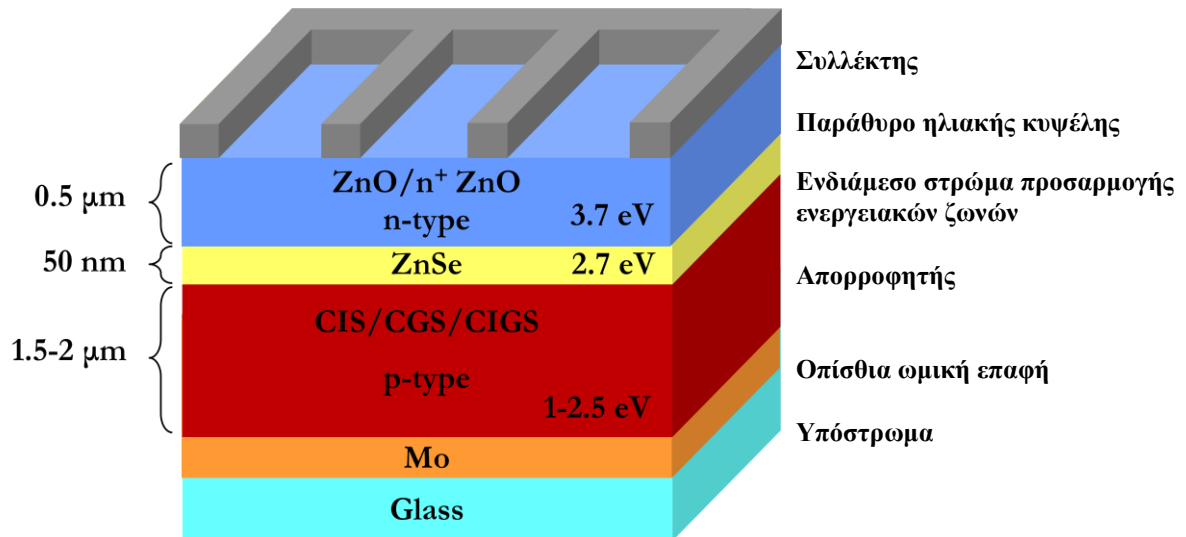
Η ακόλουθη εικόνα (Εικ. 2. 26) συγκεντρώνει τις αποδόσεις ηλιακών κυψελών, σε ερευνητικό επίπεδο, για σχεδόν όλες τις υπάρχουσες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες από το 1975 έως και σήμερα. Όπως είναι φανερό, οι ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών CIS-CGS έχουν αγγίξει την απόδοση των φωτοβολταϊκών πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Σημειώνεται ότι εντυπωσιακή αύξηση των συντελεστών απόδοσης, αναμένεται κυρίως με την χρήση των επονομαζόμενων ηλιακών κυψελών τύπου TANDEM, οι οποίες αποτελούνται από πολλαπλές στρώσεις λεπτών υμενίων που αξιοποιούν διαφορετικές ενεργειακές περιοχές του ηλιακού φάσματος.



Εικ. 2. 26: Αποδόσεις ηλιακών κυψελών, σε ερευνητικό επίπεδο, για σχεδόν όλες τις υπάρχουσες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες από το 1975 έως και σήμερα

2.6.1 Ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων χαλκοκυριτών CIS-CGS

Στην Εικ. 2. 27 παρουσιάζεται η κάθετη τομή της βασικής δομής των ηλιακών κυψελών λεπτών υμενίων χαλκοκυριτών. Η ετεροεπαφή p-n σχηματίζεται μεταξύ ενός ημιαγωγού τύπου-p, χαλκοκυρίτη, 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).



Εικ. 2. 27: Κάθετη τομή της δομής ηλιακής κυψέλης λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών

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) [2. 24]. Η εισαγωγή νατρίου από το γυάλινο soda-lime υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του απορροφητή συνεισφέρει θετικά στη φωτοβολταϊκή 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. Ηλιακά κύτταρα CIS έχουν αναπτυχθεί και σε εύκαμπτα πλαστικά [2. 25] και μεταλλικά υποστρώματα [2. 26], [2. 27], κυρίως για διαστημικές εφαρμογές. Οι γενικότερες προδιαγραφές που θα πρέπει να πληρεί το υπόστρωμα είναι μηχανική σταθερότητα και ταύτιση του συντελεστή θερμική 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 του ενδιάμεσου στρώματος MoSe_2 που δημιουργείται κατά την εναπόθεση του CIS [2. 28], [2. 29]. Η επαφή Mo/CIS χωρίς το ενδιάμεσο αυτό στρώμα δεν είναι ωμική αλλά Schottky προκαλώντας ωμικές απώλειες [2. 28], [2. 30]. Η εναπόθεσή του γίνεται συνήθως με sputtering. 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 Cu(In,Ga)Se_2 [2. 31].

Απορροφητής CIS-CGS-CIGS

Ως απορροφητής χρησιμοποιούνται κράματα Cu(In,Ga)(Se,S)_2 που ανήκουν στην οικογένεια των ημιαγωγικών υλικών I-III-VI και τα οποία κρυσταλλώνονται στην τετραγωνική δομή των χαλκοπυριτών [2. 32]. Το σύστημα των χαλκοπυριτών Cu(In,Ga)(Se,S)_2 περιλαμβάνει μια ευρεία κλίμακα ενεργειακών χάσμάτων. Το ενεργειακό χάσμα του 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 χαλκοπυριτή, μπορεί να μεταβάλλει το ενεργειακό χάσμα από 1,04 eV για το CuInSe_2 , σε 1.53 eV για το CuInS_2 , σε 1.7 eV για το CuGaSe_2 (CGS) έως και 2.5 eV για το CuGaS_2 [2. 33]. Η σημερινή εργαστηριακή απόδοση ηλιακών κυψελών με χαλκοπυριτικούς απορροφητές είναι 19,9% [2. 34].

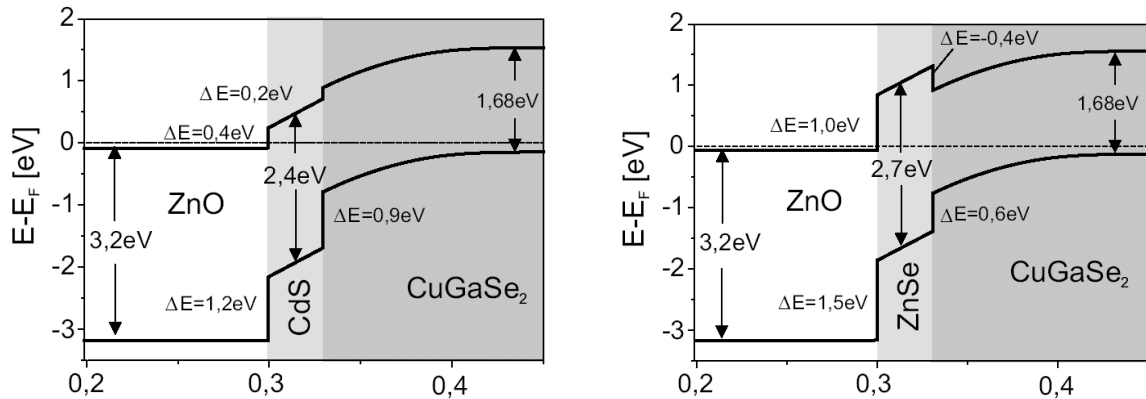
Ένα σημαντικό πλεονέκτημά των απορροφητών αυτής της κατηγορίας είναι η μη τοξικότητα σε αντίθεση με το ανταγωνιστικό CdTe που το καθιστά και μη αποδεκτό. Ακόμη παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες σε όλες τις στοιχειομετρικές αναλογίες που παρασκευάζονται [2. 35]. Ωστόσο 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 ($E_g = 3.2$ 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.



Εικ. 2. 28: 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) [2. 36], ενώ παράλληλα διερευνάται η αντικατάσταση του με τα λιγότερο τοξικά ZnSe ($E_g = 2.7$ eV) [2. 37] και ZnS ($E_g = 3.7$ eV) [2. 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 [2. 39]. Μελέτες έχουν δείξει ότι και η πρόσμειξη με B αυξάνει την ευκινησία των φορέων φορτίου [2. 40] και διατηρεί την διαπερατότητα σε ικανοποιητικά υψηλά ποσοστά [2. 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 [2. 42]. Στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία εκτός από το ZnO [2. 43], έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα TCOs ως διαπερατά παράθυρα της κυψέλης, όπως ITO (Indium Tin Oxide), IGO (Indium Gallium Oxide) [2. 45] και SnO₂

[2. 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 επίστρωμα του ZnO αποτελούν την εμπρόσθια ωμική επαφή της κυψέλης. Είναι σε μορφή πλέγματος, ούτως ώστε να μπορεί να το διαπεράσει το μεγαλύτερο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, χωρίς να ανακλάται σημαντικά και να φτάνει στον απορροφητή [2. 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 (Παράγραφο 2.4), με μικρή ειδική ηλεκτρική αντίσταση, ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες των φορέων στην διεπιφάνεια (μετάλλου-ημιαγωγού). Το ZnO δημιουργεί ωμική επαφή με μέταλλα όπως, Pt, Ga, Ti, Au, Al κ.α. [2. 48], [2. 49]. Σημειώνεται ότι η υψηλότερη εργαστηριακή δημοσιευμένη απόδοση ηλιακής κυψέλης χαλκοπυριτών (19,9%) χρησιμοποιεί ως εμπρόσθια ωμική επαφή ZnO, με μεταλλικό πλέγμα Al/Ni [2. 50].

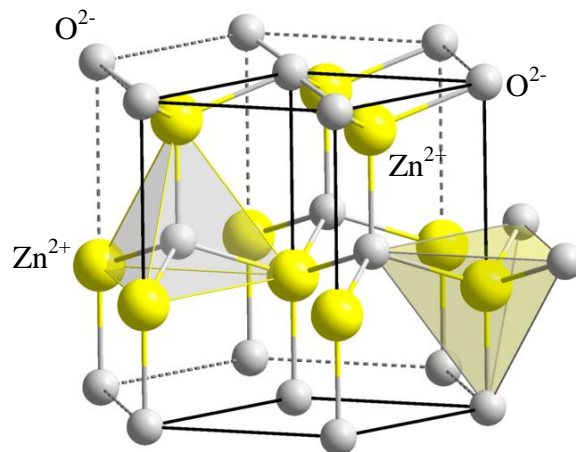
Κεφάλαιο 3

3 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 θερμοκρασία 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.

3.1 Κρυσταλλική δομή ZnO

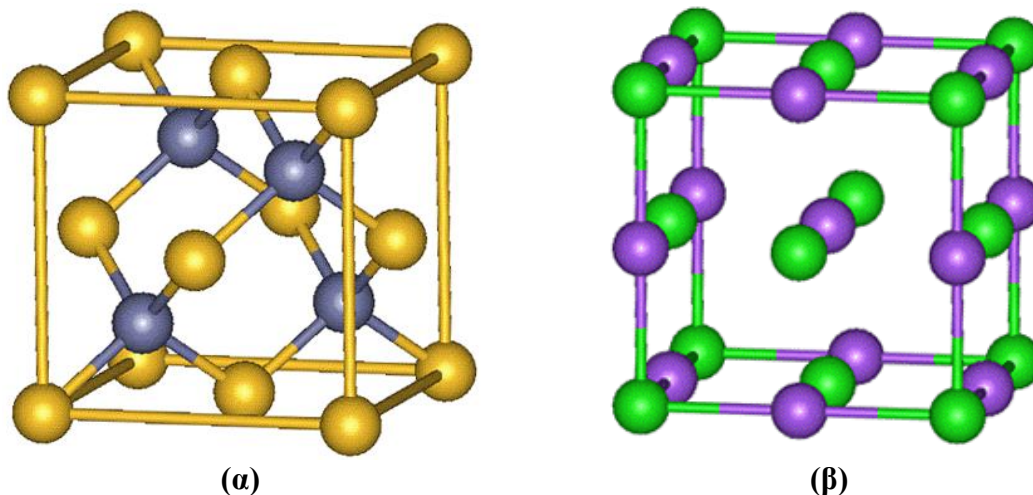
Σε περιβαλλοντικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το ZnO κρυσταλλώνεται στη δομή του βουρτσίτη (wurtzite), η οποία αναπαρίσταται στην ακόλουθη Εικ. 3. 1.



Εικ. 3. 1: Η κρυσταλλογραφική δομή του βουρτσίτη (wurtzite).

Είναι δομή εξαγωνικού πλέγματος (hcp), με δυο επιπρόσθετες υποπλεγματικές διασυνδέσεις των Zn^{2+} και O^{2-} έτσι ώστε κάθε ιόν ψευδαργύρου, να συνιστά ένα τετράεδρο ιόντων οξυγόνου και αντίστροφα. Οι πλεγματικές σταθερές της μοναδιαίας εξαγωνικής κυψελίδας είναι $a=3.249\text{\AA}$ και $c=5.206\text{\AA}$ ($c/a \sim 1.6$) και η πυκνότητα είναι 5.6 cm^3 [3. 1].

Επιπρόσθετα της δομής του βουρτσίτη, το ZnO κρυσταλλώνεται στην κυβική δομή (fcc) του σφαλερίτη (zincblende) και σπανίως στην κυβική δομή (fcc) άλατος (rocksalt NaCl) (Εικ. 3. 2).



Εικ. 3. 2: (α) Η κυβική δομή του σφαλαιρίτη (zincblende) και (β) η κυβική δομή άλατος (rocksalt NaCl).

Από τις τρεις αυτές κρυσταλλικές δομές, η πιο σταθερή σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι αυτή του βουρτσίτη. Το ZnO κρυσταλλώνεται στη δομή του σφαλερίτη μόνο όταν αναπτύσσεται σε υπόστρωμα κυβικής δομής [3. 2]. Η κυβική δομή άλατος είναι μια μετασταθής φάση και σχηματίζεται μόνο σε υψηλές πιέσεις $\sim 10\text{ GPa}$ [3. 3]. Όπως και στους περισσότερους II-VI ημιαγωγούς, ο δεσμός του ZnO είναι ιοντικός, κάτι που σχετίζεται και με την υψηλή πιεζοηλεκτρική του ικανότητα.

3.2 Βασικές ιδιότητες ZnO

3.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες ZnO

Το ZnO είναι ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3.4 eV) και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV), στους 300K [3. 4].

Είναι ημιαγωγός αμέσου ενεργειακού χάσματος και οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να καθοριστούν με την συγκέντρωση των προσμειξεων (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) [3. 5].

Το ZnO τις περισσότερες φορές που αναπτύσσεται είναι ημιαγωγός τύπου n, ακόμη και χωρίς την προσθήκη προσμειξεων. Κατά την ανάπτυξή του, το ZnO σπάνια είναι στοιχειομετρικό, έχει συνήθως ενδογενείς ατέλειες οι οποίες είτε προέρχονται από ακαθαρσίες από το περιβάλλον ανάπτυξής του, είτε από ατέλειες στον κρυσταλλικό του πλέγμα. Αυτές οι δομικές ατέλειες μπορεί να είναι κενές θέσεις οξυγόνου (V_O) στο πλέγμα ή άτομα παρεμβολής ψευδαργύρου (Zn_{in}), δηλαδή άτομα τοποθετημένα εντός του πλέγματος [3. 6]. Το ZnO έχει και άλλες πιθανές ενδογενείς ατέλειες, όπως οξυγόνο σε θέσεις παρεμβολής, (O_{in}) και κενές θέσεις Zn (V_{Zn}), οι οποίες όμως χρειάζονται μεγάλη ενέργεια για να δημιουργηθούν.

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) [3. 7].

Πρόσφατες εξελίξεις στον έλεγχο της αγωγιμότητας του ZnO και η επίδειξη αγωγιμότητας τύπου p (με εισαγωγή προσμειξεων 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 πρόσμειξη τύπου p του ZnO παραμένει να είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί. Η δυσκολία αυτή σχετίζεται με την χαμηλή διαλυτότητα που έχουν οι προσμειξεις τύπου p (στοιχεία της ομάδας I και V) και στο πλεόνασμα των n τύπου προσμειξεων που έχει το ZnO [3. 8]. Αντίστοιχο πρόβλημα παρατηρείται και με παρόμοιες ενώσεις όπως το GaN και το ZnSe [3. 9].

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 $\sim 10^{16}$ cm⁻³, για n-προεμειγμένο

ZnO είναι $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ηλεκτρόνια και για p-νοθευμένο ZnO $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ οπές [3. 10]. 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 $\mu = 5 - 50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [3. 11].

3.2.2 Μηχανικές ιδιότητες ZnO

Το ZnO είναι σχετικά μαλακό υλικό, με σκληρότητα $\sim 5 \text{ GPa}$ και βάθος πλαστικής παραμόρφωσης 300 nm (για c-axis προσανατολισμένο κρύσταλλο ZnO [3. 12]. Στον Πιν. 3. 1 συγκεντρώνονται οι μηχανικές ιδιότητες του ZnO κρυσταλλωμένο στην δομή του βουρτσίτη, και προσανατολισμένο στον c-άξονα.

Πιν. 3. 1: Συγκεντρωτικός πίνακας μηχανικών ιδιοτήτων ZnO, προσδιορισμένες πειραματικά και θεωρητικά [3. 13].

Parameter	Experimental	Theoretical
Bulk Young's modulus, E (GPa)	111.2 ± 4.7^a	
Bulk hardness, H (GPa)	5.0 ± 0.1^a	
Epitaxial Young's modulus, E (GPa)	310 ± 40^b	
Epitaxial hardness, H (GPa)	5.75 ± 0.8^b	
Bulk modulus, B (GPa)	142.4^c	156.8^d
dB/dP	3.6^c	3.6^d
e_{33} (C m^{-2})	0.96^e	1.19^f
e_{31} (C m^{-2})	-0.62^e	-0.55^f
e_{15} (C m^{-2})	-0.37^e	-0.46^f
Spontaneous polarization (C m^{-2})		-0.047^g
c_{11} (GPa)	209^h	246^f
c_{33} (GPa)	216^h	246^f
c_{12} (GPa)	120^h	127^f
c_{13} (GPa)	104^h	105^f
c_{44} (GPa)	44^h	56^f
Born effective charge, Z^*		2.1^g

^a Spherical indentation on bulk ZnO (ref. [24]).

^b Spherical indentation on epitaxial ZnO (ref. [26]).

^c See ref. [63].

^d Ab initio Hartree Fock calculation (ref. [7]).

^e See refs. [30,31].

^f Ab initio Hartree Fock calculation (ref. [29]).

^g Calculation using LDA and Hartree Fock (ref. [28]).

^h See ref. [64].

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 [3. 14]. Επίσης, μπορεί να αναπτυχθεί ως επίστρωση σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από αυτές που απαιτούνται για την ανάπτυξη του GaN.

3.2.3 Οπτικές ιδιότητες

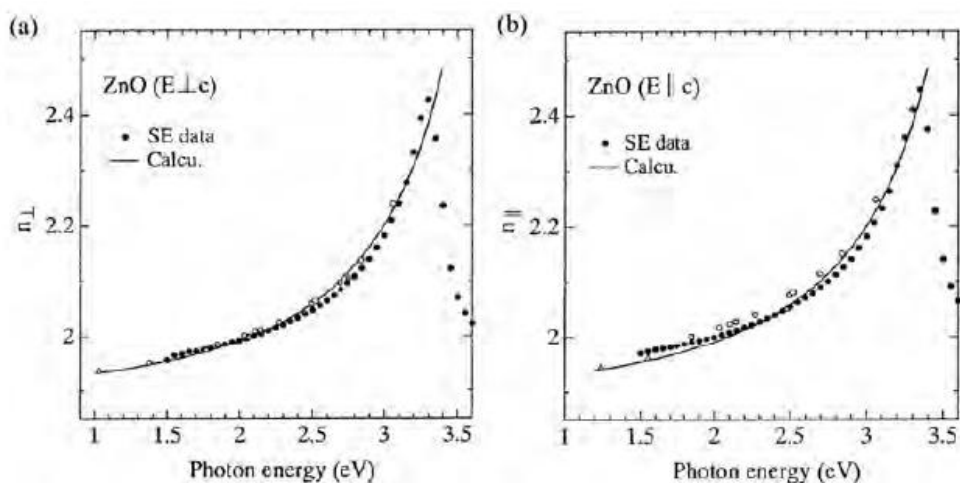
Οι οπτικές ιδιότητες του ZnO εξαρτώνται ως επί των πλείστων από το ενεργειακό του διάκενο και μελετώνται κυρίως μέσω φωταύγειας, φωτοαγωγιμότητας και οπτικής απορρόφησης. Τρεις διαφορετικές περιοχές φωταύγειας, στο υπεριώδες, στο πράσινο και στο κίτρινο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εμφανίζονται 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 [3. 15].

Ο δείκτης διάθλασης και η διηλεκτρική σταθερά του ZnO έχει προσδιοριστεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες [3. 16]-[3. 18]. Στην Εικ. 3. 3 φαίνεται η μεταβολή του δείκτη διάθλασης σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων (πολωμένο φως α) κάθετα και β) παράλληλα στο c-άξονα προσανατολισμού του ZnO) όπως μετρήθηκε και υπολογίστηκε από τους Yoshikawa and Adachi [3. 19]. Ο δείκτης διάθλασης του ZnO κρυσταλλωμένο στη δομή του βουρτσιτή συνήθως δίδεται ως $n_{\omega} = 2.008$ και $n_e = 2.029$ [3. 20].

Αντίστοιχα στον Πιν. 3. 2 συνοψίζονται οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς υμενίου και συμπαγούς ZnO υπό στατικό (ϵ_0) και υψηλής συχνότητας (ϵ_{∞}) πεδίο [3. 17], [3. 19].

Πιν. 3. 2: Στατική (ϵ_0) και υψηλής συχνότητας (ϵ_{∞}) διηλεκτρική σταθερά ZnO.

		Film [41]	Bulk [41]	Bulk [40]
ϵ_0	$E \perp c$	7.46	7.77	
	$E \parallel c$	8.59	8.91	
ϵ_{∞}	$E \perp c$	3.7	3.6	3.68
	$E \parallel c$	3.78	3.66	3.72



Εικ. 3. 3: Ο δείκτης διάθλασης του ZnO σε συνάρτηση με την ενέργεια των προσπίπτόντων φωτονίων *α)* πολωμένο φως κάθετα στον *c*-άξονα, *β)* πολωμένο φως παράλληλα στον *c*-άξονα

3.2.4 Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες ενός υλικού προσδιορίζονται με τον συντελεστή θερμικής διαστολής, τη θερμική αγωγιμότητα και την ειδική θερμότητα.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής περιγράφει την παραμόρφωση του πλέγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Για το ZnO που έχει κρυσταλλωθεί στην δομή του βουρτσιτή ο συντελεστής αυτός για τον κρυσταλλογραφικό άξονα *a* είναι $\alpha_a = 4.31 \times 10^{-6} K^{-1}$ και για τον *c* είναι $\alpha_c = 2.49 \times 10^{-6} K^{-1}$ στους 300K [3. 22].

Η θερμική αγωγιμότητα, κ ($Wcm^{-1}K^{-1}$) ενός ημιαγωγού είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα ιδιαίτερα για διατάξεις που λειτουργούν σε υψηλή ισχύ και σε υψηλή θερμοκρασία. Είναι μια κινητική ιδιότητα και επηρεάζεται από τους δονητικούς, περιστροφικούς και ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας. Το ZnO όπως και οι περισσότεροι ημιαγωγοί, εμπεριέχει μεγάλο αριθμό ατελειών οι οποίες έχουν σημαντική επιρροή στην θερμική του αγωγιμότητα. Η θερμική αγωγιμότητα n-τύπου ZnO υπολογίζεται να είναι $\kappa = 1.16 \pm 0.08 Wcm^{-1}K^{-1}$ [3. 23].

Η ειδική θερμότητα εξαρτάται από τις δονήσεις του πλέγματος, τους ελεύθερους φορείς και τις ατέλειες του υλικού. Σε κρυστάλλους υψηλής ποιότητας η ειδική θερμότητα επηρεάζεται από τις δονήσεις του πλέγματος. Η βιβλιογραφία που αναφέρεται σε μετρήσεις της ειδικής θερμότητας του ZnO είναι περιορισμένη, ωστόσο

το Handbook of Chemistry and Physics δίδει την ειδική θερμότητα του υπό σταθερή πίεση να είναι $C_p = 40.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

3.3 Εφαρμογές

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το ZnO εμφανίζει μεγάλο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον. Χρησιμοποιείται ευρέως στην σημερινή εποχή αποτελώντας μάλιστα το σημαντικό στοιχείο σε πολλές βιομηχανικές παραγωγικές διαδικασίες συμπεριλαμβανομένων των χρωμάτων, των καλλυντικών, των φαρμακευτικά προϊόντα, τα πλαστικά, τις μπαταρίες, τον ηλεκτρολογικό εξοπλισμό, το καουτσούκ, το σαπούνι, τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, τα καλύμματα δαπέδου και άλλες (Εικ. 3. 4).



Εικ. 3. 4: Βιομηχανικές εφαρμογές ZnO

Βελτιώνοντας τις τεχνολογίες ανάπτυξης νανοδομών ZnO, επιταξιακών εναποθέσεων υμενίων, μονοκρυστάλλων και νανοσωματιδίων, οι διατάξεις ZnO γίνονται ολοένα και πιο εφαρμόσιμες.

Νανοδομές και νανοσωλήνες ZnO χρησιμοποιούνται σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, όπως οθόνες υγρών κρυστάλλων, αισθητήρες αερίων και χημικών [3. 24], βιολογικούς αισθητήρες, εκπομπούς και ανιχνευτές υπεριώδους φωτός και διακόπτες [3.

26], [3. 27]. Αναφέρεται ότι μαζί με το GaN μπορούν να αποτελέσουν την πηγή φωτός του 21^{ου} αιώνα [3. 28].

Επιταξιακά υμένια ZnO χρησιμοποιούνται ως διαπερατοί ημιαγωγοί σε διατάξεις ηλιακών κυψελών, σε διατάξεις που απαιτείται επιλεκτική διέλευση μήκους κύματος, ως φωτοπροστατευτικά υμένια. Επιπρόσθετα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές ηλεκτροφωταύγειας, λέιζερ υπεριώδους και οπτικούς κυματοδηγούς, λόγω των καλών οπτικών τους ιδιοτήτων [3. 29].

Οι μοναδικές πιεζοηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των υμενίων ZnO, τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογή σε συσκευές επιφανειακών ακουστικών κυμάτων και οπτικών ινών.

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 ακτινοβόληση (MeV ακτινοβόληση πρωτονίων) [3. 31].

3.4 Μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO

Επιστρώσεις ZnO έχουν αναπτυχθεί με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης όπως sputtering με ραδιοσυχνότητες (rf sputtering) [3. 32]-[3. 35], sol gel [3. 37], χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition-CVD) [3. 38]-[3. 41], spray pyrolysis [3. 42], [3. 43], μοριακή επιταξία (molecular beam epitaxy-MBE) [3. 44], καθοδική ηλεκτρολυτική εναπόθεση [3. 45], [3. 46] και εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (PLD) [3. 47], [3. 48]. Η ανάπτυξη υμενίων ZnO με διάφορες τεχνικές περιγράφεται σε αρκετά άρθρα ανασκόπησης όπως αυτό των Ohtomo and Tsukazaki, [3. 49], Pearton κ.α. [3. 50], Ozgur κ.α. [3. 51] και Ogale [3. 52].

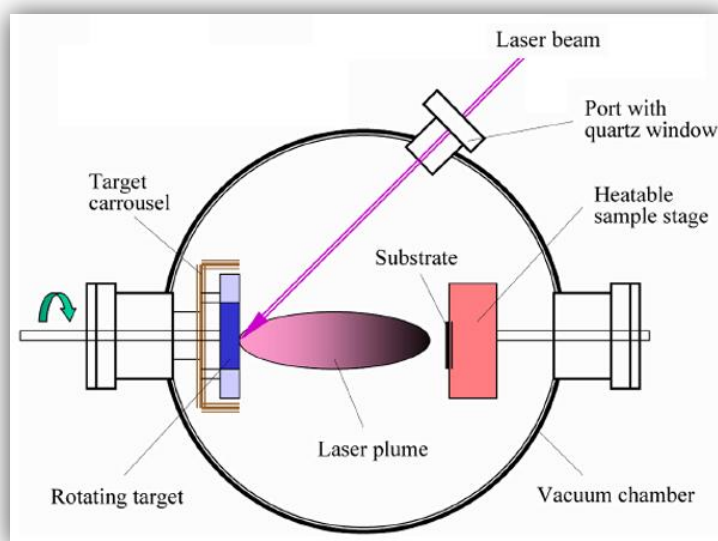
Από όλες τις τεχνικές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την εναπόθεση υμενίων ZnO, η τεχνική sputtering, η MOCVD, MBE, και η PLD είναι αυτές που μπορούν να αναπτύξουν τα καλύτερα ποιοτικά υμένια. Από αυτές η PLD θεωρείται η πιο απλή δεδομένου ότι απαιτεί το χαμηλότερο επίπεδο βελτιστοποίησης των συνθηκών εναπόθεσης για την ανάπτυξη υμενίου δεδομένης στοιχειομετρίας [3. 54]. Αντιθέτως ο

έλεγχος της στοιχειομετρίας του υμενίου με τεχνικές όπως sputtering MBE και MOCVD απαιτείται εκτεταμένη μελέτη και βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης.

Η μέθοδος της παλμικής εναπόθεσης με λειζερ (PLD) θα αναλυθεί περαιτέρω στην επόμενη παράγραφο, δεδομένου ότι είναι η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή. Εν συντομία αναφέρεται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος δίνει τη δυνατότητα παραγωγής λεπτών υμενίων καλής ποιότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγάλη ενέργεια των αποδομούμενων σωματιδίων στο παραγόμενο από το λειζερ πλάσμα. Η PLD χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη υμενίων ZnO από το 1983 [3. 55], [3. 56].

3.4.1 Μέθοδος παλμικής εναπόθεσης με laser (PLD)

Η μέθοδος της παλμικής εναπόθεσης με laser, είναι μια φυσική διεργασία εναπόθεσης ατμών, που πραγματοποιείται σε θάλαμο κενού. Μια τέτοια διάταξη φαίνεται σχηματικά στην Εικ. 3. 5.



Εικ. 3. 5: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης PLD.

Κατά την τεχνική αυτή σε θάλαμο υψηλού κενού είναι τοποθετημένοι ένας ή περισσότεροι στόχοι στοιχείων ή κραμάτων των υλικών που επιθυμείται να εναποτεθούν, με τέτοιο τρόπο ώστε το επίπεδο τους να σχηματίζει γωνία 45° με την εστιασμένη δέσμη του laser. Αυτή η γωνία θεωρείται η καταλληλότερη, ώστε η ακτινοβολία να φτάνει ανεμπόδιστη στο στόχο και να μη σκιάζεται από το υπόστρωμα.

Ένα παλμικό laser, υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, εστιάζεται στο στόχο. Η ακτινοβολία προκαλεί θέρμανση, τήξη, εξάτμιση του υλικού του στόχου, παράγοντας πλάσμα που συνίσταται από νέφος σωματιδίων μεγάλης κινητικής ενέργειας. Τα σωματίδια αυτά είναι ιόντα, ουδέτερα άτομα, μόρια και συσσωματώματα, που αποδομούνται από το στόχο και επικάθονται στο υπόστρωμα, δημιουργώντας έτσι ένα επιφανειακό επίστρωμα. Το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο παράλληλα προς το στόχο και σε απόσταση περίπου 2-10 cm.

Για να αποδομηθεί από την επιφάνεια ενός στερεού ένα άτομο με τη βοήθεια παλμικού laser, θα πρέπει η ενέργεια που δίδεται στο εν λόγω άτομο να υπερβαίνει την ενέργεια του δεσμού του. Η ενέργεια που απορροφάται από το υλικό του στόχου ανά μονάδα επιφάνειας εξαρτάται από πυκνότητα ενέργειας του laser E_o , η οποία είναι το ολοκλήρωμα της έντασης του laser ως προς το χρόνο $I_o(t)$ κατά τη διάρκεια ενός παλμού t_p . Ως εκ τούτου, ο ρυθμός αποδόμησης είναι συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας του laser. Μια τυπική τιμή της ελάχιστης πυκνότητας ενέργειας που απαιτείται για την αποδόμηση του στόχου είναι $0.1 - 1 J/cm^2$, εξαρτώμενη βέβαια από το υλικό του στόχου και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του laser.

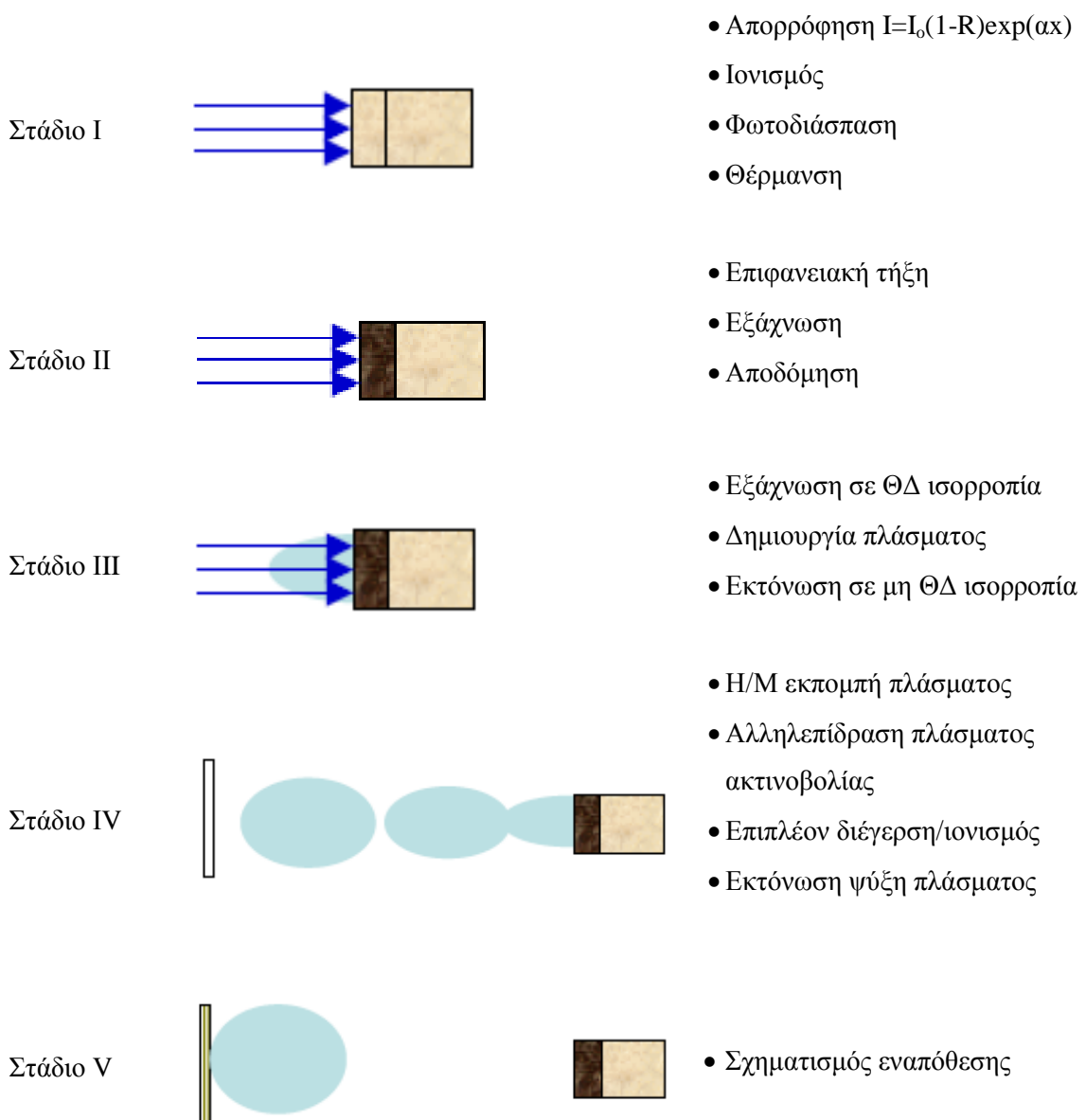
Τα lasers που χρησιμοποιούνται στη διάταξη της PLD είναι συνήθως διάρκειας παλμού μερικών nanosecond και με μήκη κύματος που εκτείνονται από το εγγύς υπέρυθρο (NIR) και το ορατό (Nd:YAG στη θεμελιώδη και την δεύτερη αρμονική στα 1064 nm, 532 nm αντίστοιχα) έως το υπεριώδες, με έμφαση στα λέιζερ excimer (XeCl:308 nm, KrF:248 nm, ArF:193 nm).

Σε επέκταση της τεχνικής άρχισε πρόσφατα η χρήση συστημάτων λέιζερ με ακόμη μικρότερη διάρκεια παλμού picosecond και femtosecond για την ανάπτυξη υλικών [3. 57].

3.4.1.1 Φωτοαποδόμηση με laser

Η τεχνική PLD είναι μια μέθοδος εναπόθεσης υλικών, η οποία βασίζεται στην συλλογή των σωματιδίων του πλάσματος, το οποίο παράγεται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας από ένα παλμικό laser με την επιφάνεια ενός στερεού στόχου.

Πιο συγκεκριμένα, μια ισχυρή δέσμη παλμικού laser που εστιάζεται στην επιφάνεια του στερεού στόχου απορροφάται από αυτόν και οδηγεί – μέσω ενός συνδυασμού θερμικών, χημικών και μηχανικών φαινομένων – στη διάσπαση και απομάκρυνση μικρής ποσότητας υλικού από την επιφάνειά του, με τη μορφή πλάσματος. Η διαδικασία αυτή, που περιγράφεται από τον όρο φωτοαποδόμηση (ablation), είναι ιδιαίτερα σύνθετη και πραγματοποιείται όταν η πυκνότητα ενέργειας στην επιφάνεια του στόχου υπερβαίνει μια τιμή κατωφλίου. Στην Εικ. 3. 6 αναπαρίσταται συνοπτικά τα επιμέρους στάδια της διαδικασίας της φωτοαποδόμησης και εναπόθεσης με laser.



Εικ. 3. 6: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας φωτοαποδόμησης και εναπόθεσης με laser .

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η διαδικασία της φωτοαποδόμησης είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη. Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί που περιγράφουν το φαινόμενο αυτό είναι τρεις, ο φωτοθερμικός, ο φωτομηχανικός και ο φωτοχημικός και θα αναφερθούν εν συντομία ακολούθως.

Φωτοθερμικός μηχανισμός:

Σύμφωνα με το φωτοθερμικό μηχανισμό δράσης, κατά το πρώτο στάδιο της διαδικασίας της φωτοαποδόμησης, τα ηλεκτρόνια του στερεού στόχου απορροφούν την ενέργεια των φωτονίων και μεταπηδούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Τα διεγερμένα αυτά ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα του στερεού πλέγματος, μεταφέροντας με τον τρόπο αυτό την ενέργειά τους στο πλέγμα. Μέσω των δονήσεων του πλέγματος η ενέργεια αυτή τελικά μετατρέπεται σε θερμότητα. Θεωρώντας ότι όλη η απορροφούμενη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να δοθεί από τη σχέση [3. 58]:

$$\Delta T = \frac{\alpha F_{laser}}{C_p \rho} \quad (3.1)$$

όπου α ο συντελεστής απορρόφησης (cm^{-1})

F_{laser} η ενέργεια ροής του laser (mJ/cm^2)

C_p η ειδική θερμοχωρητικότητα ($J/molK$)

ρ η πυκνότητα (mol/cm^3)

Η αύξηση αυτή γίνεται στο χρόνο της διάρκειας του παλμού του laser.

Η θερμότητα που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του υλικού προκαλεί διαδοχικά συνθήκες θέρμανσης, τήξης και εκρηκτικής αποδόμησης. Η δημιουργία του πλάσματος είναι άμεσο αποτέλεσμα της εκρηκτικής αποδόμησης.

Σύμφωνα τώρα με το φωτοθερμικό μηχανισμό δεν υπάρχει συγκεκριμένο κατώφλι αποδόμησης κι αυτό επειδή στον τύπο η μέγιστη θερμοκρασία T που επιτυγχάνεται είναι γραμμική συνάρτηση του F_{laser} , ο ρυθμός αποδόμησης είναι:

$$K \sim \exp(-\Delta E_{activation\ ablation} / RT) \quad (3.2)$$

επίσης είναι απλή συνάρτηση του T και επομένως δεν υπάρχει κάποιο σημείο που να διαφοροποιεί τις διαδικασίες. Απλούστατα, για μικρά F_{laser} ο βαθμός αποδόμησης είναι μικρός [3. 57].

Φωτομηχανικός μηχανισμός

Σε αντίθεση με το φωτοθερμικό μηχανισμό, στο φωτομηχανικό προτείνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας είναι πολύ γρήγορη, έτσι ώστε το υλικό να μην έχει τον απαιτούμενο χρόνο “προσαρμογής”. Επειδή ο ρυθμός θέρμανσης του υλικού είναι εξαιρετικά μεγάλος $\frac{\Delta T}{dt} = \frac{\alpha F_{laser}}{c_p \rho}$ (με το dt μετρούμενο σε nsec), η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνεται πέρα από την τιμή T_m (θερμοκρασία τήξης του υλικού) πριν προλάβει το υλικό να λιώσει, επομένως η θερμοκρασία φτάνει σε κάποιο όριο T_{high} όπου πλέον επέρχεται ταχύτατη τήξη και ζέση (explosive boiling). Σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιείται αλλαγή της φάσης του υλικού υπό κατάσταση μη θερμοδυναμικής ισορροπίας και μαζική εκτίναξη υλικού (υπό τη μορφή έκρηξης). Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό στη βιβλιογραφία σαν “Nonequilibrium Phase Transition”.

Σύμφωνα με τον ίδιο μηχανισμό, μια άλλη πιθανή ερμηνεία του φαινομένου της φωτοαποδόμησης είναι, ότι η μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας τοπικά, συνεπάγεται πολύ γρήγορη διαστολή της εστιασμένης περιοχής. Το περιβάλλον υλικό δεν έχει τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να “προσαρμοστεί” σ’ αυτή την αλλαγή, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρές απωστικές δυνάμεις πάνω στη θερμαινόμενη ζώνη, οι οποίες και οδηγούν στην εκτίναξη του υλικού προτού αυτό τηχθεί.

Μια τελευταία εκδοχή φωτομηχανικού μηχανισμού, είναι ότι η αλλαγή στον όγκο οδηγεί στην ανάπτυξη ωστικών κυμάτων (shock waves) τα οποία κατόπιν προκαλούν την εκτίναξη του υλικού [3. 59]. Στην PLD τα ωστικά κύματα είναι αποτέλεσμα της υδροδυναμικής πίεσης που αναπτύσσεται στον προς αποδόμηση στόχο από την εκτόνωση του πλάσματος.

Φωτοχημικός μηχανισμός

Στο φωτοχημικό μηχανισμό, θεωρείται ότι η αποδόμηση του υλικού οφείλεται στη διάσπαση των δεσμών του υλικού ενώ δεν προκαλείται μεταβολή της θερμοκρασίας του στόχου [3. 60].

Ως γνωστόν, κατά τη διάσπαση ενός μορίου A - B, το ποσό της ενέργειας του φωτονίου που ξεπερνάει την ενέργεια δεσμού κατανέμεται σαν κινητική και εσωτερική ενέργεια στα θραύσματα A και B. Μπορεί να θεωρηθεί ότι όταν η διάσπαση γίνεται μέσα σε στερεό ή υγρό, τα θραύσματα A και B καθώς απομακρύνονται με μεγάλες ταχύτητες συγκρούονται με τα γειτονικά τους και τους εξασκούν δυνάμεις. Ο αριθμός των μορίων που διασπώνται δίνεται από τον αριθμό των μορίων που διεγείρονται, που σύμφωνα με το νόμο του Beer-Lambert είναι:

$$I_o - I = I_o \cdot (1 - e^{-\alpha x}) \quad (3.3)$$

όπου

I_o : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I : η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά το υλικό

α : ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού στο δεδομένο μήκος κύματος ακτινοβολίας

και x : το πάχος του υλικού

οπότε, ο αριθμός των μορίων που διασπώνται είναι

$$N_{\text{διασπ}} = q(I_o - I) = qI_o (1 - e^{-\alpha x}) \quad (3.4)$$

όπου το q είναι η κβαντική απόδοση της διάσπασης.

Είναι, τώρα, προφανές ότι όσο αυξάνεται το I_o τόσο αυξάνεται και ο αριθμός των μορίων που διασπώνται. Σύμφωνα με το φωτοχημικό μηχανισμό, όταν το I_o ξεπερνάει μια τιμή, ο αριθμός των θραυσμάτων που σχηματίζονται είναι εξαιρετικά μεγάλος και οι δυνάμεις που εξασκούν αρκετές για να υπερβούν τις δυνάμεις συνοχής του υλικού και να οδηγήσουν στην εκτίναξη του υλικού [3. 59].

3.4.1.2 Παράμετροι της PLD

Κατά την παλμική εναπόθεση με laser, η εξέλιξη του φαινομένου καθορίζεται από μια σειρά παραμέτρων που μπορούν να μεταβληθούν, επιδρώντας στις ιδιότητες του προς εναπόθεση υμενίου. Δύναται να μεταβληθούν οι παράμετροι του ίδιου του laser, όπως η ενέργειά του, το μήκος κύματός του, και η διάρκεια παλμού του. Ακόμη μεταβάλλονται και οι συνθήκες της εναπόθεσης, όπως η απόσταση στόχου-

υποστρώματος, η θερμοκρασία του υποστρώματος, το αντιδρών αέριο και η πίεση του.

Πυκνότητα ενέργειας του laser

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η μέθοδος της παλμικής εναπόθεσης με laser αφορά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη οδηγώντας στην φωτοαποδόμηση του υλικού και στη δημιουργία πλάσματος. Απαραίτητη προϋπόθεση για την δημιουργία πλάσματος είναι η πυκνότητα ενέργειας του laser να φτάσει ένα συγκεκριμένο “κατώφλι” ενέργειας F_{th} (J/cm^2). Αυτό είναι το σημείο στο οποίο η απορροφούμενη ενέργεια του laser είναι ικανή να σπάσει τους δεσμούς μεταξύ των μορίων του υλικού. Η κρίσιμη τιμή αυτή της έντασης εξαρτάται:

- από τη δομή του υλικού
- από το συντελεστή απορρόφησής του στα μήκη κύματος της δεδομένης ακτινοβολίας
- από τη χρονική διάρκεια του παλμού

Για μικρότερες πυκνότητες ενέργειας του laser (fluence), κάτω από το κατώφλι αποδόμησης ($F < F_{th}$) ή / και χαμηλή απορρόφηση στο μήκος κύματος του laser, το παλμικό laser απλώς θερμαίνει το στόχο. Συνεπώς πραγματοποιείται τήξη και θερμική εξάτμιση των συστατικών του στόχου. Στην περίπτωση αυτή, η εξάτμιση του στόχου καθορίζεται από τις λανθάνουσες θερμότητες των συστατικών του.

Σε υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας του laser (fluence), πάνω από το κατώφλι αποδόμησης ($F > F_{th}$) τα ήδη αποδομημένα σωματίδια απορροφούν μέρος της ενέργειας του laser σχηματίζοντας πλάσμα στην επιφάνεια του στόχου (πριν τελειώσει ο παλμός του laser). Με αυτόν τον τρόπο ο όγκος του υλικού σκιάζεται από το πλάσμα, θωρακίζεται από τον εναπομείναντα παλμό του laser, ο οποίος απορροφάται από το πλάσμα και το ιονίζει όλο και περισσότερο. Το φαινόμενο αυτό λέγεται “θωράκιση πλάσματος” και έχει ως αποτέλεσμα η ένταση του laser, η οποία φτάνει στην επιφάνεια του στόχου, να αποτελεί ένα μικρό κλάσμα της ολικής έντασης του παλμού του laser [3. 57].

Φέρον αέριο

Στη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, είναι σύνηθες το φαινόμενο της εισαγωγής κατάλληλου αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων (όπως για παράδειγμα εισαγωγή οξυγόνου για την εναπόθεση οξειδίων.).

Για το σχηματισμό της επιθυμητής φάσης, το απαιτούμενο ποσοστό αντιδρώντος αερίου εξαρτάται από τη θερμοδυναμική σταθερότητα της συγκεκριμένης φάσης. Η αλληλεπίδραση των αποδομημένων ατομικών σωματιδίων με το αντιδρών αέριο δημιουργεί μοριακά σωματίδια στο πλάσμα, διευκολύνοντας την εναπόθεση της επιθυμητής φάσης.

Πέρα από τη συμμετοχή του στη χημική ανάπτυξη του υμενίου, το αντιδρών αέριο επηρεάζει το ρυθμό εναπόθεσης του υμενίου και την κινητική ενέργεια των αποδομημένων σωματιδίων. Η κινητική ενέργεια των αποδομημένων σωματιδίων μειώνεται με την αύξηση της πίεσης του οξυγόνου λόγω της σύγκρουσης αυτών με το αντιδρών αέριο. Φασματοσκοπικές μελέτες της διαστολής του πλάσματος έχουν δείξει ότι οι κινητικές ενέργειες των σωματιδίων είναι μερικές εκατοντάδες ηλεκτρονιοβόλτ [3. 61]. Η εισροή ενός αντιδρώντος αερίου μπορεί να μετριάσει την κινητική τους ενέργεια σε λιγότερη από ένα ηλεκτρονιοβόλτ. Ακόμη έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου περιορίζει τη διαστολή του πλάσματος [3. 57].

Η πίεση του αντιδρώντος αερίου συσχετίζεται άμεσα με την απόσταση στόχου – υποστρώματος και δίδεται από τη σχέση:

$$Pd^\gamma = \text{σταθερό} \quad (3.5)$$

όπου:

P : η πίεση του αντιδρώντος αερίου

d : το μήκος του πλάσματος

γ : ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων των στοιχείων που υπάρχουν στο πλάσμα.

Συνίσταται να μειώνεται η απόσταση στόχου – υποστρώματος κατά την εναπόθεση υπό υψηλές πιέσεις, για την παραγωγή υμενίων υψηλής ποιότητας [3. 53]. Εάν η απόσταση του υποστρώματος είναι μικρότερη από το μήκος του πλάσματος, ο συντελεστής πρόσφυσης των αποδομημένων σωματιδίων που φτάνουν στο υπόστρωμα

είναι μειωμένος. Συνεπώς, η κρυσταλλικότητα του εναποθεθειμένου υμενίου υποβαθμίζεται με την αύξηση της πίεσης πάνω από τη βέλτιστη τιμή [3. 62].

Στόχος

Η επιλογή του στόχου έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του εναποθεθειμένου υμενίου, περιλαμβάνοντας την πυκνότητα, την επιταξία, τον σχηματισμό της φάσης και το ρυθμό απόθεσης. 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. Σημειώνεται ότι η φάση του στόχου δεν απαιτείται να είναι πάντα η ίδια με αυτή του υμενίου που επιθυμείται να εναποτεθεί.

Στη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser δυο είναι τα επικρατέστερα είδη των στόχων που συνήθως χρησιμοποιούνται:

- Κεραμικός στόχος. Στη περίπτωση που επιλέγεται κεραμικός στόχος για την εναπόθεση του υμενίου, απαραίτητη προϋπόθεση είναι το υλικό του στόχου να έχει υψηλή πυκνότητα ώστε κατά τη διαδικασία της αποδόμησης να αποφευχθεί ο σχηματισμός σωματιδίων στην επιφάνεια του υμενίου. Για παράδειγμα οι Wang Zhao yang κ.α [3. 63] εναπόθεσαν υμένιο ZnO σε Si (111) χρησιμοποιώντας κεραμικό στόχο ZnO. Εναλλακτικά των πολυκρυσταλλικών κεραμικών, έχει ερευνηθεί και αποδειχθεί ότι η χρήση μονοκρυσταλλικού υλικού, ως στόχος, μειώνει περαιτέρω τον σχηματισμό σωματιδίων στην επιφάνεια του εναποτιθέμενου υμενίου [3. 64]. Εξαιρέση αποτελούν οι μονοκρύσταλλοι οξειδίων με μεγάλο ενεργειακό χάσμα των οποίων ο συντελεστής απτικής απορρόφησης είναι μικρός. Τέτοια υλικά θεωρούνται ακατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως στόχοι προς αποδόμηση.
- Μεταλλικός στόχος. Εναλλακτικά των κεραμικών ή των μονοκρυσταλλικών στόχων στην μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, χρησιμοποιούνται και μεταλλικοί στόχοι. Στην περίπτωση αυτή ο στόχος εμπεριέχει το κατιόν, της φάσης του προς απόθεση υμενίου, ενώ το ανιόν δίδεται από το παρεχόμενο αέριο. Για παράδειγμα οι X.M. Fan κ.α [3. 65] εναπόθεσαν με τη συγκεκριμένη μέθοδο λεπτό υμένιο ZnO σε υπόστρωμα Si (111) χρησιμοποιώντας ως στόχο μεταλλικό Zn και αντιδρών αέριο O₂. Στην περίπτωση των μεταλλικών στόχων ο ρυθμός αποδόμησης είναι μικρότερος λόγω της υψηλής ανακλαστικότητας και

θερμικής αγωγιμότητας των μετάλλων. Ακόμη υμένια που έχουν εναποτεθεί από την αποδόμηση μεταλλικών στόχων είναι πιθανό να εμφανίσουν υψηλά ποσοστά σωματιδίων στην επιφάνεια του υμενίου που οφείλονται στα λιωμένα σταγονίδια που εκτοξεύονται από το στόχο. Σε ορισμένες περιπτώσεις το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τη χρήση υγρού μετάλλου ως στόχο. Τέλος οι μεταλλικοί στόχοι έχουν δυο σημαντικά πλεονεκτήματα. Στο εμπόριο είναι διαθέσιμα μέταλλα με εξαιρετικά υψηλή καθαρότητα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομα υλικά για την ανάπτυξη υμενίων, όπου η υψηλή καθαρότητα είναι βασική προαπαιτήση. Επιπρόσθετα, για την ανάπτυξη ημιαγωγικών επιστρωμάτων με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, ο ρυθμός αποδόμησης για τον αντίστοιχο κεραμικό στόχο είναι αρκετά χαμηλός.

Μήκος κύματος ακτινοβολίας του laser

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος της παλμικής μεθόδου εναπόθεσης με laser είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του laser που χρησιμοποιείται για την αποδόμηση του υλικού. Για την αποτελεσματική αποδόμηση του στόχου και τη δημιουργία πλάσματος, απαιτείται διέγερση και θέρμανση του αποδομημένου όγκου του υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από την θερμοκρασία εξάτμισης. Για να γίνει αυτό απαιτείται μικρής διάρκειας παλμός του laser, υψηλή ενεργειακή πυκνότητα του laser, και υψηλή απορροφητικότητα από τον στόχο. Για κεραμικούς στόχους, αυτό είναι σχετικά εύκολα επιτεύξιμο με τη χρήση μικρών μήκους κύματος laser που λειτουργούν στο υπεριώδες.

Όσον αφορά το ρυθμό εναπόθεσης του υμενίου ανά παλμό του laser, αυτός εξαρτάται από πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένου του μήκους κύματος και της ενέργειας του laser, της πίεσης του αντιδρώντος αερίου, της απόστασης στόχου υποστρώματος και άλλους. Ο ρυθμός εναπόθεσης ανά παλμό laser μπορεί να κυμαίνεται από 0,001 έως 1 Å ανά παλμό [3. 57].

Θερμοκρασία υποστρώματος

Στην μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι εξαιρετικά κρίσιμη διότι ενεργοποιεί την επιφανειακή κινητικότητα των αποδομημένων σωματιδίων όταν αυτά έρχονται σε επαφή με το υπόστρωμα. Δεδομένου ότι η κινητική ενέργεια των σωματιδίων στην PLD, είναι σχετικά υψηλότερη απ' ότι σε

άλλες τεχνικές εξάχνωσης, είναι δυνατή η ανάπτυξη κρυσταλλικών υμενίων με μικρή τραχύτητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Βέβαια η εναπόθεση υμενίων σε θερμοκρασίες υποστρώματος $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ εμφανίζει μειωμένη κρυσταλλικότητα και προσανατολισμό λόγω της μειωμένης κινητικότητας των αποδομημένων σωματιδίων στο υπόστρωμα. Τέλος, η εναπόθεση σε θερμοκρασίες $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ευνοεί τη γρήγορη ανάπτυξη ατελειών και την μη τακτική ανάπτυξη κρυσταλλιτών αναπτύσσοντας συχνά μη στοιχειομετρικά υμένια [3. 62].

3.4.1.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου PLD

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της μεθόδου σε σύγκριση με άλλες τεχνικές εναπόθεσης, όπως η μοριακή επιταξία (Molecular Beam Epitaxy-MBE), η τεχνική sputtering, η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD) κ.α., είναι η δυνατότητα μεταφοράς της στοιχειομετρίας του στόχου στο υπόστρωμα και μάλιστα σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος. Η δυνατότητα αυτή προκύπτει από την ίδια την διαδικασία αποδόμησης, κατά την οποία γίνεται απορρόφηση υψηλής πυκνότητας ενέργειας του laser, από μικρό όγκο υλικού. Συνεπώς είναι δυνατή η ανάπτυξη σύνθετης σύστασης υμενίων και διατάξεων, τόσο σε ανόργανα όσο και οργανικά υποστρώματα.

Η τεχνική αυτή παρέχει τη δυνατότητα ανάπτυξης υμενίων, υπό την παρουσία αντιδρώντος αερίου σε μεγάλο εύρος πιέσεων. Ακόμη παρέχει μεγάλη ευελιξία και σχετικά χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας.

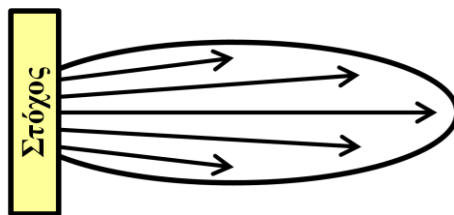
Με χρήση πολλαπλών στόχων και κατάλληλο προγραμματισμό, η μέθοδος PLD επιτρέπει την ανάπτυξη πολυστρωματικών εναποθέσεων και ετεροδομών, χρήσιμων στην παραγωγή νανοσύνθετων υλικών και διατάξεων [3. 53].

Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η εκτόξευση μικρών σωματιδίων από το στόχο κατά τη διαδικασία της αποδόμησης και η εναπόθεση τους στο υπόστρωμα υπό τη μορφή σταγονιδίων (droplets) [3. 57].

Αυτό συνήθως εμφανίζεται όταν το βάθος διείσδυσης του laser στο υλικό του στόχου είναι μεγάλο. Ο σχηματισμός τέτοιων σωματιδίων στο επίστρωμα δημιουργεί προβλήματα τόσο στην ομοιομορφία της δομής όσο και στις ιδιότητες του υμενίου που είναι σαφώς υποβαθμισμένες. Ωστόσο, η χρήση εξαιρετικά υψηλής πυκνότητας στόχου

και μήκους κύματος που απορροφάται έντονα από τον προς αποδόμηση στόχο, μπορεί να μειώσει ή να εξαλείψει τον σχηματισμό αυτών των σωματιδίων. Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί και μηχανικές τεχνικές για τη μείωση της πυκνότητας αυτών των σωματιδίων. Αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση φίλτρων ταχύτητας [3. 66], εναπόθεση με laser που είναι τοποθετημένο εκτός του κάθετου άξονα του στόχου [3. 67], χρήση μασκών σκίασης του υποστρώματος [3. 68] και εναπόθεση με χρήση δυο διασταυρωμένων laser [3. 69]. Αυτή η τεχνική είναι γνωστή και ως “CROSS-BEAM PLD”.

Ένα ακόμη μειονέκτημα της μεθόδου είναι το γεγονός ότι η κατανομή του πάχους του εναποτεθειμένου υμενίου από ένα στατικό πλάσμα είναι αρκετά ανομοιόμορφη, λόγω της προωθημένης προς τα εμπρός εστιασμένης δέσμης του πλάσματος (Εικ. 3. 7). Η κατανομή αυτή περιγράφεται από τη σχέση $\cos^n(\theta)$, όπου η σταθερά n λαμβάνει τιμές σε εύρος $\sim 4-30$.



Εικ. 3. 7: Σχηματική αναπαράσταση της υδροθερμικής εκτόνωσης του πλάσματος.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με τη χρήση laser που σαρώνει το στόχο είτε με την περιστροφή του υποστρώματος. Με αυτές τις τεχνικές είναι εφικτή και η εναπόθεση ομοιόμορφων υμενίων σε μεγάλες επιφάνειες [3. 70]-[3. 72].

Κεφάλαιο 4

4 Πειραματικές Συνθήκες Εναπόθεσης της Εμπρόσθιας Ωμικής Επαφής

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.6.1, το ZnO λόγω της υψηλής του διαθεσιμότητας και του χαμηλού του κόστους, είναι το συνηθέστερο TCO (Transparent Conductive Oxide) που χρησιμοποιείται ως διαπερατό παράθυρο της ακτινοβολίας, σε ηλιακές κυψέλες χαλκοπυριτών. Το ZnO αποτελεί τον n-τύπο ημιαγωγό της ετεροεπαφής p-n και μαζί με το συλλέκτη των ελεύθερων φορέων φορτίου (εναποθετημένο μεταλλικό πλέγμα), λειτουργούν ως η εμπρόσθια ωμική επαφή της ηλιακής κυψέλης. Αναφέρεται ότι οι διατάξεις ηλιακών κυψελών CIGS, οι οποίες έχουν παρουσιάσει τις υψηλότερες εργαστηριακές αποδόσεις έως σήμερα (19.2% και η τελευταία δημοσιευμένη εργασία 19.9%) χρησιμοποιούν ως παράθυρο της ηλιακής κυψέλης, προεμεμιγμένο και μη ZnO και ως συλλέκτη, πλέγμα Ni-Al [4. 1], [4. 2].

Για την εφαρμογή την οποία προορίζεται το ZnO απαιτείται να έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ) σε συνδυασμό με χαμηλή οπτική απορρόφηση (α) στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Συνεπώς το κατάλληλο μέτρο της απόδοσης κατασκευής της εμπρόσθιας ωμικής επαφής είναι ο λόγος $r=\sigma/\alpha$. Η βελτιστοποίηση του λόγου αυτού επιτυγχάνεται με την υψηλή συγκέντρωση και ευκινησία των φορέων στο υλικό και τις ελάχιστες οπτικές απώλειες λόγω απορρόφησης από τους ελεύθερους φορείς, σε μεγάλα μήκη κύματος. Η πρόσμειξη του ZnO με στοιχεία της ομάδας III του περιοδικού πίνακα, μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αγωγιμότητα του ZnO. Παράλληλα όμως έχει αρνητική επίδραση στην κρυσταλλικότητα του υμενίου, υποβιβάζοντας την διαπερατότητά του. Στην περίπτωση του AZO (ZnO προσμεμιγμένο με Al), έχει αναφερθεί ότι η παρουσία του Al προκαλεί αλλαγή στην κρυσταλλικότητα του ZnO [4. 3] και παράλληλα μειώνει τη διαπερατότητα του κάτω από 70% [4. 4]. Ακόμη άλλες εξίσου σημαντικές παράμετροι είναι η φυσική, χημική, θερμική αντοχή και η σταθερότητα του υμενίου ZnO.

Η ανάπτυξη της εμπρόσθιας ωμικής επαφής της ηλιακής κυψέλης ολοκληρώνεται, με την εναπόθεση της εμπρόσθιας μεταλλικής επαφής, που λειτουργεί ως συλλέκτης των

παραγόμενων φορέων φορτίου, από τη φωτοβολταϊκή μετατροπή. Για την αποδοτικότερη λειτουργία της κυψέλης, είναι επιτακτική ανάγκη να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες φορτίου στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με τη δημιουργία ωμικής επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, με όσο το δυνατόν χαμηλότερη αντίσταση και θερμική σταθερότητα. Η ιδανική ωμική επαφή δεν πρέπει να παρουσιάζει εμπόδια στη ροή των φορέων φορτίου, ούτε προς την θετική, ούτε προς την αρνητική κατεύθυνση (ορθή και ανάστροφη πόλωση). Υπό ιδανικές συνθήκες, αυτό συμβαίνει όταν το έργο εξόδου του ημιαγωγού και του μετάλλου είναι σχεδόν ίδια και δεν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις στην διεπιφάνεια, που τείνουν να στρεβλώσουν το επίπεδο Fermi. Αυτό όμως είναι ιδιαίτερα δύσκολο και δεν μπορεί να γίνει με απλή θεώρηση, δεδομένου ότι το έργο εξόδου του ημιαγωγού (στη δεδομένη περίπτωση του προσμειγμένου και μη ZnO) ποικίλει ανάλογα με το είδος και το ποσοστό πρόσμειξης.

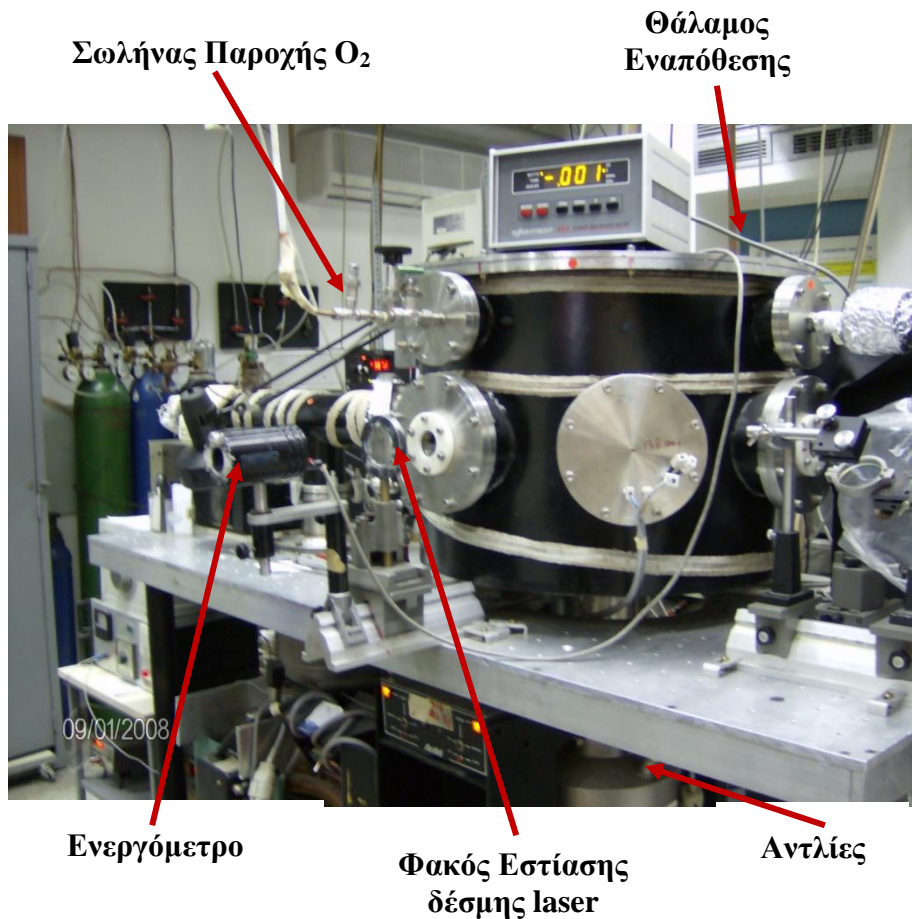
Οι ωμικές μεταλλικές επαφές σε μια ηλιακή κυψέλη είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, που επηρεάζει άμεσα την απόδοση της κυψέλης. Παρόλα αυτά, η τεχνολογία ανάπτυξης ωμικών επαφών στο ZnO δεν έχει διερευνηθεί ιδιαίτερα μέχρι σήμερα [4. 5].

4.1 Περιγραφή της διάταξης της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD) και των υποσυστημάτων της.

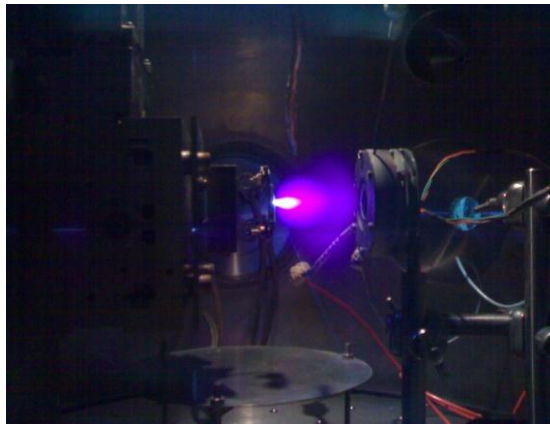
Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, εναποτέθηκαν υμένια ZnO σε υπόστρωμα γυαλιού πλούσιο σε Na, υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες, (πίεσης αντιδρώντος αερίου, θερμοκρασίας υποστρώματος, μήκους κύματος laser κ.α.) και διάφορες μεταλλικές επαφές σε αυτά (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au). Όλες οι εναποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε ιδιοκατασκευασμένο σύστημα Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD), εγκατεστημένο στο Ινστιτούτο Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Τεχνικών και Εφαρμογών laser.

Η πειραματική διάταξη

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικ. 4. 1) απεικονίζεται η πειραματική διάταξη της μεθόδου PLD. Παρουσιάζεται ο κυλινδρικός θάλαμος υψηλού κενού, κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, που διαθέτει περιμετρικά 14 κυκλικά παράθυρα κατασκευασμένα από χαλαζία. Ένα από αυτά χρησιμοποιείται για την είσοδο της δέσμης του laser, μπροστά από το οποίο βρίσκεται ένας συγκεντρωτικός φακός που εστιάζει τη διερχόμενη δέσμη επάνω στον προς αποδόμηση στόχο. Τα υπόλοιπα παράθυρα χρησιμοποιούνται σε διάφορες διαδικασίες, όπως παρατήρηση του πλάσματος που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, η οποία λαμβάνει χώρα μέσα στο θάλαμο (Εικ. 4. 2).



Εικ. 4. 1: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης PLD.



Εικ. 4. 2: Δημιουργία πλάσματος στο εσωτερικό του θαλάμου, κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης

Επίσης υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης των αναπτυσσόμενων υμενίων με τη χρήση φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης και *in situ* μελέτη του πλάσματος με τη βοήθεια οπτικής ίνας που συγκεντρώνει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία των σωματιδίων του πλάσματος, η οποία αναλύεται σε μονοχρωμάτορα, καταγράφεται και μελετάται.

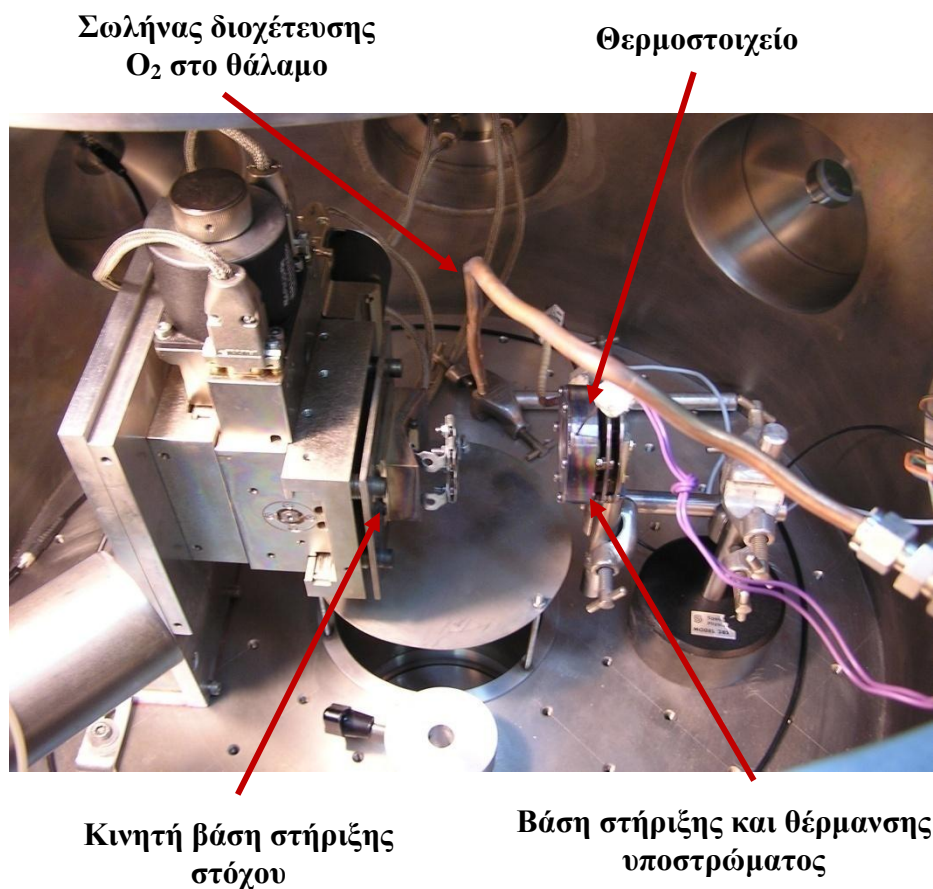
Η εναπόθεση του λεπτού υμενίου μπορεί να γίνει είτε σε υψηλό κενό, είτε με ροή οξυγόνου (στην περίπτωση της εναπόθεσης οξειδίου κάποιου μετάλλου) σε συγκεκριμένη πίεση, που διατηρείται σταθερή με δυναμικό τρόπο. Η είσοδος του αντιδρώντος αερίου (O_2 καθαρότητας 99,999%) γίνεται μέσω ενός σωλήνα και η 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.

Το εσωτερικό του θαλάμου εναπόθεσης

Στην Εικ. 4. 3 απεικονίζονται τα επιμέρους τμήματα, που βρίσκονται στο εσωτερικό του θαλάμου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.

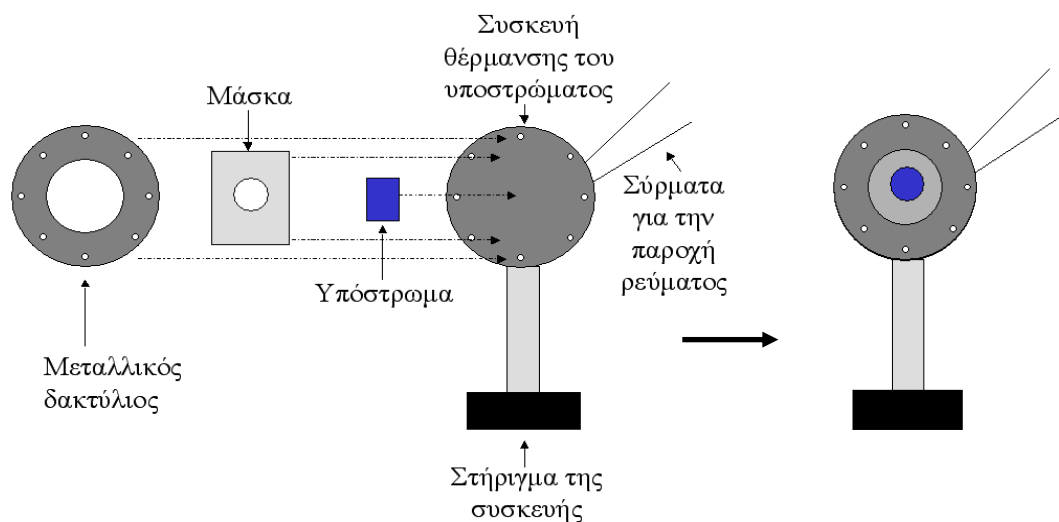
Ο προς αποδόμηση στόχος, (είτε μεταλλικός είτε κεραμικός) τοποθετείται σε βάση, η οποία έχει τη δυνατότητα να κινείται σε δύο διαστάσεις κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσής του στόχου από το laser και η οποία επικοινωνεί μέσω προγράμματος (NEAT) με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Μέσω του προγράμματος αυτού, είναι καθορισμένη η κίνησή της σε οριζόντια και κάθετη διεύθυνση εκτελώντας σχήμα μαιάνδρου. Η κίνηση του στόχου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης είναι απαραίτητη, καθώς έτσι επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αποδόμησή του και η αποφυγή σχηματισμού κρατήρα. Ο σχηματισμός κρατήρα στο στόχο, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των σωματιδίων που εκπέμπονται προς το υπόστρωμα και τη διάτρηση του στόχου.



Εικ. 4. 3: Απεικόνιση του εσωτερικού του θαλάμου εναπόθεσης.

Σε κάθετη απόσταση 50mm από το στόχο τοποθετείται η βάση στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος. Η PLD είναι μία μέθοδος εναπόθεσης που δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης λεπτών υμενίων καλής ποιότητας, ακόμα και χωρίς θέρμανση. Παρ' όλα αυτά πολλές φορές είναι απαραίτητη η θέρμανση του υποστρώματος κατά τη διάρκεια εναπόθεσης. Στην Εικ. 4. 4 φαίνεται η διαδικασία τοποθέτησης του

υποστρώματος στη βάση στήριξης και θέρμανσής του. Το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο πάνω σε ένα φούρνο, ο οποίος καθορίζει σε κάθε εναπόθεση την επιθυμητή θερμοκρασία του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα μέσω ενός σύρματος διέρχεται ρεύμα, που παρέχεται από τροφοδοτικό που βρίσκεται εκτός του θαλάμου, και μέσω αυτού ρυθμίζεται η τιμή της έντασης του ρεύματος και συνεπώς και η θερμοκρασία του υποστρώματος. Επίσης μέσα στη συσκευή θέρμανσης τοποθετείται θερμοστοιχείο το οποίο κάθε στιγμή δείχνει τη θερμοκρασία του υποστρώματος, μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης του θερμοστοιχείου, μετρώντας τη διαφορά δυναμικού (mV).



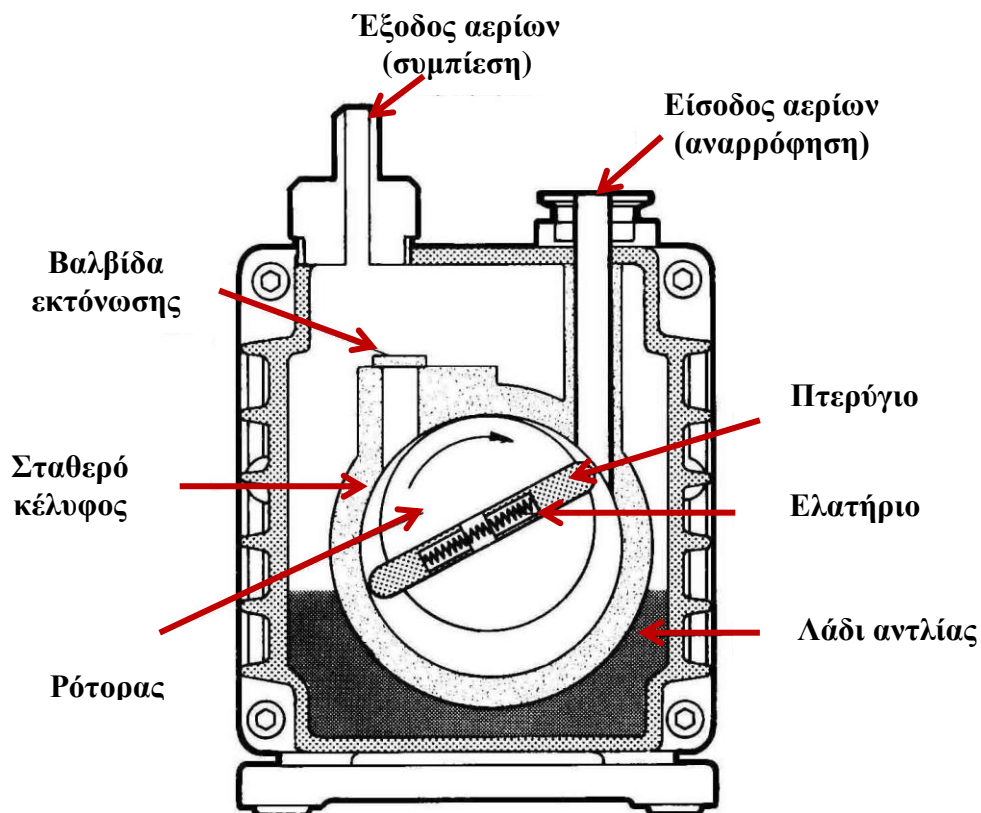
Εικ. 4. 4: Σχηματική διάταξη στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος

Το σύστημα άντλησης κενού

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το κενό και η ροή του οξυγόνου μέσα στο θάλαμο, ρυθμίζονται από τις αντλίες που βρίσκονται κάτω από αυτόν (Εικ. 4. 1). Στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, υπάρχουν δυο συστήματα άντλησης προσαρμοσμένα στο θάλαμο, καθένα από τα οποία αποτελείται από μια περιστροφική αντλία και μια διαχύσεως. Αυτά αποτελούν δύο ανεξάρτητα αντλητικά συστήματα, με ξεχωριστά όργανα παρακολούθησης του κενού.

Περιστροφικές αντλίες

Περιστροφικές ονομάζονται οι αντλίες που απομακρύνουν τον αέρα χρησιμοποιώντας τις βασικές αρχές της περιστροφής (rotation) [4. 6]. Γενικά οι περιστροφικές αντλίες αποτελούνται από το κέλυφος ή περίβλημα που είναι σταθερό (ή ακίνητο) και περικλείει ένα χώρο, μέσα στον οποίο περιστρέφεται ο ρότορας (ή ρότορες), που μπορεί να είναι οδοντωτοί τροχοί (γρανάζια), λοβοί, κοχλίες κτλ. (Εικ. 4. 5).



Εικ. 4. 5: Περιστροφική αντλία [4. 6].

Αέρας εισέρχεται με κυκλική κίνηση στην αντλία από την είσοδο (αναρρόφηση), παγιδεύεται σε ένα χώρο ανάμεσα στα περιστρεφόμενα μέρη και στο κέλυφος και προωθείται με την περιστροφή προς την έξοδο (συμπύεση) της αντλίας, όπου ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Ο άξονας του ρότορα συνδέεται μηχανικά με κατάλληλο ηλεκτροκινητήρα που προσδίδει στο ρότορα την απαραίτητη ροπή για την περιστροφή του. Η σύνδεση άξονα-ρότορα μπορεί να γίνει και μαγνητικά. Η παροχή της αντλίας αυτής εξαρτάται από την συχνότητα περιστροφής του ρότορα. Με την υπερβολική αύξηση της πίεσης στην περιοχή κατάθλιψης των περιστροφικών αντλιών,

θα προκληθεί βλάβη. Για να αποφευχθούν οι βλάβες σε αυτή την περιοχή, θα πρέπει να τοποθετούνται κατάλληλες βαλβίδες εκτόνωσης (ή ανακούφισης), οι οποίες θα ανοίγουν όταν η πίεση ξεπεράσει μια ορισμένη τιμή, οπότε και θα προστατεύεται η αντλία [4. 7].

Η διαδικασία άντλησης στις περιστροφικές αντλίες χωρίζεται σε **τρεις** φάσεις. Η μάζα του αερίου που μεταφέρεται καθορίζεται από την σχετική θέση και διαμόρφωση του κελύφους αλλά και του ρότορα. Η μάζα του αερίου μεταβαίνει από την αναρρόφηση προς την συμπίεση. **Αρχικά**, η μεταφερόμενη μάζα βρίσκεται σε επαφή με το αέριο στην αναρρόφηση και είναι απομονωμένη από την συμπίεση. Στην **δεύτερη φάση**, η μάζα του αερίου βρίσκεται μεταξύ ρότορα και κελύφους, απομονωμένη από την αναρρόφηση και την συμπίεση. Στην **τρίτη**, και τελευταία φάση, η μάζα του αερίου έρχεται σε επαφή με την συμπίεση και απομονωμένη από την αναρρόφηση. Για την σωστή λειτουργία της αντλίας θα πρέπει η επαφή των πτερυγίων του ρότορα με την αναρρόφηση και την κατάθλιψη να γίνεται βαθμιαία, ενώ δεν θα πρέπει να υπάρχει σε καμία φάση επαφή μεταξύ αναρρόφησης και κατάθλιψης [4. 7].

Σημειώνεται ότι ολόκληρος ο μηχανισμός είναι βυθισμένος σε λάδι, το οποίο λιπαίνει τα κινούμενα μέρη και λειτουργεί ως σφραγιστικό μέσο. Αυτός ο τύπος αντλίας είναι ο πλέον διαδεδομένος σήμερα για δημιουργία κενού σε πιέσεις που φτάνουν τα 10^{-2} έως 10^{-3} mbar. Η περιστροφική αντλία λειτουργεί αποδοτικά, λόγω κατασκευής της, σε πιέσεις από 10^3 mbar μέχρι 10^{-2} mbar.

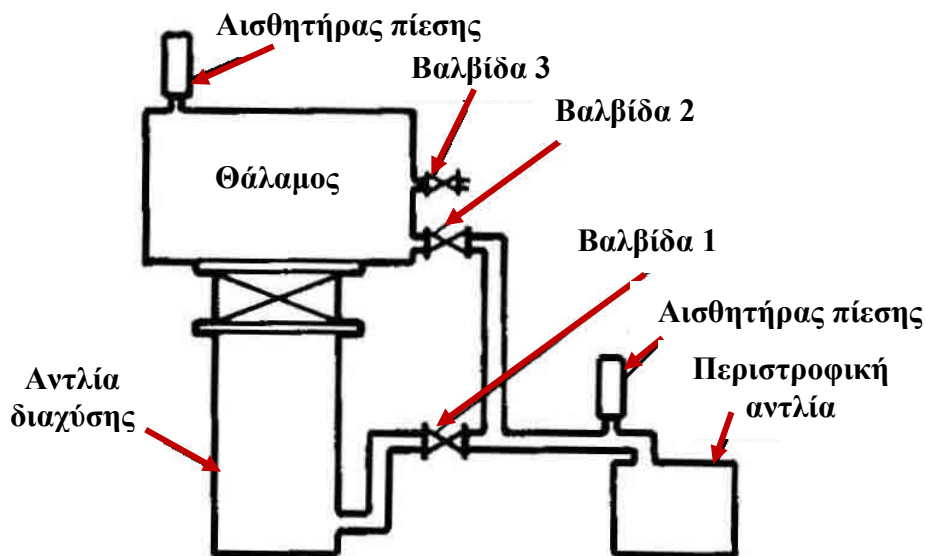
Αντλίες διαχύσεως

Για να επιτευχθούν χαμηλότερες πιέσεις από 10^{-2} mbar, που χαρακτηρίζονται ως Υψηλό Κενό (High Vacuum), ο αέρας δεν ανταποκρίνεται επαρκώς στην προσπάθεια συμπίεσης και ώθησής του από έμβολα και στροφείς. Σε τόσο χαμηλές πιέσεις τα μόρια των αερίων λειτουργούν μάλλον ως ανεξάρτητα σωματίδια που περιφέρονται στο εσωτερικό της αντλίας, παρά ως ένα συνεχές ρευστό. Ο πλέον διαδεδομένος τύπος αντλίας υψηλού κενού (10^{-2} mbar μέχρι και 10^{-6} mbar) είναι η αντλία διαχύσεως.

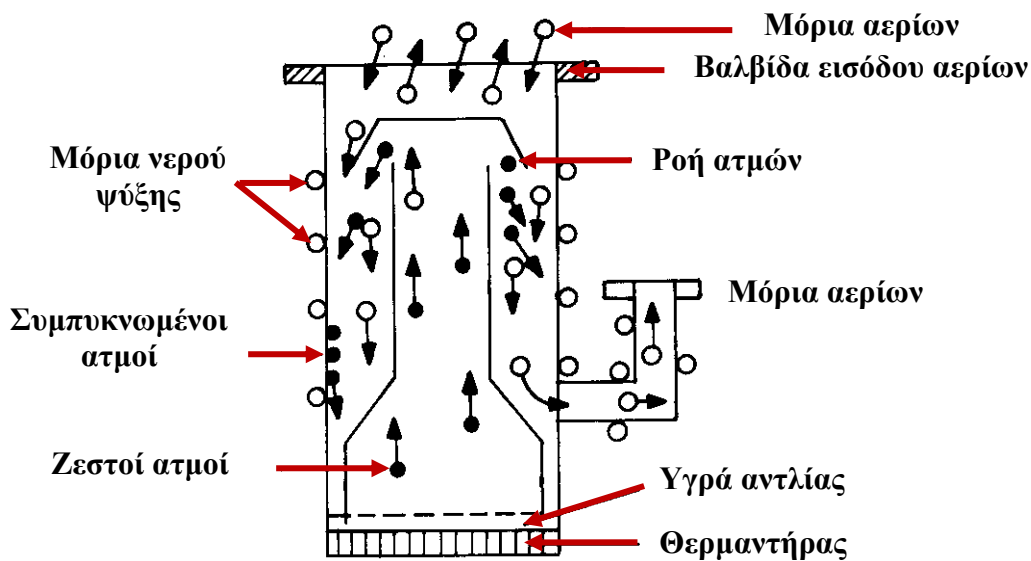
Η λειτουργία της, προϋποθέτει την ύπαρξη κατάλληλης αντλίας υποστήριξης, συνήθως μία περιστροφική αντλία, που είναι συνδεδεμένη στην έξοδο της αντλίας διαχύσεως (Εικ. 4. 6) και δημιουργεί το προαπαιτούμενο κενό. Ο μηχανισμός λειτουργίας της αντλίας διαχύσεως είναι ο εξής (Εικ. 4. 7):

Στη βάση της αντλίας διαχύσεως υπάρχει μια ποσότητα ειδικού συνθετικού λαδιού (συνήθως λάδι 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 ένα κεντρικό σωλήνα της αντλίας και εκτονώνεται μέσα από ακροφύσια με κατεύθυνση προς την 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 στην βάση της αντλίας όπου θερμαίνονται εκ νέου και επαναλαμβάνεται ο ανώτερος κύκλος. Τα τοιχώματα της αντλίας ψύχονται εξωτερικά, είτε με σύστημα ροής ψυχρού αέρα είτε με σερπαντίνα από την οποία περνάει νερό ψύξης.

Οι αντλίες διαχύσεως εμφανίζουν ένα σημαντικό μειονέκτημα, που ονομάζεται το φαινόμενο της αναρρόφησης (back-streaming) του λαδιού της αντλίας μέσα στο θάλαμο κενού. Γι' αυτό το λόγο δεν είναι κατάλληλες για χρήση σε ευαίσθητο αναλυτικό εξοπλισμό ή άλλες εφαρμογές που απαιτούν εξαιρετικά καθαρό περιβάλλον.



Εικ. 4. 6: Διάγραμμα σύνδεσης περιστροφικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως[4. 9].



Εικ. 4. 7: Αντλία διαχύσεως [4. 9].

Αποδόμηση του στόχου

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή για την αποδόμηση του στόχου (Zn, ZnO), χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικοί τύποι laser:

- ένα παλμικό KrF excimer laser που εκπέμπει στο υπεριώδες σε μήκος κύματος ακτινοβολίας 248 nm και
- ένα Nd:YAG laser στερεού που εκπέμπει στο υπέρυθρο σε θεμελιώδες μήκος κύματος ακτινοβολίας 1064 nm.

Για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων με την τεχνική της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser, ένας από τους παράγοντες που επηρεάζει την ποιότητά τους, είναι το μήκος κύματος εκπομπής του χρησιμοποιούμενου laser. Είναι γνωστό ότι ο συντελεστής απορρόφησης αυξάνεται με τη μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος, ενώ αντίστοιχα το βάθος διείσδυσης στο υλικό μειώνεται [4. 10], γεγονός που καθορίζει τη σύσταση του πλάσματος και συνεπώς την ποιότητα του εναποτεθειμένου υμενίου. Έχει βρεθεί ότι η βέλτιστη περιοχή μηκών κύματος εκπομπής laser είναι μεταξύ 200-550 nm, γι' αυτό το λόγο και τα laser που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως τύπου excimer και Nd:YAG.

Στην συγκεκριμένη διάταξη μια γεννήτρια παλμών, ρυθμίζει τη συχνότητα παλμού των laser στα 10 Hz (διάρκεια παλμού ~10ns), ένα ενεργόμετρο (Εικ. 4. 1) καταγράφει την ενέργεια των lasers ανά παλμό, ενώ ο στόχος είναι τοποθετημένος με τέτοιο τρόπο μέσα στο θάλαμο (Εικ. 4. 3), ώστε η εστιασμένη δέσμη του εκάστοτε κάθε φορά laser να προσπίπτει σε αυτόν υπό γωνία 45°.

Excimer laser

Ο όρος excimer laser προέρχεται από την σύντμηση των λέξεων “excited dimer”, που σημαίνει διεγερμένο διμερές. Μερικές φορές αναφέρεται και ως exciplex laser, το οποίο προέρχεται από την σύντμηση των λέξεων “excited complex”, σημαίνει διεγερμένο σύμπλεγμα και είναι ο όρος που θα έπρεπε να χρησιμοποιείται αντί του excimer laser.

Το excimer laser ανήκει στην κατηγορία των lasers όπου το ενεργό μέσο είναι αέριο (μίγμα). Συνεπώς για την λειτουργία του χρησιμοποιεί, συνήθως, τον συνδυασμό ενός αδρανούς αερίου (όπως αργό, κρυπτό ή ξένο) και ενός αντιδρώντος αερίου (όπως φθόριο ή χλώριο). Οι πιέσεις των δύο αυτών συστατικών ανέρχονται από μερικές δεκάδες μέχρι μερικές εκατοντάδες Torr. Το μίγμα συμπληρώνεται με ήλιον (He) ή σε μερικές περιπτώσεις με νέον (Ne) (γνωστά και ως buffer gases), μέχρι η συνολική πίεση να φτάσει μερικές ατμόσφαιρες. Πιο συγκεκριμένα για να λειτουργήσει το laser στα 193 nm το μίγμα αποτελείται από 50 Torr F₂, 300 Torr Ar και 945 Torr He (αδρανές ρυθμιστικό αέριο, buffer gas) και το διμερές που δημιουργείται είναι το ArF. Για να λειτουργήσει το laser στα 248 nm το μίγμα αποτελείται από 50 Torr F₂, 130 Torr Kr και 945 Torr He (αδρανές ρυθμιστικό αέριοbuffer gas) και το διμερές που δημιουργείται είναι το KrF.

Υπό συνθήκες ηλεκτρονικής διέγερσης, σχηματίζεται ένα “ψευδομόριο”, το οποίο ονομάζεται διεγερμένο διμερές (excimer) και μπορεί να υπάρξει μόνο σε διεγερμένη κατάσταση, παράγοντας ακτινοβολία laser στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Το διεγερμένο διμερές έχει μια δέσμια διεγερμένη στάθμη και μια απωστική θεμελιώδη στάθμη. Αυτό συμβαίνει γιατί τα ευγενή αέρια είναι αδρανή και δεν σχηματίζουν εύκολα χημικές ενώσεις. Μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης αρκετών χιλιάδων Volt (έως και 35 kV) τα ευγενή αέρια μεταβαίνουν σε διεγερμένες καταστάσεις και τότε μπορούν να σχηματίσουν προσωρινώς “δέσμια” μόρια με τους εαυτούς τους (dimers,

διμερή) ή με αλογόνα (complexes) (Πιν. 4. 1). Το διεγερμένο διμερές που σχηματίστηκε μπορεί να αποδιεγερθεί με το να μεταβεί στην θεμελιώδη στάθμη μέσω αυθόρμητης ή εξαναγκασμένης εκπομπής. Όταν μεταβεί στην θεμελιώδη κατάσταση, βρίσκεται σε ένα ισχυρά αποθητικό περιβάλλον και πολύ γρήγορα (περίπου στην διάρκεια ενός picosecond) διασπάται σε δυο μη δέσμια άτομα. Λόγω αυτού του αποθητικού περιβάλλοντος που επικρατεί στην θεμελιώδη κατάσταση, αυτή θεωρείται πάντα άδεια. Η παραπάνω διαδικασία υποδηλώνει την αναστροφή πληθυσμών ανάμεσα στις δυο καταστάσεις (θεμελιώδη, διεγερμένη), δηλαδή την απαραίτητη προϋπόθεση για δράση laser.

Η διάρκεια του παλμού είναι 10 ns, περιοριζόμενη από την έναρξη ασταθειών στην εκκένωση (δημιουργία τόξου). Η εξωτερική γεννήτρια παλμών τροφοδοτεί το laser με 10 Hz και η μέση ενέργεια ανά παλμό είναι 40 mJ για το laser στα 193 nm και 80-90 mJ για το laser στα 248 nm.

Πιν. 4. 1: Τύποι excimer laser και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στο οποίο εκπέμπουν.

Excimer laser	Μήκος Κύματος (nm)
Ar ₂ [*]	126 nm
Kr ₂ [*]	146 nm
F ₂	157 nm
Xe ₂ [*]	172&175 nm
ArF	193 nm
KrF	248 nm
XeBr	282 nm
XeCl	308 nm
XeF	351 nm
CaF ₂	193 nm
KrCl	222 nm
Cl ₂	259 nm
N ₂	337 nm

Nd: YAG laser

Το Nd:YAG είναι ένα από τα πιο γνωστά laser στερεάς κατάστασης, το ενεργό υλικό είναι ιόντα εμποτισμένα σε διαφανή διηλεκτρικά υλικά κρυσταλλικής ή γυάλινης

δομής, τα οποία λειτουργούν ως υλικά υποδοχής. Εδώ το υλικό υποδοχής είναι ένας κρύσταλλος $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) στον οποίο μερικά ιόντα Y^{3+} έχουν αντικατασταθεί από ιόντα Nd^{3+} (όμοιο μέγεθος με αυτά που αντικατέστησαν).

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). Ακολουθεί η εξαναγκασμένη πορεία των παραγόμενων φωτονίων μέσα από τον κρύσταλλο (ενεργό μέσο) μέχρι την κατάλληλη χρονική στιγμή, οπότε και ανοίγει ένας διακόπτης (Q-switched) και περνά η ακτίνα laser. Η λειτουργία αυτού του διακόπτη είναι να επιτρέπει την αναστροφή πληθυσμών, χωρίς την εκπομπή ακτίνας laser, μέχρι μια ορισμένη χρονική στιγμή, όπου τότε ανοίγοντάς τον, παράγεται ακτινοβολία laser με πάρα πολύ μεγάλη ένταση [4. 11].

Το Nd: YAG μπορεί να λειτουργήσει είτε ως παλμικό, είτε ως laser συνεχούς ακτινοβολίας και εκπέμπει χαρακτηριστικά φως σε μήκος κύματος στα 1064 nm, στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Ωστόσο με τη βοήθεια μη γραμμικών κρυστάλλων (οι οποίοι τοποθετούνται στην πορεία της αρχικής ακτινοβολίας που παράγεται από το laser) παράγεται η δεύτερη αρμονική (532 nm), με μίξη της IR συχνότητας με τη δεύτερη αρμονική παράγεται η τρίτη αρμονική (355 nm) και τέλος η τέταρτη αρμονική παράγεται με υποδιπλασιασμό της δεύτερης (266 nm). Το επιθυμητό μήκος κύματος που εξέρχεται από τη συσκευή επιτυγχάνεται χειροκίνητα, ρυθμίζοντας κατάλληλα τη θέση πρισμάτων εντός της συσκευής με ειδικούς μοχλούς. Για την παλμική λειτουργία του Nd: YAG χρησιμοποιείται ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό, ο διακόπτης Q (Q switch), ο οποίος είναι ένας ηλεκτροοπτικός διακόπτης που ανοίγει όταν η αναστροφή πληθυσμών φτάσει στη μέγιστη τιμή επιτρέποντας τη δράση του laser. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η δεύτερη αρμονική του Nd: YAG (532 nm) και η δέσμη του εστιάζεται στο στόχο όπως στην περίπτωση του excimer laser.

4.2 Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης υμενίων ZnO.

4.2.1 Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εναποτέθηκαν υμένια ZnO και προσμειγμένα υμένια ZnO με αλουμίνιο (Al) και ίνδιο (In) σε γυαλί με τη μέθοδο της

Παλμικής Εναπόθεσης με Laser. Στην περίπτωση του καθαρού ZnO, διερευνήθηκε η επίδραση του μήκους κύματος του laser, της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂, της θερμοκρασίας του υποστρώματος, του είδους του στόχου (μεταλλικός-κεραμικός) και της πυκνότητας ενέργειας του laser στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υμενίου.

Μετά από επιλογή των βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης ZnO πραγματοποιήθηκε πρόσμειξη του ZnO με Al και In σε διαφορετικές περιεκτικότητες και διερευνήθηκε η επίδραση του είδους και του ποσοστού της πρόσμειξης στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υμενίου.

Ακολούθως παρουσιάζονται συνοπτικώς οι επιμέρους πειραματικές συνθήκες εναπόθεσης, για κάθε μια από τις σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

1. Αρχικά εναποτέθηκαν υμένια ZnO από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση Nd: YAG laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 532 nm παρουσία αντιδρώντος αερίου O₂. Το Nd: YAG laser επιλέχθηκε αρχικώς έναντι του excimer laser, λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας στη χρήση του, του χαμηλότερου λειτουργικού του κόστους και της σταθερής ενέργειας που έχει καθ' όλη τη διάρκεια της εναπόθεσης. Διερευνήθηκε η επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂ στις ιδιότητες του εναποτεθειμένου υμενίου. Η διοχέτευση O₂ κρίνεται απαραίτητη για το σχηματισμό του ZnO. Στον Πιν. 4. 2 που ακολουθεί συνοψίζονται οι παράμετροι της εναπόθεσης.

Πιν. 4. 2: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων ZnO από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση Nd:YAG laser (532 nm)

Σταθερές παράμετροι	
Τύπος και μήκος κύματος laser	Nd: YAG, 532 nm, 10ns, 10Hz
Πυκνότητα ενέργειας του laser	2.6 J/cm ²
Είδος στόχου	Μεταλλικός στόχος Zn
Θερμοκρασία υποστρώματος	300°C
Χρόνος εναπόθεσης	2 ώρες
Μεταβαλλόμενη παράμετρος	
Πίεση του αντιδρώντος αερίου (O ₂)	5, 10, 20, 30,40, 50 Pa

2. Στη συνέχεια, εναποτέθηκαν υμένια ZnO από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση excimer laser μήκους κύματος 248 nm παρουσία αντιδρώντος αερίου O₂. Διερευνήθηκε η επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂ και της θερμοκρασίας του υποστρώματος στις ιδιότητες του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO. Στον Πιν. 4. 3 που ακολουθεί συνοψίζονται οι παράμετροι της εναπόθεσης.

Πιν. 4. 3: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων ZnO, από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση excimer laser (248 nm)

Σταθερές παράμετροι	
Τύπος και μήκος κύματος laser	Excimer, 248 nm, 10ns, 10Hz
Πυκνότητα ενέργειας του laser	2.6 J/cm ²
Είδος στόχου	Μεταλλικός στόχος Zn
Θερμοκρασία υποστρώματος	100°C και 300°C
Χρόνος εναπόθεσης	2 ώρες
Μεταβαλλόμενη παράμετρος	
Πίεση του αντιδρώντος αερίου (O ₂)	5, 10, 20, 30,40, 50 Pa

3. Ακολούθως, εναποτέθηκαν υμένια ZnO από την αποδόμηση κεραμικού πυροσυσσωματωμένου στόχου ZnO με τη χρήση excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm παρουσία αντιδρώντος αερίου O₂. Διερευνήθηκε η επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂ στις ιδιότητες του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO. Στον Πιν. 4. 4 συνοψίζονται οι παράμετροι της εναπόθεσης. Ακόμη για δεδομένη τιμή πίεσης αντιδρώντος αερίου διερευνήθηκε η επίδραση που έχει στις ιδιότητες του αναπτυσσόμενου υμενίου ZnO η πυκνότητα ενέργειας του laser (Πιν. 4. 5).

Πιν. 4. 4: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm). Επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου.

Σταθερές παράμετροι	
Τύπος και μήκος κύματος laser	Excimer, 248 nm, 10ns, 10Hz
Πυκνότητα ενέργειας του laser	2.4 J/cm ²

Είδος στόχου	Κεραμικός στόχος ZnO
Θερμοκρασία υποστρώματος	300°C
Χρόνος εναπόθεσης	1.5 ώρα
Μεταβαλλόμενη παράμετρος	
Πίεση του αντιδρώντος αερίου (O ₂)	5, 10, 20, 30,40, 50 Pa

Πιν. 4. 5: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm). Επίδραση της πυκνότητας ενέργειας του laser.

Σταθερές παράμετροι	
Τύπος και μήκος κύματος laser	Excimer, 248 nm, 10ns, 10Hz
Πίεση του αντιδρώντος αερίου (O ₂)	20 Pa
Είδος στόχου	Κεραμικός στόχος ZnO
Θερμοκρασία υποστρώματος	300°C
Χρόνος εναπόθεσης	1.5 ώρα
Μεταβαλλόμενη παράμετρος	
Πυκνότητα ενέργειας του laser	2.8, 2.4, 2.1, 1.8, 1.2 J/cm ²

4. Στη συνέχεια, και έχοντας επιλέξει τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης ZnO (Μήκος κύματος laser, είδος στόχου, θερμοκρασία υποστρώματος, πίεση αντιδρώντος αερίου, ροή ενέργειας laser), πραγματοποιήθηκε πρόσμειξη του ZnO με Al και In σε διάφορα ποσοστά. Οι πειραματικές συνθήκες εναπόθεσης των Al:ZnO και των In:ZnO συνοψίζονται στον Πιν. 4. 6 που ακολουθεί.

Πιν. 4. 6: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων Al:ZnO και In:ZnO

Σταθερές παράμετροι	
Τύπος και μήκος κύματος laser	Excimer, 248 nm, 10ns, 10Hz
Πίεση του αντιδρώντος αερίου (O ₂)	20 Pa
Πυκνότητα ενέργειας του laser	2.4 J/ cm ²

Θερμοκρασία υποστρώματος	300°C
Χρόνος εναπόθεσης	1.5 ώρα
Μεταβαλλόμενη παράμετρος	
Είδος στόχου	Σύνθετος κεραμικός στόχος <ul style="list-style-type: none"> • 1, 3, 5 κ.β %. Al:ZnO • 1, 3, 5 κ.β %. In:ZnO

Η δομή των εναποτεθειμένων υμενίων χαρακτηρίστηκε με Περιθλασίμετρο Ακτίνων X (XRD, Bruker D8 Focus) και η μορφολογία της επιφάνειάς τους με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM, JEOL JSM 6380-LV). Το ανάγλυφο των εναποτεθειμένων υμενίων μελετήθηκε με Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM, DME Dualscope DS95), απ' όπου και υπολογίστηκε η μέση επιφανειακή τους τραχύτητα. Η διαπερατότητα των υμενίων ZnO σε εύρος 300-800 nm μήκους κύματος ακτινοβολίας μετρήθηκε με τη βοήθεια Φασματοφωτομέτρου (Perkin Elmer Lambda 19). Τέλος, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων μετρήθηκε με την τεχνική Van der Pauw τεσσάρων σημείων (Παράρτημα I). Σημειώνεται ότι όλες οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακόμη, οι τιμές που εμπεριέχονται σε όλες τις γραφικές παραστάσεις αποτελούν τη μέση τιμή των αποτελεσμάτων, που προέκυψαν μετά από τέσσερις επαναλήψεις της εκάστοτε μέτρησης.

4.2.2 Προετοιμασία υποστρώματος και στόχου.

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις εναποθέσεις των υμενίων ZnO ήταν γυαλί με κύριο συστατικό το Na ορθογώνιου σχήματος, διαστάσεων 2cm x 2cm x 0.2cm. Πριν από κάθε εναπόθεση το υπόστρωμα καθαρίζετο με διάλυμα ακετόνης προανάλυσης σε υπερήχους για 10min. Στη συνέχεια τοποθετείτο στη βάση στήριξης και θέρμανσής του, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 4.1 και απεικονίζεται στην Εικ. 4. 4. Η θέση του υποστρώματος ήταν τέτοια ώστε σε κάθε εναπόθεση να βρίσκεται ακριβώς απέναντι από το στόχο, για να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία του υμενίου. Η απόσταση του στόχου από το υπόστρωμα ήταν 50 mm, ώστε να υπάρχει υψηλός ρυθμός εναπόθεσης και ικανοποιητικό πάχος υμενίου.

Τόσο ο μεταλλικός (Zn) όσο και οι κεραμικοί στόχοι (ZnO, Al:ZnO, In:ZnO) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε μορφή δισκίου πάχους 2mm και ακτίνας 15mm. Ο

μεταλλικός στόχος Zn παρασκευάστηκε με συμπίεση υπερκάθαρης μεταλλικής ράβδου Zn και ο κεραμικός στόχος ZnO με ομογενοποίηση, συμπίεση και έψηση στους 1100°C κεραμικής σκόνης ZnO. Όσον αφορά τους σύνθετους κεραμικούς στόχους Al:ZnO και In:ZnO παρασκευάστηκαν με ανάμειξη, ομογενοποίηση, συμπίεση και έψηση στους 1100°C κεραμικής σκόνης ZnO-Al₂O₃ και ZnO-I₂O₃ αντιστοίχως, στις εκάστοτε κατάλληλες αναλογίες.

Πριν από κάθε εναπόθεση, ο στόχος λειανόταν με λειαντικά χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου και στη συνέχεια καθαρίζονταν με διάλυμα ακετόνης. Είναι σημαντικό για τους στόχους να έχουν ομαλή επιφάνεια ώστε οι ακτίνες του laser να μη σκεδάζονται στην επιφάνειά τους. Στη συνέχεια τοποθετούνταν στην κινητή βάση (Εικ. 4. 3) μέσα στο θάλαμο, η οποία ήταν συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

4.2.3 Διαδικασία εναπόθεσης υμενίων.

Η διαδικασία εναπόθεσης των υμενίων ZnO με τη μέθοδο PLD περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

- Τοποθέτηση του εκάστοτε στόχου στην κινούμενη βάση.
- Ευθυγράμμιση της δέσμης του laser ώστε να προσπίπτει στο κέντρο του στόχου.
- Τοποθέτηση του υποστρώματος στη βάση στήριξής του σε απόσταση 50 mm από το στόχο.
- Κλείσιμο του θαλάμου εναπόθεσης, λειτουργία περιστροφικών αντλιών μέχρις ότου ο μετρητής πίεσης να δείξει 10^{-2} mbar και στη συνέχεια λειτουργία αντλιών διαχύσεως, ώστε να δημιουργηθούν συνθήκες υψηλού κενού στο εσωτερικό του θαλάμου.
- Τροφοδότηση με ρεύμα της βάσης στήριξης του υποστρώματος και έλεγχος της θερμοκρασίας του υποστρώματος με τη βοήθεια του θερμοστοιχείου.
- Κλείσιμο των αντλιών διαχύσεως, όταν η πίεση είναι περίπου 10^{-6} mbar, και διοχέτευση αερίου O₂, με τη βοήθεια ενός πολύ λεπτού σωλήνα. Η πίεση (δυναμική πίεση) σταθεροποιείτο, μέσω μιας μικρομετρικής βαλβίδας, στην επιθυμητή τιμή η οποία ελεγχόταν μέσω ψηφιακού μανομέτρου.
- Προγραμματισμός, με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, του αριθμού των κινήσεων της βάσης του στόχου, καθώς και του χρόνου παραμονής του σε κάθε σημείο.

- Σταθεροποίηση και καταγραφή της ενέργειας του laser, με τη βοήθεια ενεργόμετρου, ανά τακτά χρονικά διαστήματα.
- Μετά το τέλος της εναπόθεσης, ακολουθούσε ψύξη του υποστρώματος χαμηλώνοντας την ένταση του ρεύματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα μέχρις ότου το υπόστρωμα φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Διοχετεύεται αέριο N₂ στο εσωτερικό του θαλάμου, μέχρις ότου η πίεση να γίνει 1 atm, όπου και μπορεί να ανοιχθεί ο θάλαμος.
- Αφαιρείται το δείγμα από τη βάση που φέρει το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο είχε εναποτεθεί το λεπτό υμένιο.

4.3 Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης μεταλλικών επαφών σε εναποτεθειμένα υμένια ZnO.

4.3.1 Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης υμενίων

Ενόψει της ολοκλήρωσης της εμπρόσθιας ωμικής επαφής της ηλιακής κυψέλης, σε δυο εναποτεθειμένα υμένια ZnO, που παρουσίασαν τις βέλτιστες δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, εναποτέθηκαν τέσσερα διαφορετικά είδη μεταλλικών επαφών.

Πιο συγκεκριμένα στα προμεμιγμένα υμένια 1κ.β.% Al:ZnO και 3κ.β.% In:ZnO, εναποτέθηκαν μεταλλικές επαφές Al/Au, Ti/Au, In/Au και Ag/Au. Η εναπόθεση λεπτού στρώματος ευγενούς μετάλλου (π.χ. Au) στην εκάστοτε μεταλλική επαφή, κρίθηκε απαραίτητη για την αντιμετώπιση της δημιουργίας επιφανειακού οξειδίου. Η ενδεχόμενη ύπαρξη επιφανειακού οξειδίου στη μεταλλική επαφή, θα προκαλούσε μείωση της ηλεκτρικής της αγωγιμότητας. Η εναπόθεση των μεταλλικών επαφών έγινε με τη χρήση κατάλληλης μάσκας διαμέτρου 2mm και οι συνθήκες εναπόθεσής συνοψίζονται στον Πιν. 4. 7

Όλες οι εναποτεθειμένες μεταλλικές επαφές χαρακτηρίστηκαν μορφολογικά με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM, JEOL JSM 6380-LV). Ακόμη ελήφθησαν καμπύλες I-V (μετάλλου-ημιαγωγού), σε ορθή και ανάστροφη πόλωση, ώστε να ταυτοποιηθεί το είδος της εκάστοτε επαφής μετάλλου-ημιαγωγού (ωμική ή Schottky). Σημειώνεται ότι όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η διαδικασία εναπόθεσης ήταν η ίδια με αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 4.2.3.

Πιν. 4. 7: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης μεταλλικών επαφών.

Σταθερές παράμετροι	
Τύπος και μήκος κύματος laser	KrF Excimer, 248 nm, 10ns, 10Hz
Πυκνότητα ενέργειας του laser	~2.6 J/ cm ²
Θερμοκρασία υποστρώματος	0°C
Χρόνος εναπόθεσης	15 min για κάθε στρώμα
Μεταβαλλόμενη παράμετρος	
Είδος στόχου	Μεταλλικός στόχος <ul style="list-style-type: none"> • Al και Au • Ti και Au • In και Au • Ag και Au

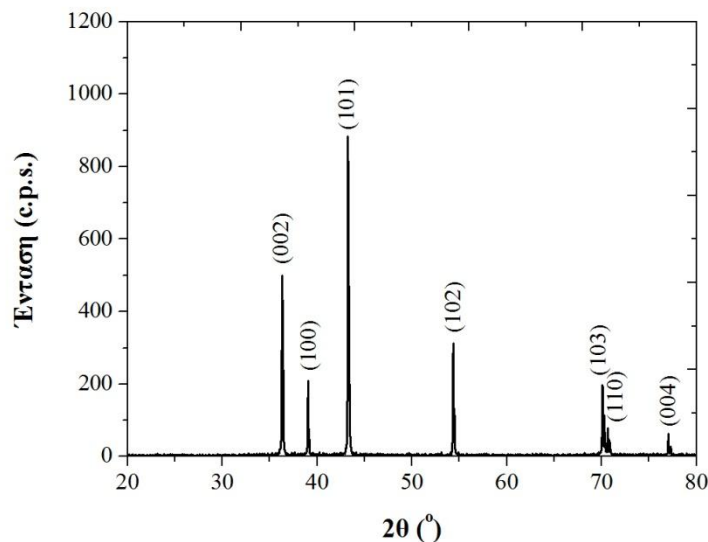
Κεφάλαιο 5

5 Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.1 Εναπόθεση υμενίων ZnO με τη μέθοδο PLD

5.1.1 Εναπόθεση υμενίων ZnO από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση Nd:YAG laser (532 nm)

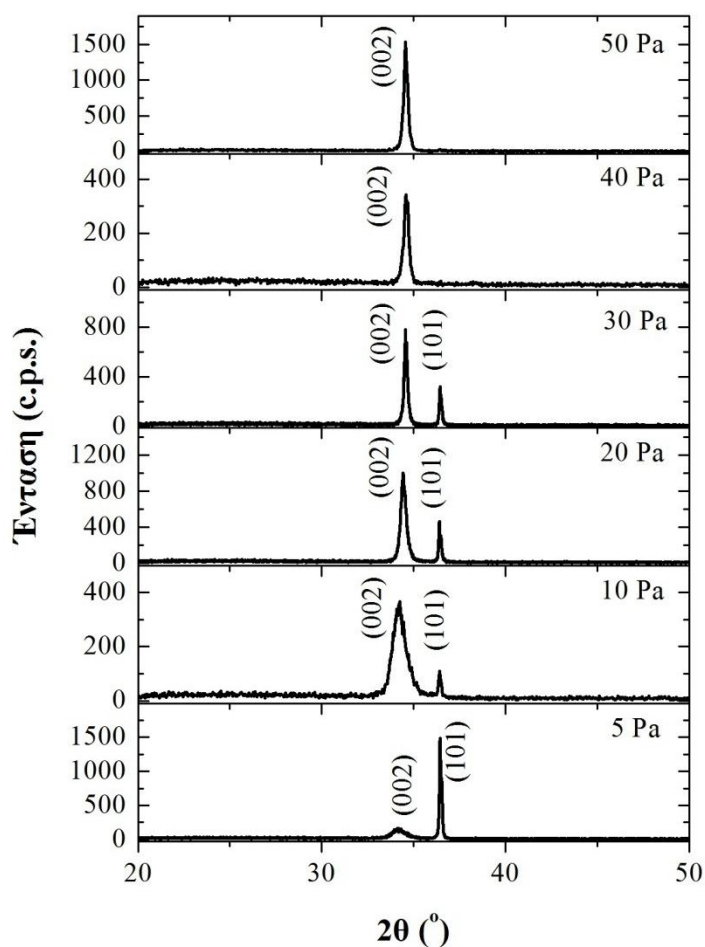
Υμένια ZnO εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn, με τη χρήση Nd: YAG laser, μήκους κύματος ακτινοβολίας 532 nm. Διερευνήθηκε η επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂ στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO. Στην Εικ. 5. 1 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X του μεταλλικού στόχου Zn.



Εικ. 5. 1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X μεταλλικού στόχου Zn.

Δομικές ιδιότητες υμενίων ZnO

Στην Εικ. 5. 2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υμενίων ZnO, εναποθετημένα υπό διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 10, 20, 30, 40 και 50 Pa). Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του ZnO αλλάζει με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου από (101) για πίεση O₂ 5Pa, σε (002) για πίεση O₂ 50 Pa. Δεδομένου ότι οι βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν την ανάπτυξη υμενίων ZnO με την χρήση Nd: YAG laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 532 nm είναι ελάχιστες και κυρίως αφορούν την επίδραση της θερμοκρασίας του υποστρώματος στις ιδιότητες του υμενίου [5. 1]-[5. 3], αντίστοιχο φαινόμενο δεν βρέθηκε να έχει παρατηρηθεί από άλλους ερευνητές. Ωστόσο πιστεύεται ότι η αλλαγή αυτή του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού με την αύξηση της πίεσης του O₂ σχετίζεται άμεσα με τη φυσική της συγκεκριμένης μεθόδου εναπόθεσης και θα γίνει προσπάθεια να ερμηνευτεί ακολούθως.

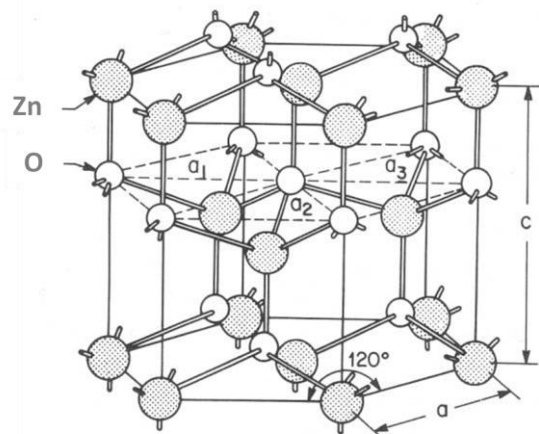


Εικ. 5. 2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X υμενίων ZnO, για διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (5 - 50 Pa).

Στην μέθοδο PLD, το πλάσμα που δημιουργείται αποτελείται από δύο κλάσματα σωματιδίων, τα ιόντα υψηλής ενέργειας έως και 100 eV και τα ιόντα – άτομα χαμηλότερης ενέργειας (10-50 eV) [5. 4]. Το υψηλότερης ενέργειας κλάσμα, μετά την αποδόμησή του από τον στόχο, εκτονώνεται πολύ πιο γρήγορα και φτάνει γρηγορότερα στο υπόστρωμα, από ότι το χαμηλότερης ενέργειας. Κατά συνέπεια, η υψηλή (κινητική) ενέργεια αυτών των σωματιδίων οδηγεί στα εξής φαινόμενα: (1) διείδυση αυτών στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου υμενίου, (2) ενεργοποίηση της κινητικότητας της επιφάνειας (διάχυση), (3) ενεργοποίηση των επιφανειακών αντιδράσεων, π.χ. ατόμων και μορίων με το αντιδρών αέριο και (4) σε επανεξάχνωση τόσο των ίδιων (προσκρουόμενων σωματιδίων) όσο και των χαλαρά συνδεδεμένων σωματιδίων από την επιφάνεια. Η επανεξάχνωση αυτή προκαλεί θέρμανση των σωματιδίων του κλάσματος με την χαμηλότερη ενέργεια (τα οποία εκτονώθηκαν αργότερα). Στην θερμικά αυτή επηρεασμένη ζώνη πραγματοποιείται πυρήνωση, η οποία εκτείνεται σε μήκος αρκετών χιλιοστών μπροστά από την επιφάνεια του υποστρώματος. Στη συνέχεια, οι πυρήνες αυτοί εναποτίθενται διαδοχικά και οδηγούν στην ανάπτυξη του υμενίου. Φαινόμενα πύκνωσης του υμενίου λόγω διείδυσης, ενεργοποίησης της κινητικότητας της επιφάνειας, διάχυσης, επανεξάχνωσης κ.α. επαναλαμβάνονται μετά από κάθε παλμό του laser που οδηγεί στην αποδόμηση του στόχου.

Η ανάπτυξη και η εξέλιξη της δομής ενός πολυκρυσταλλικού υμενίου μπορεί να αναλυθεί, εκτιμώντας την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του κρυστάλλου. Η συνολική ενέργεια ενός υμενίου που εναποτίθενται σε κάποιο υπόστρωμα, είναι το άθροισμα τριών συνιστωσών: (1) της επιφανειακής ενέργειας του υμενίου, (2) της ενέργειας της διεπιφάνειας υμενίου-υποστρώματος, και (3) της ενέργειας παραμόρφωσης του υμενίου [5. 5]. Ένα υμένιο θα αναπτυχθεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να ελαχιστοποιήσει την συνολική του ενέργεια.

Το ZnO κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και έχει τη δομή του βουρτσίτη. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του Fujimara et al. [5. 6], το (002) πλεγματοειδές επίπεδο έχει τη χαμηλότερη πυκνότητα επιφανειακής ενέργειας. Ως εκ τούτου, το ZnO αναπτύσσεται προτιμητέα κατά μήκος του c-άξονα διότι κατά αυτόν



τον τρόπο ελαχιστοποιείται η συνολική ενέργεια του κρυστάλλου. Γι' αυτό και στις περισσότερες περιπτώσεις τα υμένια ZnO αναπτύσσονται με το (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο, παράλληλα προς την επιφάνεια του εκάστοτε υποστρώματος (ο c-άξονας κάθετος στο υπόστρωμα).

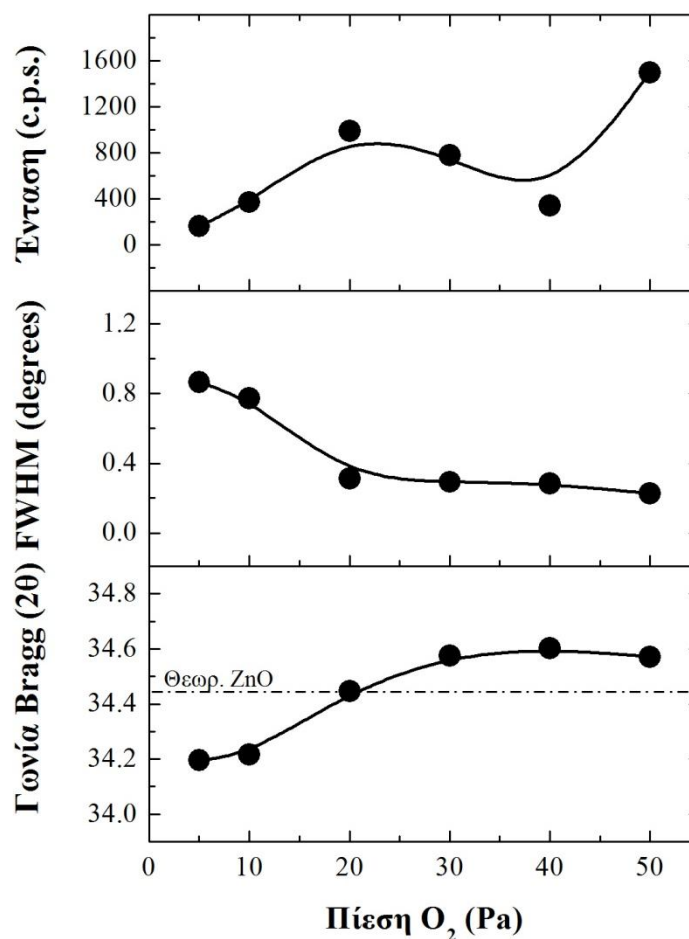
Ο Y.E. Lee κ.α. [5. 7] εναπόθεσαν υμένια ZnO με την τεχνική r.f. magnetron sputtering και διαπίστωσαν ότι ο ελαφρύς βομβαρδισμός του υμενίου με ιόντα αυξάνει την κινητικότητα των εναποτεθειμένων ατόμων, ενισχύοντας έτσι την διάχυση αυτών στα όρια των κόκκων, οδηγώντας στην ανάπτυξη κόκκων χαμηλής επιφανειακής ενέργειας (θερμοδυναμικά σταθερές δομές). Ωστόσο, σύμφωνα πάλι με τους ίδιους, σε ισχυρότερο βομβαρδισμό με ιόντα (όπως συμβαίνει στην εναπόθεση υμενίων με την PLD), το κρυσταλλογραφικό επίπεδο χαμηλότερης ενέργειας, που συνήθως είναι και το πυκνότερο, καταστρέφεται περισσότερο από ότι ένα λιγότερο πυκνό επίπεδο, διότι το τελευταίο επιτρέπει ευκολότερα την διείσδυση των ατόμων σε αυτό. Έτσι, τα υψηλότερης ενέργειας σωματίδια διεισδύουν ανάμεσα στους κόκκους του λιγότερου πυκνού πλεγματοειδούς επιπέδου, κινούνται παράλληλα στο επίπεδο του υποστρώματος και μεταφέρουν την ενέργειά τους σε μικρότερη αναλογία στο πλεγματοειδές επίπεδο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται διείσδυση μέσω διόδων (channelling). Στη δομή του βουρτσιτή όπου κρυσταλλώνεται το ZnO, το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (101) επιτρέπει αυτού του είδους τη διείσδυση των σωματιδίων. Συνεπώς, οι κρυσταλλίτες μπορούν να αναπτυχθούν αδιατάρακτα κατά μήκος του επιπέδου (101) και να λειτουργήσουν ως πυρήνες για την περαιτέρω ανάπτυξη των κόκκων [5. 8].

Στην μέθοδο PLD η αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητας των αποδομημένων σωματιδίων, λόγω των συγκρούσεων αυτών με τα μόρια του αερίου. Συνεπώς, όσο αυξάνει η πίεση του O₂, ο βομβαρδισμός του υμενίου θα είναι πιο ήπιος, δεδομένου ότι η κινητική ενέργεια των σωματιδίων που θα φτάνουν στο υπόστρωμα θα είναι μικρότερη. Συνεπώς, για το δεδομένο εύρος πιέσεων O₂ που διερευνήθηκαν, η αύξηση της πίεσης, ευνοεί την ανάπτυξη του (002) κρυσταλλογραφικού επιπέδου της δομής του ZnO. Αυτός ο μηχανισμός, της κινητικά ελεγχόμενης ανάπτυξης των υμενίων ZnO, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να εξηγήσει ακόμη και τον μικτό αυτόν κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό ((002) και (101)) που παρουσιάζουν τα υμένια ZnO, εναποτεθειμένα με την PLD. Σημειώνεται ότι, πέρα από την πίεση του αντιδρώντος αερίου, η δομή του τελικού υμενίου εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως το πάχος του υμενίου, ο

συντελεστής θερμικής διαστολής αυτού και του υποστρώματος, οι μηχανικές ιδιότητες κ.α.

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικ. 5. 3) συνοψίζονται η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου.

Από την εικόνα αυτή, είναι φανερό ότι η αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου προκαλεί αύξηση της έντασης της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002). Η μείωση που παρατηρείται για πίεση O₂ πιθανότατα να οφείλεται στη ολοκληρωτική μετάβαση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού ZnO από (101) σε (002). Ωστόσο το εύρος της κορυφής αυτής (FWHM), μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου. Η μείωση αυτή υποδηλώνει βελτίωση της κρυσταλλικότητας του υμενίου και παράλληλα αύξηση του μεγέθους των κόκκων αυτού.



Εικ. 5. 3: Η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου.

Το μέσο μέγεθος των κόκκων (D) μπορεί να εκτιμηθεί από τα δεδομένα της περίθλασης των ακτίνων- X , με τη βοήθεια της εξίσωσης των Debye - Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

όπου:

λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων- X

β είναι το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και

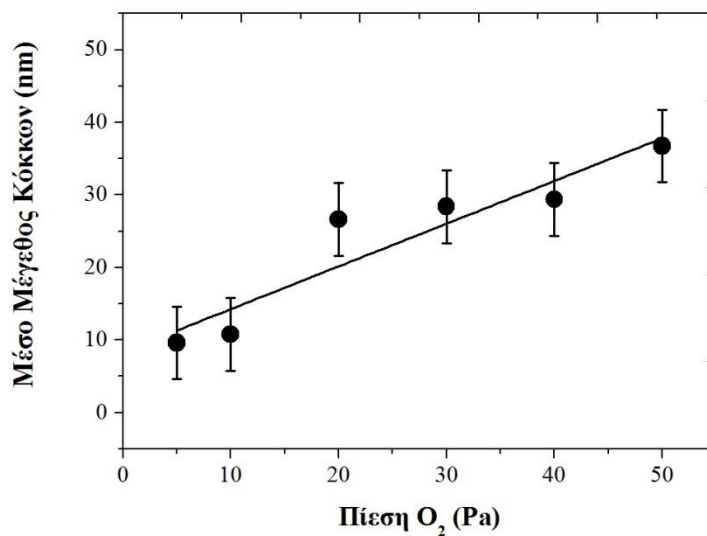
θ η γωνία περίθλασης Bragg

K σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυσταλλίτη (για σφαιρικό $K=0.9$)

Ωστόσο με τη συγκεκριμένη μέθοδο, μόνο η σχετική μεταβολή του μεγέθους των κόκκων μπορεί να ληφθεί υπόψη και όχι οι απόλυτες τιμές αυτών, δεδομένου ότι η εξίσωση των Debye – Scherrer:

- Ισχύει για κυβική συμμετρία
- Προϋποθέτει διόρθωση ως προς τη διεύρυνση της κορυφής που προκαλεί το όργανο
- Ενώ η σταθερά K μπορεί να λάβει τιμές από 0.62 έως 2.08 ανάλογα με τη μορφή του κρυσταλλίτη

Στην Εικ. 5. 4 φαίνεται η αύξηση του μέσου μεγέθους των κόκκων του ZnO , σε συνάρτηση με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O_2 . Το ZnO σπάνια είναι στοιχειομετρικό, διότι παρουσιάζει ενδογενείς ατέλειες που κατά κύριο λόγο είναι κενές θέσεις οξυγόνου και ενδοπλεγματικές θέσεις ψευδαργύρου. Οι ενδογενείς αυτές ατέλειες είναι εντονότερες όταν το ZnO αναπτύσσεται σε περιβάλλοντα πλούσια σε O_2 ή σε Zn . Συνεπώς, η αύξηση της πίεσης του O_2 , βελτιώνει την στοιχειομετρία του υμενίου και αυξάνει την κρυσταλλικότητα αυτού [5. 9].



Εικ. 5. 4: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂.

Ακόμη, η αύξηση της πίεσης του O₂ μειώνει την κινητική ενέργεια των αποδομημένων σωματιδίων, λόγω της σύγκρουσης αυτών με τα μόρια του αερίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να φτάνουν με μικρότερη ταχύτητα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι, τα ήδη εναποθεθειμένα άτομα, έχουν τον απαιτούμενο χρόνο να διαχυθούν σε θερμοδυναμικά σταθερές θέσεις και να διαταχθούν κατάλληλα στο χώρο προτού να καλυφθούν από το νεότερο επίστρωμα ατόμων, αναπτύσσοντας υμένια ZnO υψηλής κρυσταλλικότητας.

Ωστόσο θα πρέπει να υπάρχει μια ανώτατη κρίσιμη τιμή της πίεσης, πάνω από την οποία οι αλληπάλληλες συγκρούσεις των ατόμων του πλάσματος με τα μόρια του αερίου, θα μειώνουν τόσο πολύ την κινητική ενέργεια των εναποθεθειμένων ατόμων, που η κρυσταλλικότητα του υμενίου θα αρχίσει να μειώνεται.

Ο Kim και Lee [5. 10], που εναπόθεσαν με την μέθοδο PLD υμένια ZnO σε Si με τη χρήση laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm, παρατήρησαν μείωση της κρυσταλλικότητας του υμενίου ZnO, για πίεση αντιδρώντος αερίου O₂ 130 Pa.

Επιπρόσθετα, από την Εικ. 5. 3 είναι φανερό ότι η αύξηση της πίεσης του O₂, μετατοπίζει την γωνία περίθλασης, της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002), σε μεγαλύτερες γωνίες. Για πιέσεις O₂ μικρότερες από 20 Pa η γωνία περίθλασης του υμενίου ZnO είναι μικρότερη από την θεωρητική γωνία περίθλασης του ZnO, ενώ για πιέσεις O₂ μεγαλύτερες από 20 Pa είναι μεγαλύτερη. Η μεταβολή αυτή της γωνίας

περίθλασης είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης παραμενουσών εσωτερικών τάσεων στο εναποτεθειμένο υμένιο ZnO. Οι εσωτερικές παραμενουσες τάσεις είναι αποτέλεσμα του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής του ZnO ($2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ στους 300K [5. 11] και του γυαλιού ($8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ στους 300 K [5. 12] και της μη στοιχειομετρίας του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO.

Οι παραμενουσες εσωτερικές τάσεις στο υμένιο του ZnO μπορούν να υπολογιστούν με βάση το διαξονικό μοντέλο παραμόρφωσης [5. 13]. Η παραμόρφωση ε , προς την κατεύθυνση του άξονα c , δηλαδή κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος δίδεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\varepsilon = \left[(c_{film} - c_{bulk}) / c_{bulk} \right] \quad (5.2)$$

όπου

c_{film} , η πλεγματική σταθερά του υμενίου και

c_{bulk} , η πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO, χωρίς εσωτερικές τάσεις (5.2066 Å [5. 14])

Η πλεγματική σταθερά του υμενίου c_{film} υπολογίζεται από το XRD με τη βοήθεια του νόμου του Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.3)$$

όπου

d : η απόσταση των επιπέδων του ατομικού πλέγματος

θ : η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του σκεδαζόμενου επιπέδου

n : ακέραιος αριθμός ($n=1$)

λ : το μήκος κύματος ακτινοβολίας των ακτίνων-X ($\lambda=1.5406 \text{ Cu-K}\alpha$)

και της εξίσωσης της απόστασης πλεγματικών επιπέδων για το εξαγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.4)$$

Για τον υπολογισμό των τάσεων, σ_{film} , παράλληλα στην επιφάνεια του υμενίου χρησιμοποιείται ο ακόλουθος τύπος, ο οποίος:

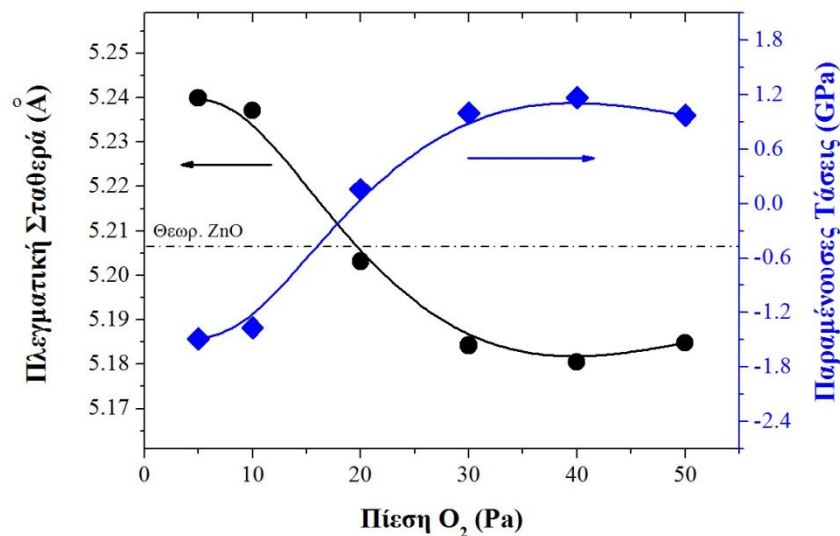
- Ισχύει για δομές εξαγωνικής συμμετρίας
- Προϋποθέτει την ύπαρξη ισότροπων διαξονικών τάσεων στην επιφάνεια
- Θεωρεί την επιφάνεια παράλληλη στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο ($\Psi=0$)

$$\sigma_{film} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} - C_{12})}{2C_{13}} \cdot \varepsilon \quad (5.5)$$

όπου, $C_{11} = 208.8$, $C_{33} = 213.8$, $C_{12} = 119.7$, και $C_{13} = 104.2$ GPa είναι οι ελαστικές σταθερές του μονοκρυστάλλου ZnO. Συνεπώς προκύπτει η ακόλουθη αριθμητική σχέση για τον υπολογισμό των τάσεων με τη βοήθεια της περίθλασης ακτίνων -X.

$$\sigma_{film} = -233 \times \varepsilon \text{ (GPa)} \quad (5.6)$$

Στην Εικ. 5. 5 παρουσιάζονται η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του O₂. Για πιέσεις O₂ μικρότερες από 20 Pa η πλεγματική σταθερά του υμενίου ZnO είναι μεγαλύτερη από την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO ($c = 5.206$ Å) και το υμένιο έχει παραμένουσες θλιπτικές τάσεις. Αντιθέτως, για πιέσεις μεγαλύτερες από 20 Pa η πλεγματική σταθερά του υμενίου ZnO είναι μικρότερη από αυτήν του κρυστάλλου ZnO και το υμένιο έχει παραμένουσες εφελκυστικές τάσεις.



Εικ. 5. 5: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂.

Δεδομένου ότι η εναπόθεση γίνεται με θέρμανση του υποστρώματος στους 300°C, ο μικρότερος συντελεστής θερμικής διαστολής του ZnO από το γυαλί, εισάγει θλιπτικές τάσεις στο υμένιο. Ωστόσο, η διακύμανση αυτή του είδους των εσωτερικών τάσεων στο υμένιο είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης εσωτερικών ατελειών στο πλέγμα του ZnO και της μη στοιχειομετρίας αυτού. Άλλωστε είναι γνωστό ότι, οι εσωτερικές δομικές ατέλειες στο πλέγμα του κρυστάλλου ZnO παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων στο υμένιο [5. 15].

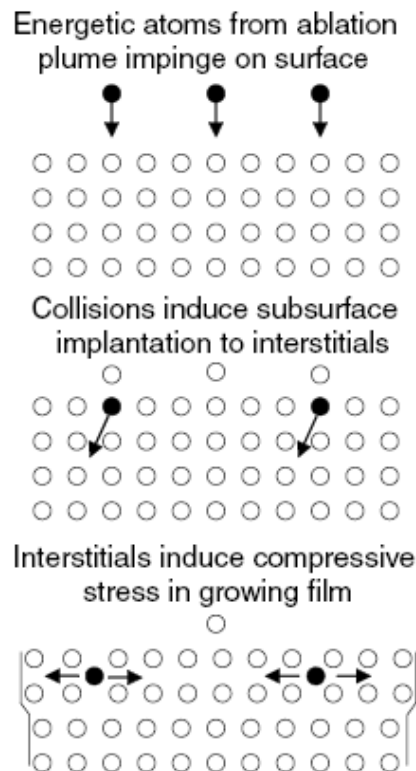
Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω οι κύριες ενδοπλεγματικές ατέλειες του ZnO, που έχουν και τη μικρότερη ενέργεια σχηματισμού, είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου (V_O) και οι ενδοπλεγματικές θέσεις παρεμβολής του ψευδαργύρου (Zn_{in}). Στην περίπτωση που οι κύριες ατέλειες πλέγματος είναι οι Zn_{in} , η πλεγματική σταθερά του (002) κρυσταλλογραφικού επιπέδου είναι μεγαλύτερη από την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO ($c= 5.206 \text{ \AA}$) και το υμένιο βρίσκεται υπό εφελκυστική καταπόνηση (θλιπτικές εσωτερικές τάσεις). Αντίστοιχα, στην περίπτωση που οι κύριες πλεγματικές ατέλειες είναι οι V_O , η πλεγματική σταθερά του (002) κρυσταλλογραφικού επιπέδου είναι μικρότερη από την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO και το υμένιο βρίσκεται υπό θλιπτική καταπόνηση (εφελκυστικές εσωτερικές τάσεις) [5. 17].

Όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 5 για πιέσεις O_2 μικρότερες από 20 Pa, η ποσότητα του οξυγόνου στο θάλαμο δεν επαρκεί να οξειδώσει τα ιόντα ψευδαργύρου, με αποτέλεσμα στο τελικό υμένιο να υπάρχουν Zn_{in} τα οποία αυξάνουν την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου και εισάγουν εσωτερικές θλιπτικές τάσεις στο υμένιο [5. 18]. Παράλληλα με τα Zn_{in} στο πλέγμα του ZnO λόγω της ανεπάρκειας του O_2 υπάρχουν και V_O . Τα γειτονικά άτομα στις κενές θέσεις οξυγόνου θα μετακινηθούν από τις αρχικές τους θέσεις και θα απομακρυνθούν μεταξύ τους λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων Coulomb. Συνεπώς, όσο περισσότερες είναι οι V_O τόσο θα απομακρύνονται τα γειτονικά άτομα και τόσο περισσότερο θα μεγαλώνει η πλεγματική σταθερά του ZnO [5. 19], [5. 20].

Για περαιτέρω αύξηση της πίεσης του O_2 (από 20 Pa σε 30 Pa), είναι φανερό ότι οι ενδογενείς κρυσταλλικές ατέλειες που επικρατούν στο υμένιο ZnO είναι οι V_O . Συνεπώς, η πλεγματική σταθερά του (002) κρυσταλλογραφικού επιπέδου του εναποθετημένου ZnO είναι μικρότερη από την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO και το υμένιο εμφανίζει εσωτερικές εφελκυστικές τάσεις. Για εύρος πιέσεων από 30 Pa έως και 50 Pa

δεν παρατηρείται μεταβολή στην πλεγματική σταθερά του ZnO και το υμένιο εξακολουθεί να εμφανίζει παραμένουσες εφελκυστικές τάσεις.

Το γεγονός ότι σε χαμηλές πιέσεις O_2 οι κύριες ενδοπλεγματικές ατέλειες είναι οι Zn_{in} και το υμένιο εμφανίζει παραμένουσες εσωτερικές θλιπτικές τάσεις, μπορεί να ερμηνευθεί με τη θεωρία του ενεργητικού βομβαρδισμού. Στην μέθοδο PLD η κινητική ενέργεια των αποδομημένων σωματιδίων (ιόντα, άτομα, κ.α.) είναι εκατοντάδες eV. Η ενέργεια αυτή είναι ικανή να διαμορφώσει την κατάσταση των τάσεων στο υμένιο μέσω της δημιουργίας πλεγματικών ατελειών. Όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 6 ο βομβαρδισμός της επιφάνειας του υμενίου με τα αποδομημένα σωματίδια, οδηγεί στην δημιουργία ενδοπλεγματικών ατελειών στον κρύσταλλο και εισάγει θλιπτικές εσωτερικές τάσεις στο υμένιο [5. 21].



Εικ. 5. 6: Σχηματική αναπαράσταση εισαγωγής εσωτερικών τάσεων σε υμένιο εναποτεθειμένο με την PLD λόγω βομβαρδισμού της επιφάνειας του υμενίου με ιόντα.

Η κινητική ενέργεια των αποδομημένων σωματιδίων στο πλάσμα εξαρτάται άμεσα από την πίεση του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο. Σε χαμηλές πιέσεις η ενέργεια των σωματιδίων στο πλάσμα είναι μεγάλη με αποτέλεσμα να εισάγονται θλιπτικές τάσεις στο υμένιο. Ο μηχανισμός που έχει αναπτυχθεί από τον Windischmann [5. 22], μπορεί να

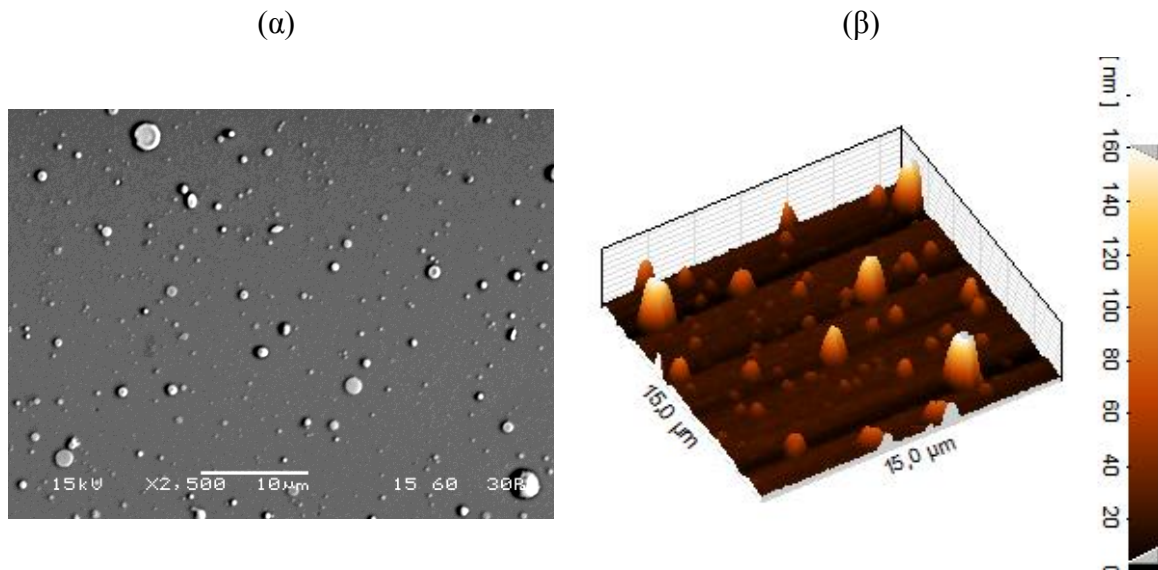
ερμηνεύσει το φαινόμενο αυτό. Η αύξηση της πίεσης του O_2 στο θάλαμο μειώνει την κινητική ενέργεια των σωματιδίων και κατ' επέκταση και των ιόντων που φτάνουν στο υπόστρωμα, λόγω φαινομένων σκέδασης με τα μόρια του αερίου. Συνεπώς, οι ενδοπλεγματικές ατέλειες του κρυστάλλου μειώνονται και επομένως μειώνονται και οι εσωτερικές θλιπτικές τάσεις του υμενίου [5. 23].

Στην περίπτωση των οξειδίων, όπως το ZnO , ο ενεργητικός βομβαρδισμός της επιφάνειας του υμενίου με άτομα, είναι πιθανό να εξαχνώσει τα εναποτεθειμένα άτομα του οξυγόνου από την επιφάνεια, οδηγώντας στην ανάπτυξη υμενίων με έλλειμμα οξυγόνου.

Οι Wang Zhaoyang και Hu Lizhong [5. 24] που εναπόθεσαν υμένια ZnO σε Si με την μέθοδο PLD χρησιμοποιώντας excimer laser (248nm) για την αποδόμηση του κεραμικού στόχου ZnO είχαν παρόμοια αποτελέσματα. Συμπέραναν ότι η όσο αυξάνει η πίεση του αντιδρώντος αερίου O_2 (έως 10 Pa) στο θάλαμο, τόσο μειώνεται η πλεγματική σταθερά του ZnO (μικρότερες τιμές από την θεωρητική τιμή της πλεγματικής σταθεράς του ZnO) εισάγοντας εφελκυστικές τάσεις στο υμένιο.

Ακόμη ο Jae Hyung Jo κ.α. [5. 25] εναπόθεσαν υμένια ZnO σε υπόστρωμα Al_2O_3 με τη μέθοδο PLD χρησιμοποιώντας excimer laser (248 nm) για την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO . Διαπίστωσαν ότι η πλεγματική σταθερά του εναποτεθειμένου ZnO είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του κρυστάλλου ZnO (002), για πίεση O_2 μικρότερη από 10 Pa και μεγαλύτερη για περαιτέρω αύξηση της πίεσης. Σημειώνεται ότι και οι δυο ερευνητικές ομάδες δεν πρότειναν κάποια επεξήγηση του φαινομένου.

Στην Εικ. 5. 7α, β απεικονίζεται η μορφολογία και το ανάγλυφο της επιφάνειας του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO με πίεση αντιδρώντος αερίου O_2 20 Pa και θερμοκρασία υποστρώματος $300^\circ C$, (α) με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και (β) με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης. Όπως είναι φανερό, στην επιφάνεια του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO υπάρχουν αρκετά σωματίδια διαφορετικών διαμέτρων. Αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρήθηκαν και στα υπόλοιπα υμένια ZnO , τα οποία εναποτέθηκαν στο εύρος πιέσεων αντιδρώντος αερίου 5-50 Pa.

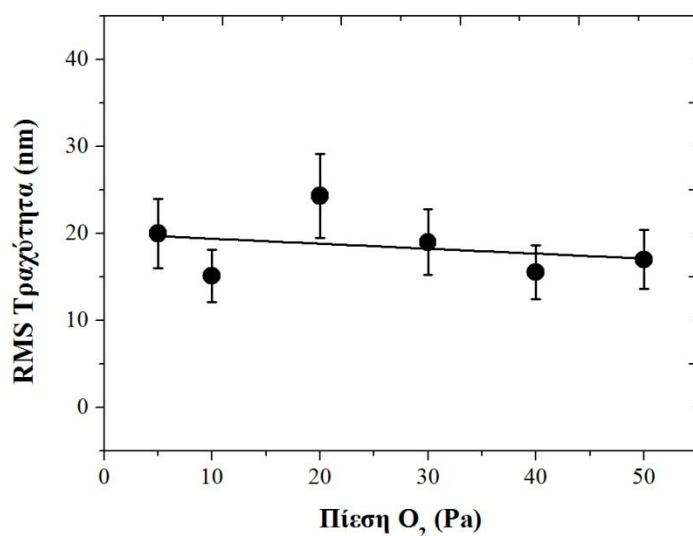


Εικ. 5. 7: α) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και β) εικόνα από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης της επιφάνειας και του ανάγλυφου του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO σε θερμοκρασία 300°C και πίεση 20Pa.

Ο σχηματισμός σωματιδίων στην επιφάνεια, είναι ένα σοβαρό πρόβλημα στην εναπόθεση υμενίων με την PLD. Η δημιουργία τους οφείλεται στην εκτόξευση υλικού από τον στόχο, το οποίο κατά την ακτινοβολήσή του με το laser δεν αποδομήθηκε, αλλά υπό τη μορφή υγρών σταγονιδίων εναποτέθηκε στο υπόστρωμα [5. 26]. Είναι γνωστό ότι η ύπαρξη σταγονιδίων στην επιφάνεια του υμενίου είναι άμεση συνέπεια, τόσο της φύσης του στόχου, όσο και της θερμικής αλληλεπίδρασής με την πηγή της ακτινοβολήσης.

Στην παρούσα περίπτωση, η ύπαρξη σωματιδίων στην επιφάνεια του υμενίου, πιθανότατα σχετίζεται με την υψηλή ανακλαστικότητα, την υψηλή θερμική αγωγιμότητα και το μικρό συντελεστή απορρόφησης, στο δεδομένο μήκος κύματος ακτινοβολίας του laser, του μεταλλικού στόχου Zn. Με βάση το μοντέλο του R. K. Singh κ.α [5. 27] όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής απορρόφησης, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη (σε βάθος) από την ακτινοβολήση. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας του υλικού, το οποίο βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του στόχου οδηγεί σε μικροεκρήξεις και αποκόλληση του υλικού.

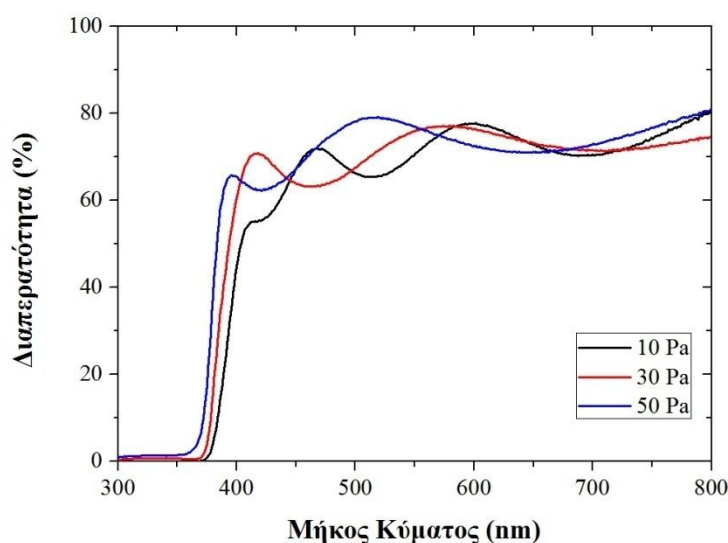
Όσον αφορά τη μέση τραχύτητα των υμενίων ZnO, αυτή βρέθηκε να είναι στα 20 nm, χωρίς να εμφανίζει κάποια εξάρτηση από την πίεση του O₂ που εναποτέθηκαν αυτά (Εικ. 5. 8).



Εικ. 5. 8: Η RMS τραχύτητα των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ (Pa).

Οπτικές ιδιότητες

Δεδομένου ότι το ZnO θα χρησιμοποιηθεί ως διαπερατό παράθυρο της ηλιακής κυψέλης, οι οπτικές του ιδιότητες είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Στην Εικ. 5. 9 παρουσιάζεται η επί τις εκατό διαπερατότητα σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO, σε διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (10, 30 και 50 Pa).



Εικ. 5. 9: Το φάσμα της διαπερατότητας εναποτεθειμένων υμενίων ZnO για διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (10, 30 και 50 Pa).

Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή η διαπερατότητα όλων των υμενίων είναι σχετικά χαμηλή, περίπου 70%, πιθανότατα λόγω της ύπαρξης των σωματιδίων στην επιφάνειά τους.

Το πάχος (t) των υμενίων ZnO υπολογίζεται είτε από τα δυο μέγιστα είτε από τα δύο ελάχιστα των κροσσών συμβολής, που εμφανίζονται στο φάσμα της διαπερατότητας των αντίστοιχων υμενίων, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [5. 28]:

$$t = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1)} \quad (5.7)$$

όπου, M είναι ο αριθμός των ταλαντώσεων μεταξύ των άκρων ($M=1$ για δυο διαδοχικά μέγιστα ή ελάχιστα), $n(\lambda_1)$, $n(\lambda_2)$ είναι οι δείκτες διάθλασης και λ_1 , λ_2 είναι τα αντίστοιχα μήκη κύματος.

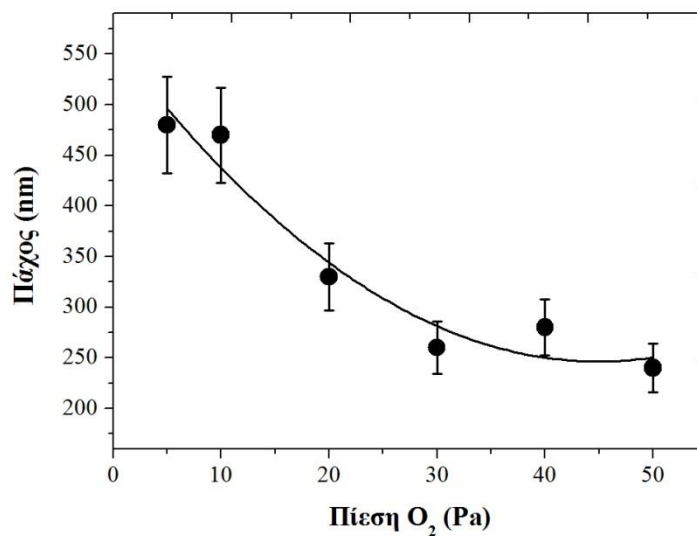
Οι δείκτες διάθλασης, $n(\lambda_1)$ και $n(\lambda_2)$, υπολογίζονται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [5. 29]:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B^2}} \quad (5.8)$$

όπου για το ZnO: $A=2.51$ και $B=0.205$ (μm).

Όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 10 το πάχος των υμενίων ZnO μειώνεται με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο. Με την αύξηση της πίεσης του O_2 , τα αποδομημένα σωματίδια από το στόχο σκεδάζονται όλο και περισσότερο λόγω των πολλαπλών συγκρούσεών τους με τα μόρια του αερίου. Η κινητική τους ενέργεια μειώνεται και κατά συνέπεια μειώνεται και ο αριθμός των σωματιδίων που επιτυχώς διανύουν την απόσταση στόχου – υποστρώματος και εναποτίθενται στο υπόστρωμα.

Ο Nakata κ.α. [5. 30] απέδειξαν ότι η εκτόνωση του πλάσματος επηρεάζεται από την πίεση του αντιδρώντος αερίου (O_2) και η ταχύτητα των αποδομημένων σωματιδίων σε μικρές πιέσεις είναι υψηλότερη από την ταχύτητα αυτών σε μεγαλύτερες πιέσεις. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός εναπόθεσης του υμενίου, αυξάνεται με τη μείωση της πίεσης του οξυγόνου στο θάλαμο.



Εικ. 5. 10: Το πάχος των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με τη πίεση του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο.

Το ZnO είναι ένας ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος και το ενεργειακό του χάσμα (E_g) μπορεί να εκτιμηθεί με τη βοήθεια των διαγραμμάτων Tauc [5. 31] και τη χρήση της ακόλουθης εξίσωσης:

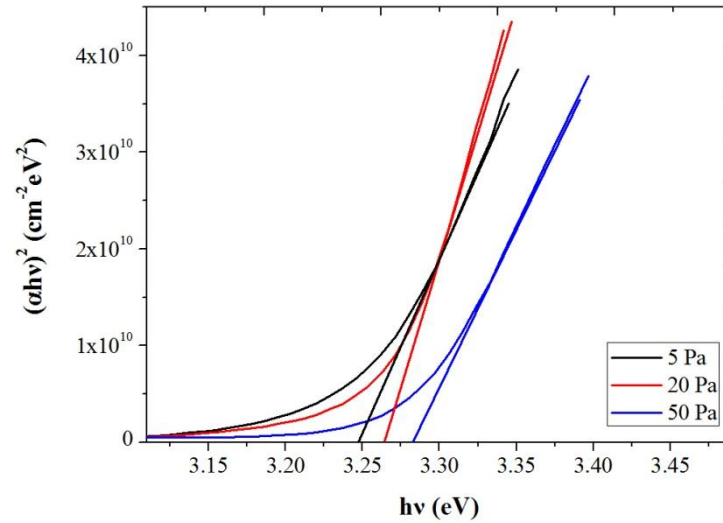
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5.9)$$

όπου α είναι ο συντελεστής απορρόφησης, h η σταθερά Planck, ν η συχνότητα της ακτινοβολίας, A μια σταθερά και E_g το ενεργειακό χάσμα.

Ο συντελεστής απορρόφησης υπολογίζεται από το φάσμα της διαπερατότητας με τη βοήθεια της ακόλουθης εξίσωσης:

$$a = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.10)$$

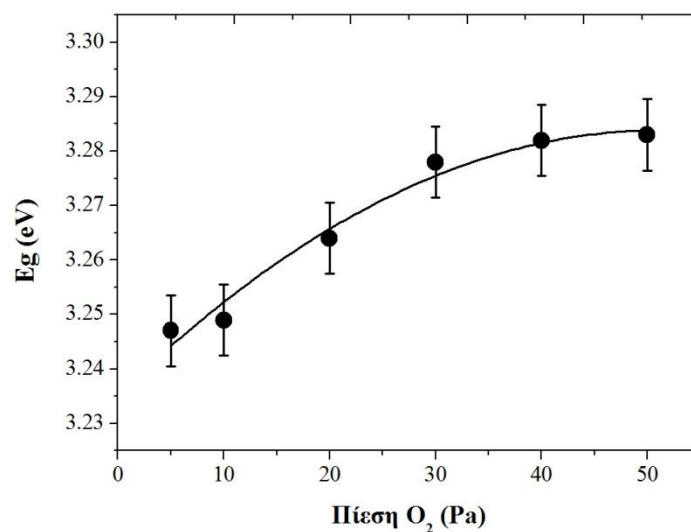
όπου d το πάχος και T η διαπερατότητα του υμενίου. Για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος του υμενίου, χαράσσεται το διάγραμμα του $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$) και φέρεται η εφαπτόμενη στην καμπύλη όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 11. Το σημείο τομής της εφαπτόμενης αυτής με τον άξονα τον x , όπου η απορρόφηση είναι μηδενική ($\alpha = 0$), είναι η τιμή του ενεργειακού χάσματος του υμενίου.



Εικ. 5. 11: $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένια ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 20 και 50 Pa).

Η διακύμανση του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου, παρουσιάζεται στην Εικ. 5. 12.

Το υπολογισμένο ενεργειακό χάσμα όλων των υμενίων ZnO είναι σχετικώς κοντά στη θεωρητική τιμή του ενεργειακού χάσματος του ZnO που είναι 3.3 eV. Ωστόσο, από την Εικ. 5. 12 είναι φανερό ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση μεταξύ του ενεργειακού χάσματος του υμενίου και της πίεσης του αντιδρώντος αερίου.



Εικ. 5. 12: Το ενεργειακό χάσμα των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ στο θάλαμο.

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Για έναν ημιαγωγό, ο οποίος έχει ηλεκτρόνια και οπές ως φορείς του ρεύματος, η αγωγιμότητά του δίδεται από την ακόλουθη σχέση [5. 33]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (5.11)$$

όπου:

ρ είναι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση

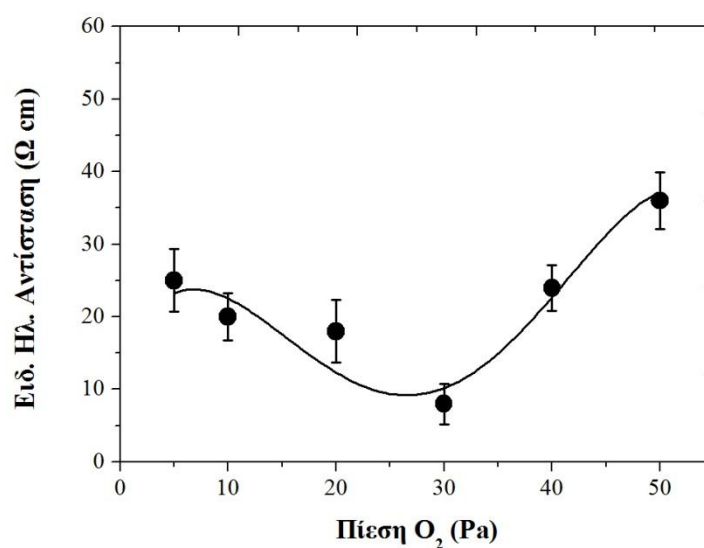
μ_n, μ_p είναι η ευκινησία των φορέων των ηλεκτρονίων και των οπών αντιστοίχως

n, p είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών αντιστοίχως

Εάν $n \gg p$, όπως ισχύει στους ημιαγωγούς τύπου n (όπως είναι το ZnO), η ειδική ηλεκτρική αντίσταση δίδεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{1}{q\mu_n n} \quad (5.12)$$

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για μέτρηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης είναι η τεχνική Van der Pauw τεσσάρων σημείων (βλ. παράρτημα). Με την τεχνική αυτή βρέθηκε η εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O_2 που υπήρχε στο θάλαμο κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης (Εικ. 5. 13).



Εικ. 5. 13: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O_2 στο θάλαμο.

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση εξαρτάται από την συγκέντρωση και την ευκινησία των φορέων (σχ. (5.11), (5.12)). Η συγκέντρωση των φορέων συσχετίζεται άμεσα με τις κενές θέσεις οξυγόνου (V_o) και τις ενδοπλεγματικές θέσεις ψευδαργύρου (Zn_{in}) στην κρυσταλλική δομή του ZnO. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο αριθμός των V_o και Zn_{in} μειώνεται με την αύξηση της πίεσης του O_2 με συνέπεια την μείωση της συγκέντρωσης των φορέων.

Ωστόσο η ευκινησία των φορέων καθορίζεται από τους μηχανισμούς σκέδασης των φορέων, συμπεριλαμβανομένου της σκέδασης σε ιονικές προσμειξείς (ατέλειες κρυστάλλου) και της σκέδασης στα όρια των κόκκων. Όπως παρατηρήθηκε παραπάνω, με την αύξηση της πίεσης αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων του υμενίου, που σημαίνει ότι τα όρια των κόκκων μειώνονται. Συνεπώς οι σκεδάσεις στα όρια των κόκκων είναι μικρότερες δεδομένου ότι ο αριθμός των ορίων των κόκκων στο υμένιο ZnO είναι μικρότερος. Παράλληλα με την αύξηση της πίεσης μειώνεται και ο αριθμός των ατελειών στο πλέγμα του ZnO συμβάλλοντας στη μείωση των σκεδάσεων των φορέων σε αυτά [5. 34].

Όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 13 με την αύξηση της πίεσης έως 30 Pa, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου μειώνεται και παρουσιάζει ελάχιστο στο σημείο αυτό. Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση της ευκινησίας των φορέων λόγω της απότομης αύξηση του μεγέθους των κόκκων (Εικ. 5. 4), ενώ η μείωση της συγκέντρωσης των φορέων δεν είναι τόσο σημαντική σε αυτές τις πιέσεις O_2 [5. 35]. Η περαιτέρω αύξηση της πίεσης οδηγεί στην απότομη αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου. Δεδομένου ότι το μέγεθος των κόκκων σε αυτό το εύρος πιέσεων (30-50 Pa) δεν αλλάζει σημαντικά (Εικ. 5. 4), πιθανότατα η αύξηση της αντίστασης του υμενίου ZnO να είναι αποτέλεσμα τις αισθητής μείωσης της συγκέντρωσης των φορέων σε αυτές τις πιέσεις λόγω ανάπτυξης πιο στοιχειομετρικού ZnO [5. 36].

5.1.2 Εναπόθεση υμενίων ZnO από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn με τη χρήση excimer laser (248 nm)

Όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η χρήση Nd:YAG laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 532 nm για την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn οδήγησε στην εναπόθεση υμενίων ZnO με σωματίδια στην επιφάνειά τους υπό μορφή σταγονιδίων. Η ύπαρξη αυτών των σωματιδίων είχε σαν αποτέλεσμα τα υμένια ZnO να παρουσιάζουν

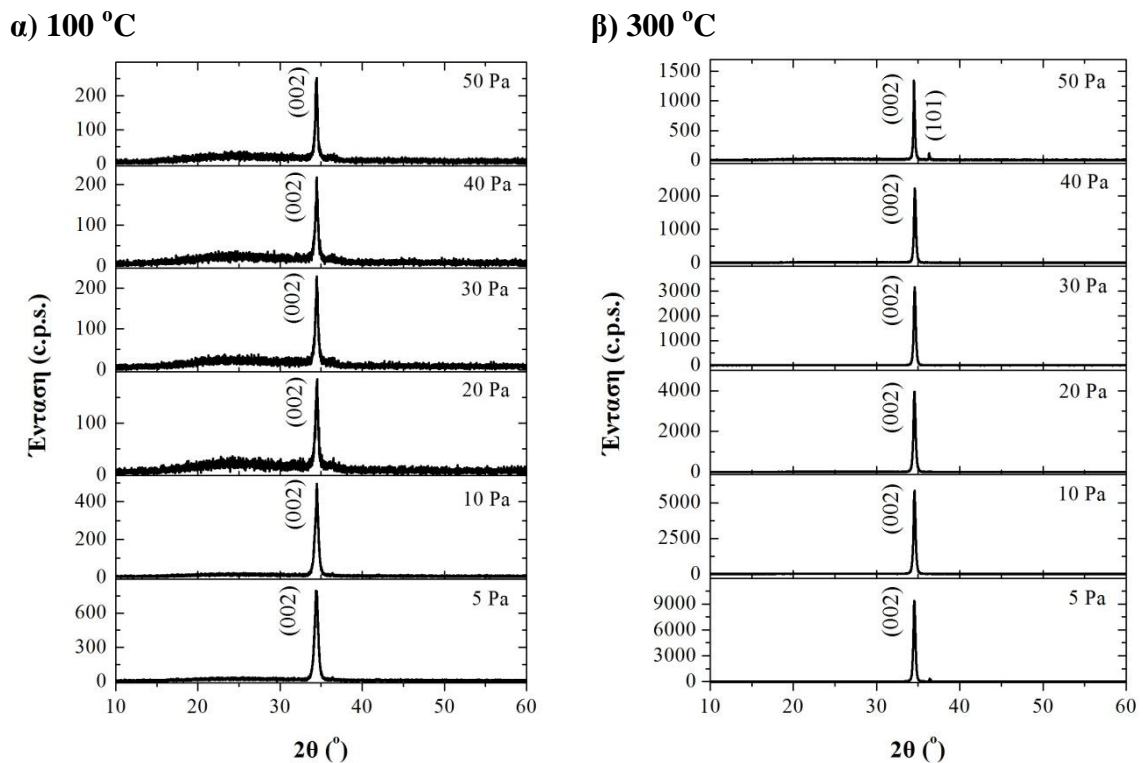
σχετικά χαμηλή διαπερατότητα και αυξημένη ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Στην προσπάθεια αντιμετώπισης του προβλήματος της εναπόθεσης σωματιδίων στην επιφάνεια των υμενίων ZnO, χρησιμοποιήθηκε excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm για την αποδόμηση του μεταλλικού στόχου Zn. Ακόμη διερευνήθηκε η επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 10, 20, 30, 40, 50 Pa) και η θερμοκρασία του υποστρώματος (100 και 300 °C) στις ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων.

Δομικές ιδιότητες υμενίων ZnO

Στην Εικ. 5. 14 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υμενίων ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 10, 20, 30, 40 και 50 Pa), και δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100°C και β) 300°C. Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή όλα τα εναποτεθειμένα υμένια ZnO είναι καλά κρυσταλλωμένα και προσανατολισμένα στον (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο της δομής του βουρτσίτη.

Η προτίμηση αυτή της ανάπτυξης του ZnO κατά μήκος του άξονα c, κάθετα στο υπόστρωμα, στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο οφείλεται στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο επίπεδο, είναι το πιο πυκνό της δομής του βουρτσίτη και έχει την χαμηλότερη επιφανειακή πυκνότητα ενέργειας [5. 37].

Στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του υμενίου ZnO που εναποτέθηκε σε θερμοκρασία υποστρώματος 300°C και στην υψηλότερη πίεση O₂ (50 Pa), εμφανίζεται και μια δεύτερη κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (101) της δομής του βουρτσίτη. Αυτό υποδηλώνει ότι η κρυσταλλική ποιότητα του υμενίου ZnO υποβαθμίζεται. Η υποβάθμιση αυτή της ποιότητας του υμενίου πιθανότατα σχετίζεται με τα φαινόμενα πυρήνωσης και τις κινητικές ανάπτυξης των κόκκων του ZnO, παρόλα αυτά ο δεδομένος μηχανισμός δεν είναι πλήρως κατανοητός και χρήζει περαιτέρω διερεύνηση [5. 38]. Σημειώνεται ότι τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων-X (Εικ. 5. 14 α, β) δεν έχουν την ίδια κλίμακα. Γι' αυτό στα περιθλασιγράμματα των δειγμάτων που εναποτέθηκαν στους 100 °C για πίεση οξυγόνου 20, 30, 40 και 50 Pa εμφανίζεται και το σήμα της άμορφης φάσης του γυαλιού (υπόστρωμα).



Εικ. 5. 14: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ υμενίων ZnO, εναποτεθειμένα σε διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 10, 20, 30, 40 και 50 Pa) και δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100°C και β) 300°C.

Στην Εικ. 5. 15 συνοψίζονται η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου και δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100°C και β) 300°C.

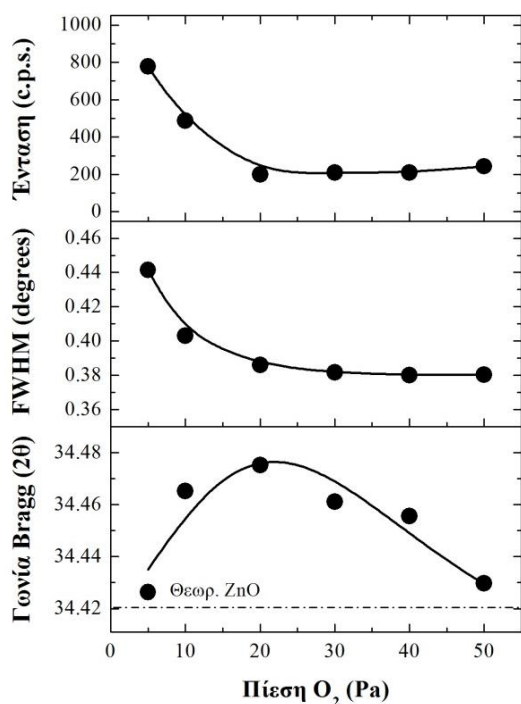
Από την εικόνα αυτή είναι φανερό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος βελτιώνει την κρυσταλλικότητα του υμενίου ZnO, προκαλώντας αύξηση της έντασης της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) και μείωση του εύρους αυτής, για όλες τις πιέσεις O₂ που διερευνήθηκαν. Η βελτίωση αυτή της κρυσταλλικότητας, πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, αυξάνει την κινητική ενέργεια των εναποτεθειμένων ατόμων και επιταχύνει τη διάχυσή τους σε ευνοϊκότερες ενεργειακά θέσεις, αναπτύσσοντας υμένια καλύτερης κρυσταλλικότητας [5. 39].

Οι τιμές του εύρους της κορυφής που παρατηρήθηκαν είναι πολύ καλύτερες από αντίστοιχες που έχουν δημοσιευτεί. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, οι Shan κ.α [5. 40] και Kang κ.α [5. 41] παρατήρησαν το μικρότερο εύρος κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) του ZnO να έχει την τιμή 0.52° και 0.35° αντιστοίχως, για θερμοκρασία

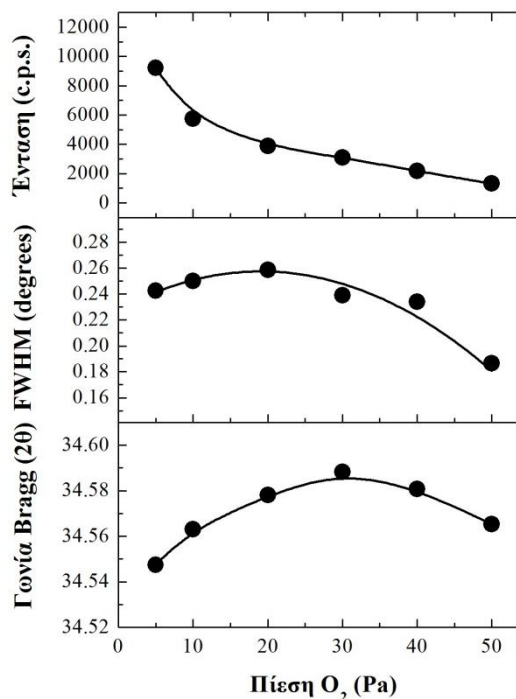
υποστρώματος 500 °C. Ακόμη οι Zhao [5. 42] και Suchea κ.α [5. 43] χρειάστηκε να ανέλθουν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες υποστρώματος, της τάξης των 700°C για να μετρήσουν εύρος κορυφής 0.22°.

Από την ίδια εικόνα, διαπιστώνεται ότι και για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος, το εύρος της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) της δομής του βουρτσίτη, μειώνεται με την αύξηση της πίεσης του O₂ από 5 σε 50 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). Το φαινόμενο είναι εντονότερο όταν η εναπόθεση του ZnO γίνεται σε ατμόσφαιρες πλούσιες σε Zn και ανεπαρκή παρουσία O₂. Οι ενδογενείς αυτές ατέλειες μπορούν να μειωθούν με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂ [5. 9], παράγοντας υμένα ZnO καλύτερης κρυσταλλικής ποιότητας και πιο στοιχειομετρικά.

α) 100 °C



β) 300°C

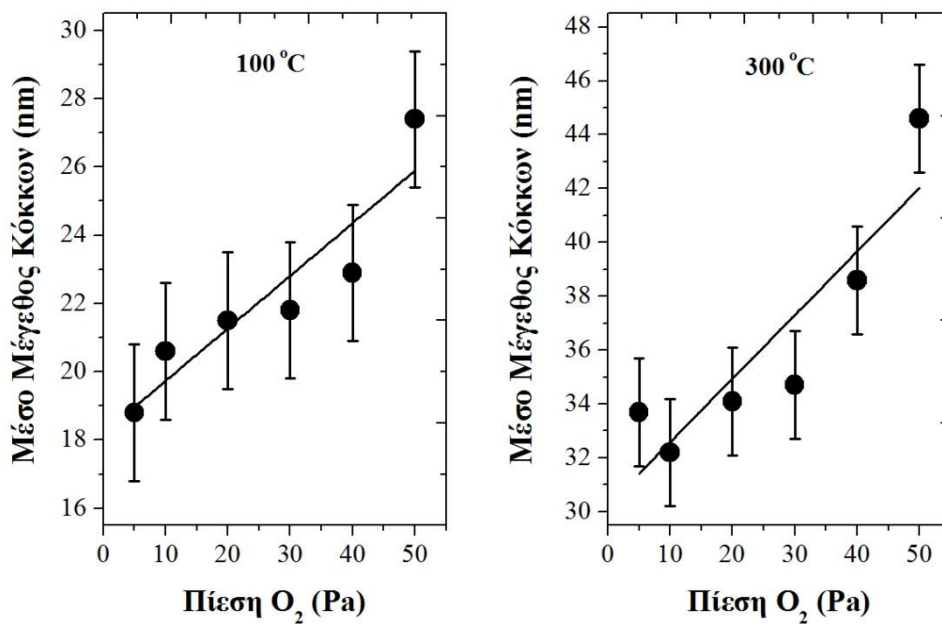


Εικ. 5. 15: Η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου για δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.

Ακόμη, η αύξηση της πίεσης του O₂ μειώνει την κινητική ενέργεια των αποδομημένων σωματιδίων, λόγω της σύγκρουσης αυτών με τα μόρια του αερίου [5. 44]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να φτάνουν με μικρότερη ταχύτητα

στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι, τα ήδη εναποτεθειμένα άτομα έχουν τον απαιτούμενο χρόνο να διαχυθούν σε θερμοδυναμικά σταθερές θέσεις και να διαταχθούν κατάλληλα στο χώρο, προτού να καλυφθούν από το νεότερο επίστρωμα ατόμων, αναπτύσσοντας υμένια ZnO υψηλής κρυσταλλικότητας.

Η βελτίωση αυτή της κρυσταλλικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος και της πίεσης του αντιδρώντος αερίου επαληθεύεται και από τη μεταβολή του μέσου μεγέθους των κόκκων των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO, σε συνάρτηση με τις δύο αυτές παραμέτρους (Εικ. 5. 16). Το μέσο μέγεθος των κόκκων (D) εκτιμήθηκε από τα δεδομένα της περίθλασης των ακτίνων-X, με τη βοήθεια της εξίσωσης του Sherrer (σχ.(5.1)) και όπως φαίνεται αυξάνει, τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, όσο και με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου.



Εικ. 5. 16: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος (100, 300 °C).

Επιπρόσθετα, από την Εικ. 5. 15 είναι φανερό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος και της πίεσης του O₂, μετατοπίζει την γωνία περίθλασης, της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002).

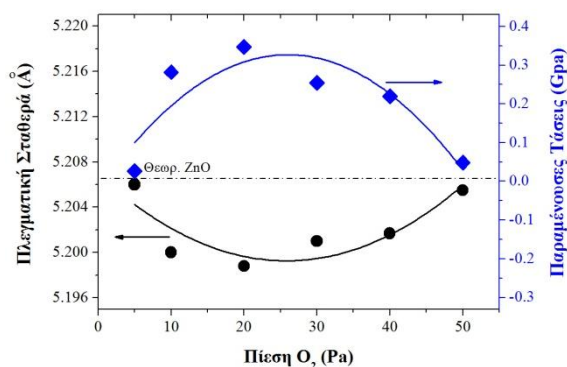
Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η μεταβολή αυτή της γωνίας περίθλασης είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης παραμενουσών εσωτερικών τάσεων στο εναποτεθειμένο υμένιο ZnO. Οι εσωτερικές παραμένουσες τάσεις πιθανότατα είναι

αποτέλεσμα του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής του ZnO ($2.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ στους 300 K [5. 11] και του γυαλιού ($8.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ στους 300 K [5. 12]), του διαφορετικού συστήματος κρυστάλλωσης υποστρώματος και επιστρώματος και της ύπαρξης ενδογενών ατελειών στον κρύσταλλο του ZnO.

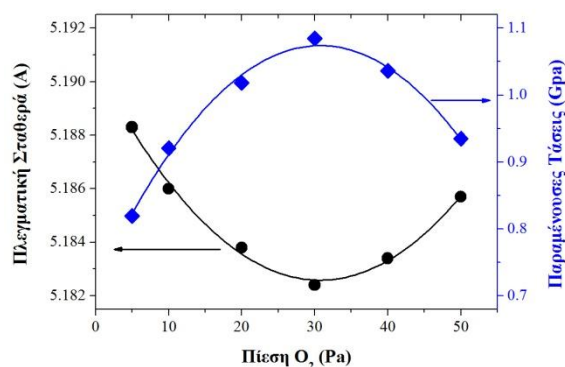
Οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις στο υμένιο του ZnO μπορούν να υπολογιστούν με βάση το διαξονικό μοντέλο παραμόρφωσης [5. 13] και με τη βοήθεια των σχ. (5.2)-(5.6).

Στην Εικ. 5. 17 παρουσιάζονται η πλεγματοική σταθερά και οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του O₂ για τις δύο θερμοκρασίες υποστρώματος (α) 100 °C και β) 300 °C). Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή, όλα τα υμένια ZnO που εναποτέθηκαν στο δεδομένο εύρος πιέσεων που διερευνήθηκε (5-50 Pa) και στις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος (100 °C και 300 °C) έχουν παραμένουσες εφελκυστικές τάσεις.

α) 100 °C



β) 300 °C



Εικ. 5. 17: Η πλεγματοική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ για τις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.

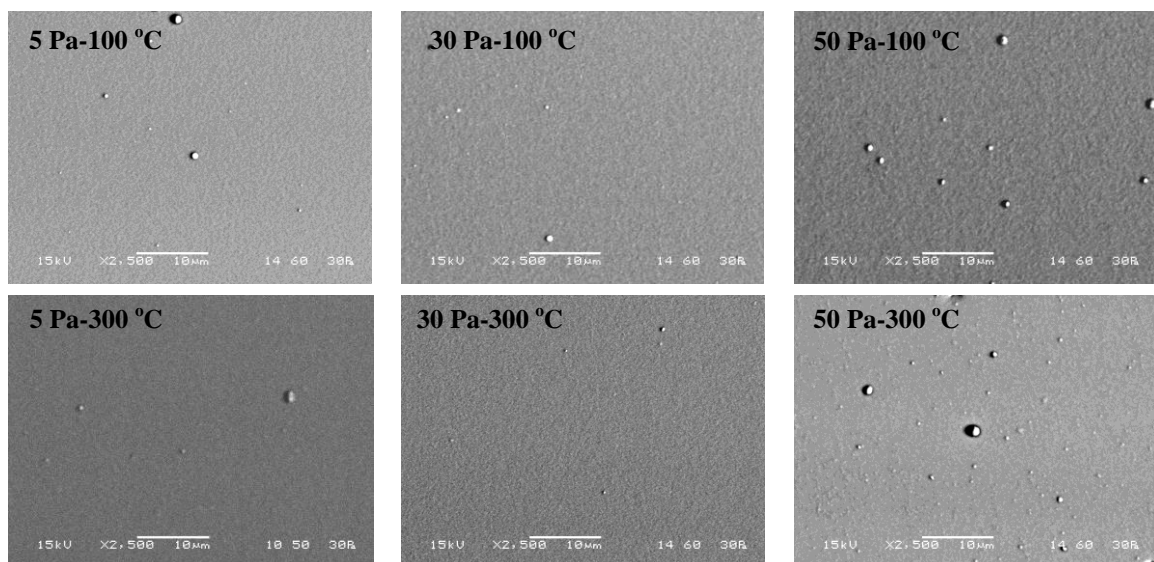
Δεδομένου ότι ο συντελεστής θερμικής διαστολής του ZnO είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο του γυαλιού, αναμενόμενο θα ήταν με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, να αναπτύσσονται θλιπτικές τάσεις στο υμένιο. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις του υμενίου μετατρέπονται από θλιπτικές σε εφελκυστικές [5. 45] και αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας αυτού [5. 46]. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι ενδοπλεγματοικές ατέλειες στη δομή του ZnO είναι αυτές που καθορίζουν το είδος των παραμενουσών εσωτερικών τάσεων στο υμένιο.

Όπως έχει αναφερθεί και στην προηγούμενη ενότητα, οι κύριες ενδοπλεγματικές ατέλειες του ZnO, που έχουν την μικρότερη ενέργεια σχηματισμού, είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου (V_O) και οι θέσεις παρεμβολής του ψευδαργύρου (Zn_{in}).

Στην περίπτωση που οι κύριες ατέλειες πλέγματος είναι οι Zn_{in} , η πλεγματική σταθερά του (002) κρυσταλλογραφικού επιπέδου είναι μεγαλύτερη από την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO και το υμένιο έχει θλιπτικές εσωτερικές τάσεις. Αντίστοιχα, στην περίπτωση που οι κύριες πλεγματικές ατέλειες είναι οι V_O , η πλεγματική σταθερά του (002) κρυσταλλογραφικού επιπέδου είναι μικρότερη από την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO και το υμένιο έχει εφελκυστικές εσωτερικές τάσεις.

Συνεπώς η διακύμανση της τιμής της πλεγματικής σταθεράς και των παραμενουσών εσωτερικών τάσεων στο υμένιο του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του O_2 , είναι αποτέλεσμα της ποσοστιαίας συμμετοχής των δυο κυριότερων ενδοπλεγματικών ατελειών του κρυστάλλου ZnO, στις εκάστοτε συνθήκες εναπόθεσης

Στην Εικ. 5. 18 απεικονίζεται η μορφολογία της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίου ZnO σε τρεις διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O_2 (5, 30 και 50 Pa) και δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος (100 και 300°C), με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

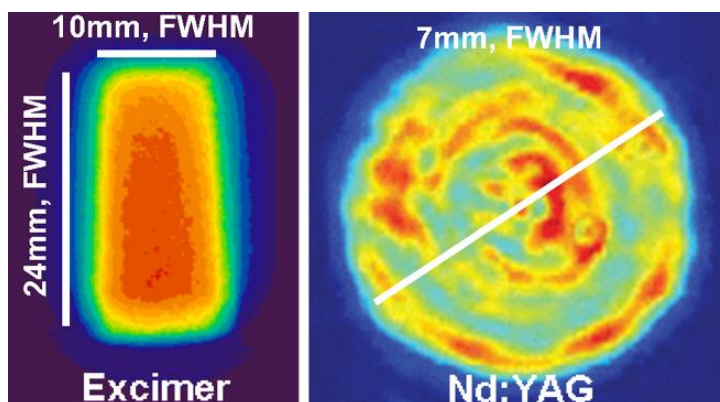


Εικ. 5. 18: α) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Όπως είναι φανερό, όλα τα εναποτεθειμένα υμένα ZnO είναι αρκετά ομοιόμορφα, με ελάχιστα σωματίδια στην επιφάνειά τους. Ωστόσο, τα υμένα που εναποτέθηκαν με τη μεγαλύτερη πίεση αντιδρώντος αερίου και στις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος εμφανίζουν ελαφρώς μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων στην επιφάνειά τους.

Παρ' όλα αυτά η ποιότητα της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO με τη χρήση excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm είναι αδιαμφισβήτητα πολύ καλύτερη, από την αντίστοιχη επιφάνεια των υμενίων που εναποτέθηκαν με Nd:YAG laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 532 nm.

Από άποψη οπτικών ιδιοτήτων το excimer laser έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του Nd:YAG laser στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Τα πλεονεκτήματα αυτά αφορούν κυρίως τα ανώτερα χαρακτηριστικά αποδόμησης και την καλύτερη κατανομή της ενέργειας στο στόχο. Σημαντικά μειονεκτήματα του Nd:YAG laser, για εφαρμογή στην PLD, είναι το ακατάλληλο Gaussian προφίλ της δέσμης του laser, σε σύγκριση με το πεπλατυσμένο προφίλ της δέσμης του excimer laser, καθώς και η πόλωση που προκαλείται από την θερμοκρασία λόγω της θέρμανσης του φακού εστίασης. Αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός προφίλ δέσμης σχήματος ντόνατ με πλευρικές στρεβλώσεις (Εικ. 5. 19)



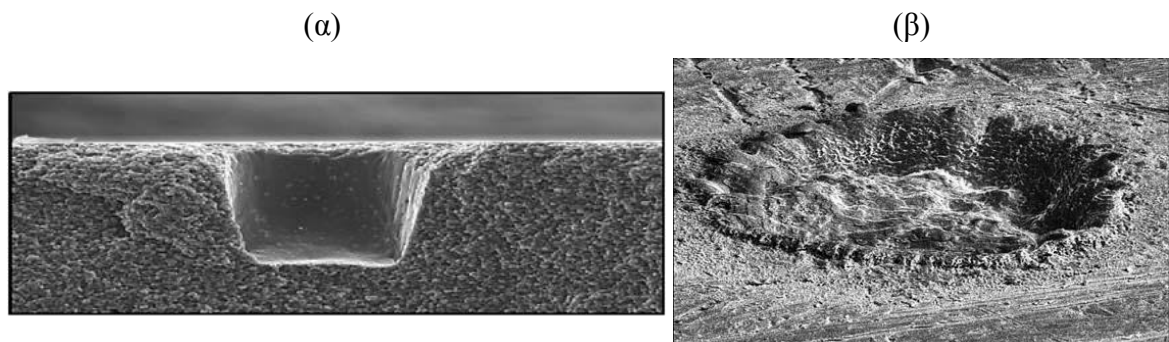
Εικ. 5. 19: Μία τυπική κατανομή της ενέργειας στο προφίλ της δέσμης του excimer laser (αριστερά) και του Nd:YAG laser (δεξιά) [5. 47].

Όταν το laser αλληλεπιδρά με μια στερεή μεταλλική επιφάνεια, η ενέργεια του φωτονίου μετατρέπεται σε θερμότητα. Η θερμοκρασία του υλικού αυξάνει, με αποτέλεσμα την τήξη και την εξάτμιση του υλικού. Επειδή η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει σε πολύ υψηλές τιμές, (10.000 K και υψηλότερα [5. 48]), σχηματίζεται πλάσμα. Εκτός από άτομα, ηλεκτρόνια και ιόντα, το πλάσμα αποτελείται επίσης από σωματίδια, με διαστάσεις που κυμαίνονται από nm σε μm . Τα μικρότερα σωματίδια (~μέγεθος nm)

σχηματίζονται κατά πάσα πιθανότητα μέσα στο πλάσμα λόγω συμπύκνωσης των ατόμων. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (~μέγεθος μm) δημιουργούνται πιθανότατα από άμεση εκτόξευση από τον στερεό στόχο.

Φωτόνια με υψηλή ενέργεια, ή μικρό μήκος κύματος οδηγούν γενικά σε ταχύτερη θέρμανση του υλικού και δημιουργία μικρότερων σωματιδίων στο πλάσμα, αναπτύσσοντας ομοιόμορφη επιφάνεια υμένα χωρίς σταγονίδια. Όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος, τόσο μικρότερο είναι το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας laser μέσα στο υλικό ($d=\lambda/4\pi\alpha$, όπου d είναι το βάθος διείσδυσης, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και α ο συντελεστή απορρόφησης). Το μικρό βάθος διείσδυσης οδηγεί σε επιφανειακή αποδόμηση, χωρίς θέρμανση του υπόλοιπου όγκου του υλικού και συνεπώς μειώνει την εκτόξευση των σωματιδίων. Ακόμη, η ενέργεια του laser κατανέμεται σε περιορισμένο όγκο υλικού και η ζώνη αποδόμησης είναι διακριτή (Εικ. 5. 20).

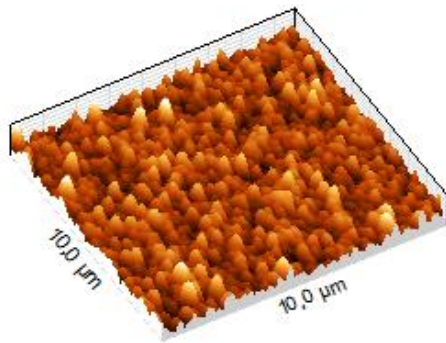
Αντιθέτως, το Nd:YAG laser, λόγω του ενεργειακά ανομοιόμορφα κατανεμημένου προφίλ του και του μεγάλου μήκους κύματος ακτινοβολίας, προκαλεί τήξη και ανεξέλεγκτη εκτόξευση υλικού, λόγω της διαφορετικής επιφανειακής κατανομής της πυκνότητας ενέργειας (Εικ. 5. 19).



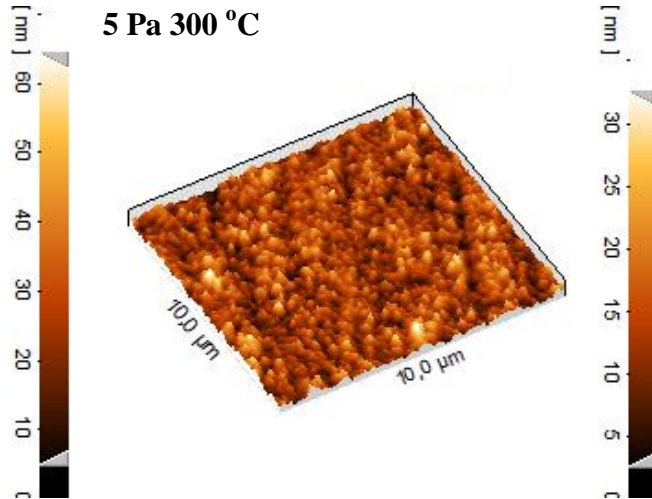
Εικ. 5. 20: α) Τυπική κάθετη τομή αποδόμησης στόχου (πολυαμίδιο) με χρήση excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248nm, β) Τυπική ζώνη αποδόμησης στόχου (νιτρίδιο του αλουμινίου) με Nd:YAG laser 266nm [5. 47].

Στην Εικ. 5. 21 φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίου ZnO σε τρεις διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O_2 (5, 30 και 50 Pa) και δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος (100 και 300°C), με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης.

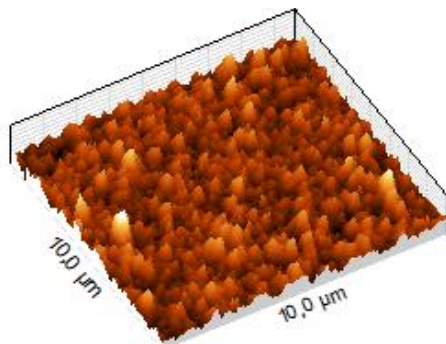
5 Pa-100 °C



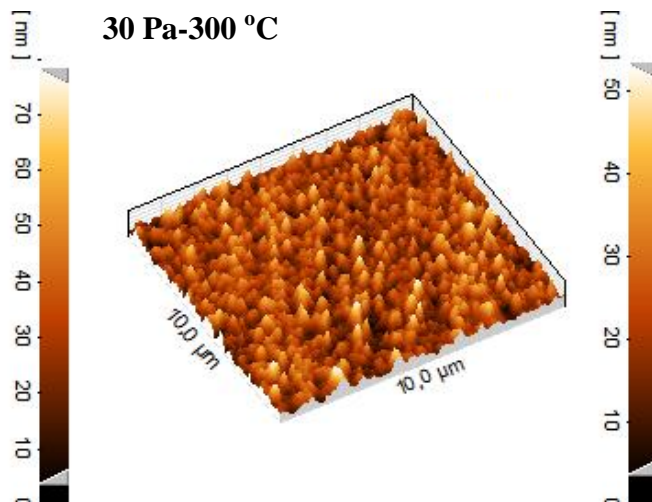
5 Pa 300 °C



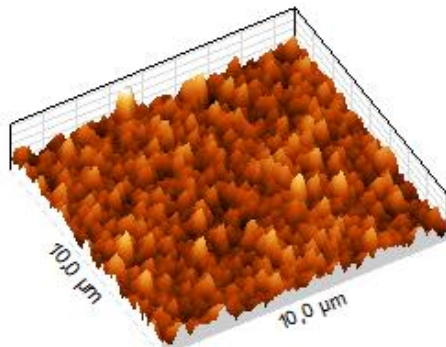
30 Pa-100 °C



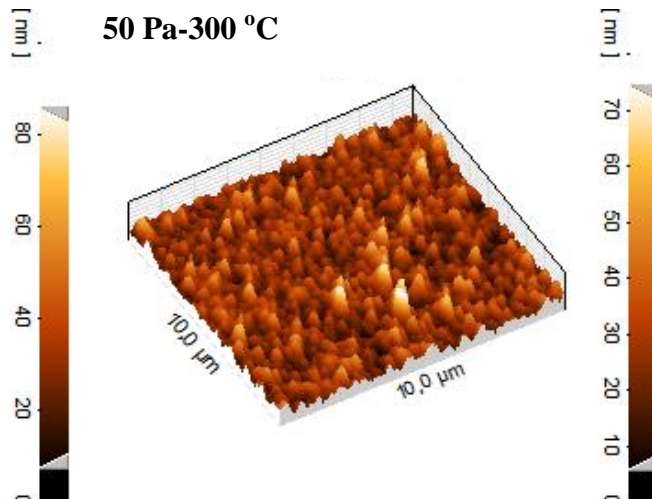
30 Pa-300 °C



50 Pa-100 °C



50 Pa-300 °C



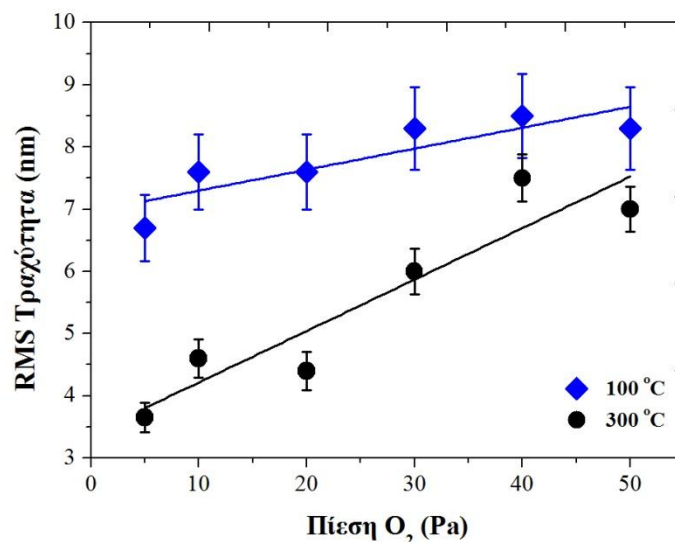
Εικ. 5. 21: α) Εικόνες από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης του ανάγλυφου των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Αντίστοιχα με τις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το ανάγλυφο της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO είναι ομοιόμορφο, η δομή είναι

πυκνή, χωρίς εμφανείς ατέλειες και η επιφανειακή τραχύτητα κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές από 4 - 8 nm (Εικ. 5. 22).

Στην Εικ. 5. 22 παρατηρείται και για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος, μια μικρή αύξηση της τραχύτητας, με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου. Γενικότερα, όσο αυξάνει η πίεση του αερίου στο θάλαμο εναπόθεσης, τα αποδομημένα σωματίδια αλληλεπιδρούν όλο και περισσότερο με τα μόρια του αερίου. Πριν ακόμη φτάσουν στο υπόστρωμα δημιουργούν συσσωματώματα, μέσω του μηχανισμού ατομοποίησης και ανάπτυξης, έχοντας σαν αποτέλεσμα την εναπόθεση μεγαλύτερων κόκκων στο υπόστρωμα.

Ακόμη, η αύξηση της πίεσης, η οποία συνεπάγεται την αύξηση των συγκρούσεων των αποδομημένων σωματιδίων με τα μόρια του αερίου, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικής ενέργειας των εναποτεθειμένων ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Συνεπώς, αυτά δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια να διαχυθούν ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υποστρώματος και υπεραναπτύσσονται σημειακά υπό μορφή συσσωματωμάτων, αυξάνοντας την τραχύτητα του υμενίου [5. 49]. Για τον ίδιο λόγο παρατηρείται, στην ίδια εικόνα, και η μικρή αύξηση της τραχύτητας με την μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος.



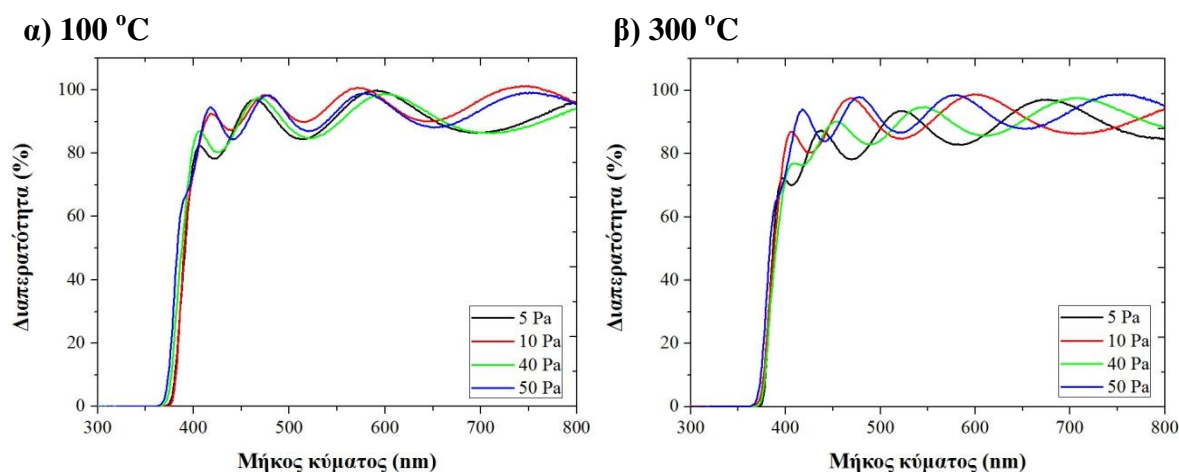
Εικ. 5. 22: Η RMS τραχύτητα των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ (Pa) για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος (100 και 300 °C) .

Οπτικές ιδιότητες

Στην Εικ. 5. 23 παρουσιάζεται η επί τις εκατό διαπερατότητα σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO, σε διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 10, 40 και 50 Pa) και για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος (α) 100 °C, β) 300 °C). Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή η διαπερατότητα όλων των υμενίων είναι πολύ υψηλή πάνω από 90%. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και τα δείγματα που εναποτέθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος (α) 100 °C), εμφάνισαν την ίδια ακριβώς διαπερατότητα. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, κυρίως για διαστημικές εφαρμογές [5. 50] αλλά και στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία, όπου απαιτείται η εναπόθεση υμενίων ZnO σε εύκαμπτα πολυμερικά υποστρώματα [5. 51], [5. 52].

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο Zeng κ.α [5. 39] που εναπόθεσαν υμένα ZnO σε quartz με την μέθοδο PLD, παρατήρησαν ότι για θερμοκρασία υποστρώματος 100 °C τα δείγματα εμφάνισαν διαπερατότητα 50 %. Επιπρόσθετα, η μέγιστη διαπερατότητα που παρατήρησαν ήταν της τάξης του 80% για δείγματα ZnO που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασία υποστρώματος 650 °C.

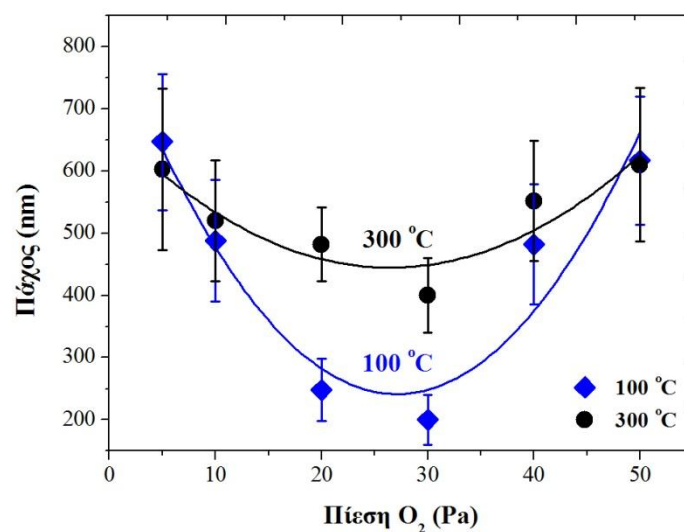
Ακόμη ο Dikovska κ.α [5. 53] που εναπόθεσαν υμένα ZnO σε SiO₂ με την ίδια μέθοδο, για θερμοκρασίες υποστρώματος από 150 – 500 °C παρατήρησαν τιμές διαπερατότητας περίπου 75%.



Εικ. 5. 23: Το φάσμα της διαπερατότητας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO για διάφορες πιέσεις αντιδρώντος αερίου, σε δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C, β) 300 °C.

Το πάχος (t) των υμενίων ZnO υπολογίζεται είτε από τα δυο μέγιστα είτε από τα δύο ελάχιστα των κροσσών συμβολής, που εμφανίζονται στο φάσμα της διαπερατότητας των αντίστοιχων υμενίων, σύμφωνα με τις σχ. (5.7), (5.8).

Όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 24 το πάχος των υμενίων ZnO, και για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος, μειώνεται με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου μέχρι την τιμή των 30 Pa, όπου παρουσιάζει ελάχιστο και για περαιτέρω αύξηση της πίεσης αυξάνει. Είναι προφανές ότι στην παρούσα διακύμανση λειτουργούν δυο διαφορετικοί μηχανισμοί.



Εικ. 5. 24: Το πάχος των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο για δυο θερμοκρασίες υποστρώματος (100 °C και 300 °C).

Από την μία, με την αύξηση της πίεσης του O₂, τα αποδομημένα σωματίδια από το στόχο σκεδάζονται όλο και περισσότερο λόγω των πολλαπλών συγκρούσεών τους με τα μόρια του αερίου, η κινητική τους ενέργεια μειώνεται και κατά συνέπεια, μειώνεται ο αριθμός των σωματιδίων που επιτυχώς διανύουν την απόσταση στόχου – υποστρώματος και τελικά εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Παράλληλα, μειώνεται και η κινητική ενέργεια των εναποτεθειμένων ατόμων, με αποτέλεσμα να μην μπορούν αυτά να διαχυθούν και να συμβάλουν στην ανάπτυξη του υμενίου ZnO.

Από την άλλη, η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε χημικές αντιδράσεις εντός του πλάσματος, μεταξύ των μορίων του O₂ και των αποδομημένων σωματιδίων. Πιστεύεται ότι με την αύξηση της πίεσης του O₂ πραγματοποιείται οξείδωση των ουδέτερων και

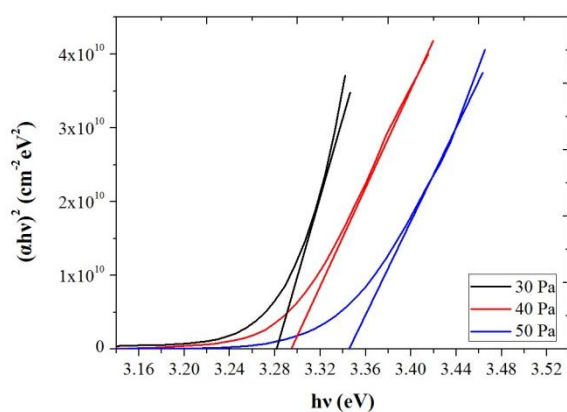
ιονισμένων σωματιδίων Zn που έχουν αποδομηθεί από το στόχο, ενισχύοντας την ανάπτυξη του υμενίου ZnO [5. 54].

Τέλος, όπως φαίνεται από την Εικ. 5. 24, η διακύμανση αυτή του πάχους είναι πιο έντονη για την χαμηλότερη θερμοκρασία υποστρώματος (100 °C). Πιθανότατα, η μεγαλύτερη θερμοκρασία υποστρώματος (300°C) ενισχύει την κινητική ενέργεια των εναποτεθειμένων ατόμων, που έχει μειωθεί λόγω σκέδασης με τα μόρια του αερίου, ενισχύοντας την ανάπτυξη του υμενίου ZnO.

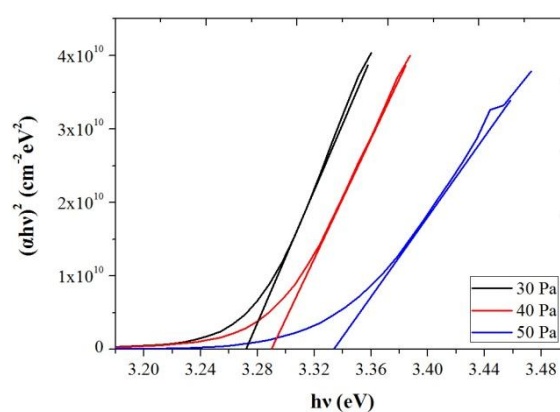
Δεδομένου ότι το ZnO είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος, το ενεργειακό του χάσμα (E_g) μπορεί να εκτιμηθεί από τα διαγράμματα Tauc και με τη βοήθεια των σχ. (5.9), (5.10).

Στην Εικ. 5. 25 παρουσιάζεται το διάγραμμα του $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένια ZnO που εναποτέθηκαν σε τρεις διαφορετικές πιέσεις O₂ (30, 40, 50 Pa) και για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος (100 °C και 300 °C). Το σημείο τομής της εφαπτόμενης της καμπύλης με τον άξονα τον x, όπου η απορρόφηση είναι μηδενική ($\alpha = 0$), είναι η τιμή του ενεργειακού χάσματος του υμενίου.

α) 100 °C



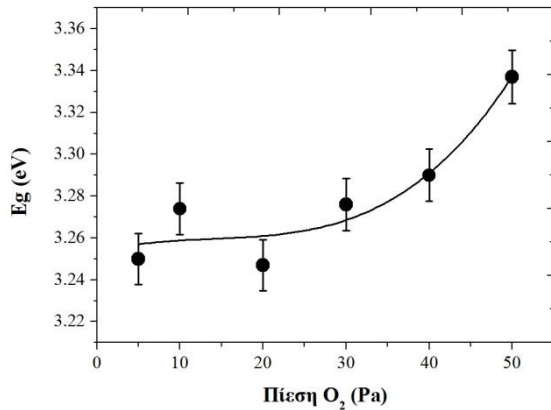
β) 300 °C



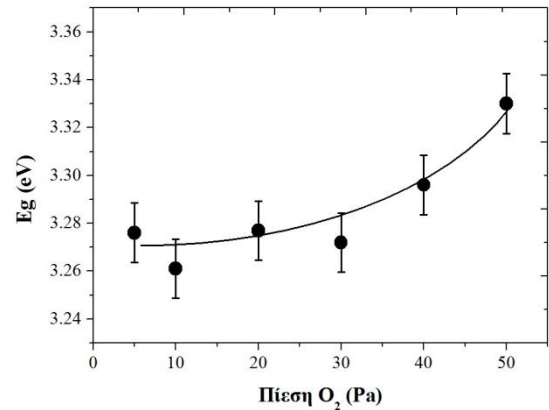
Εικ. 5. 25: $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένια ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης αντιδρώντος αερίου O₂ (30, 40 και 50 Pa), σε θερμοκρασία υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.

Η διακύμανση του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου και για τις δυο θερμοκρασίες, παρουσιάζεται στην Εικ. 5. 26.

α) 100 °C



β) 300 °C



Εικ. 5. 26: Το ενεργειακό χάσμα των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ (5-50 Pa) για δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.

Το υπολογισμένο ενεργειακό χάσμα όλων των υμενίων ZnO είναι σχετικώς κοντά στη θεωρητική τιμή του ενεργειακού χάσματος του ZnO που είναι 3.3 eV. Η θερμοκρασία του υποστρώματος δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την τιμή του ενεργειακού χάσματος του υμενίου. Ωστόσο, από την Εικ. 5. 26 είναι φανερό ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος του υμενίου από την πίεση του αντιδρώντος αερίου. Η αύξηση της πίεσης του O₂ στο θάλαμο ευνοεί την ένωση των ατόμων O και Zn κατά την διάρκεια της διαδικασίας εναπόθεσης. Επομένως, η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου (V_O) και των ενδοπλεγματικών θέσεων Zn (Zn_{in}) στο πλέγμα του ZnO μειώνεται με την αύξηση της πίεσης, οδηγώντας στην ανάπτυξη πιο στοιχειομετρικού ZnO. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ακμής απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος και συνεπώς την αύξηση του ενεργειακού χάσματος του υμενίου [5. 55].

Ηλεκτρικές ιδιότητες

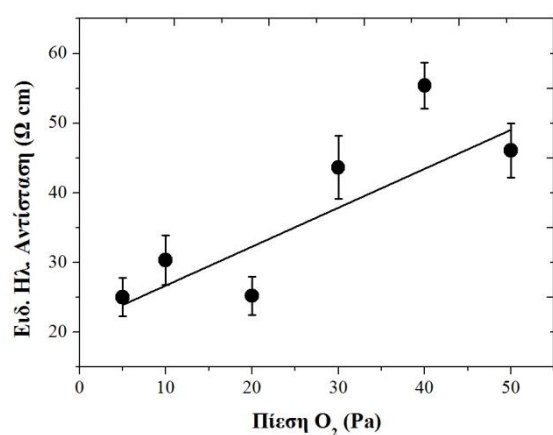
Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO μετρήθηκε με την τεχνική Van der Pauw τεσσάρων σημείων (βλ. παράρτημα). Στην Εικ. 5. 27 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ που υπήρχε στο θάλαμο κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.

Και για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου από 5 σε 50

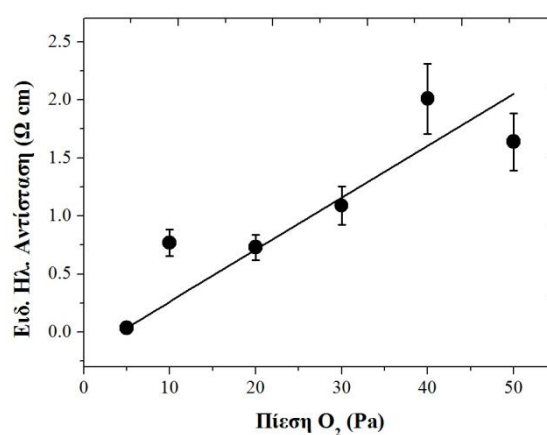
Ρα. Αυξανόμενη της πίεσης του O_2 , μειώνεται η συγκέντρωση των V_O και συνεπώς και η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων στο υμένιο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αντίστασή του [5. 56].

Ακόμη φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος μειώνει την ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου. Αυτό το φαινόμενο πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει την κρυσταλλικότητα του υμενίου, το οποία έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ευκινησίας των φορέων [5. 40]

α) 100 °C



β) 300 °C



Εικ. 5. 27: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O_2 (5-50 Pa) για δυο θερμοκρασίες υποστρώματος α) 100 °C και β) 300 °C.

5.1.3 Εναπόθεση υμενίων ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm).

Στην PLD, η επιλογή του προς αποδόμηση στόχου έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του εναποτεθειμένου υμενίου, περιλαμβάνοντας την πυκνότητα, την επιταξία, τον σχηματισμό της φάσης και τον ρυθμό απόθεσης. Για την αποδόμηση του στόχου η ελάχιστη απαίτηση που θα πρέπει να πληρείται είναι ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης του υλικού στο δεδομένο μήκος κύματος ακτινοβολίας του laser. Σημειώνεται ότι η φάση του στόχου δεν απαιτείται να είναι πάντα η ίδια με αυτή του υμενίου που επιθυμείται να εναποτεθεί. Αρκεί η στοιχειομετρία του κατιόντος στο στόχο να είναι αντίστοιχη της επιθυμητής στοιχειομετρίας του στο υμένιο.

Όπως φάνηκε στις δυο προηγούμενες ενότητες η εναπόθεση του ZnO με την μέθοδο PLD μπορεί να πραγματοποιηθεί ικανοποιητικά από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn, παρουσία αντιδρώντος αερίου O₂ στο θάλαμο. Παρόλο που ο μεταλλικός στόχος είναι διαθέσιμος στο εμπόριο και μάλιστα σε πολύ υψηλή καθαρότητα, παρουσιάζει κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Λόγω της υψηλής ανακλαστικότητας (75% στα 248nm) και θερμικής αγωγιμότητάς του (1.2 W/cm.K [5. 57]), ο ρυθμός αποδόμησής του είναι μικρός (~4 nm/min).

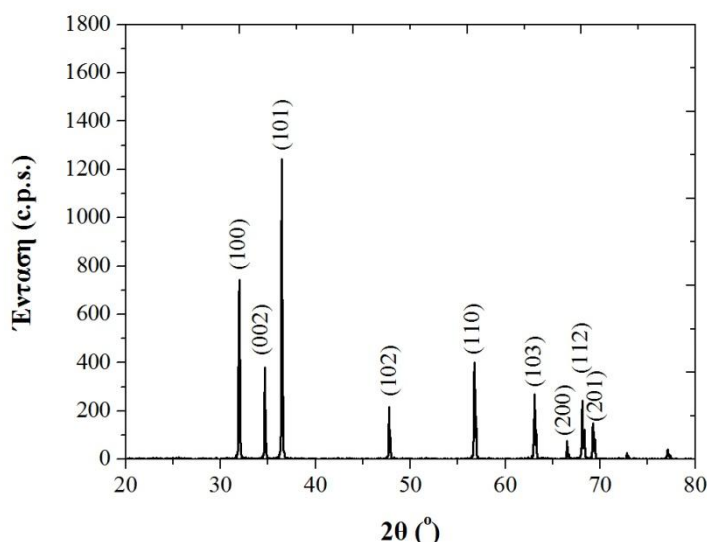
Ακόμη, τα υμένια ZnO που εναποτέθηκαν από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn εμφάνισαν σωματίδια στην επιφάνειά τους, τα οποία οφείλονταν στα λιωμένα σταγονίδια (σημείο τήξης Zn = 420 °C) που εκτοξεύονται από το στόχο.

Στην ενότητα αυτή η εναπόθεση των υμενίων ZnO πραγματοποιήθηκε από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO και διερευνήθηκε η επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂ και της πυκνότητας ενέργειας του laser στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων.

Στη περίπτωση που επιλέγεται κεραμικός στόχος για την εναπόθεση του υμενίου ZnO, απαραίτητη προϋπόθεση είναι το υλικό του στόχου να έχει πολύ υψηλή πυκνότητα ώστε κατά τη διαδικασία της αποδόμησης να αποφευχθεί η αποκόλληση τμημάτων του στόχου και η εναπόθεσή τους υπό τη μορφή σωματιδίων στην επιφάνεια του υμενίου. Το ZnO έχει αρκετά υψηλό σημείο τήξης (1975 °C) και μεταβαίνει από την κατάσταση τήξης στην αέρια κατάσταση, χωρίς να υφίστανται κάποιον μετασχηματισμό φάσης. Πιστεύεται ότι το ZnO είναι ένα αρκετά κατάλληλο υλικό να χρησιμοποιηθεί ως στόχος στην μέθοδο PLD, για την εναπόθεση ομοιόμορφων και χωρίς σωματίδια στην επιφάνεια, υμενίων ZnO.

5.1.3.1 Επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου (O₂).

Υμένια ZnO εναποτέθηκαν σε γυαλί από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO, με τη χρήση excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm. Διερευνήθηκε η επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 10, 20, 30, 40, 50 Pa) στις ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων, ενώ η θερμοκρασία του υποστρώματος διατηρήθηκε σταθερή στους 300 °C. Στην Εικ. 5. 28 παρουσιάζεται το διάγραμμα της περίθλασης των ακτίνων -X του κεραμικού στόχου ZnO.



Εικ. 5. 28: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X κεραμικού στόχου ZnO.

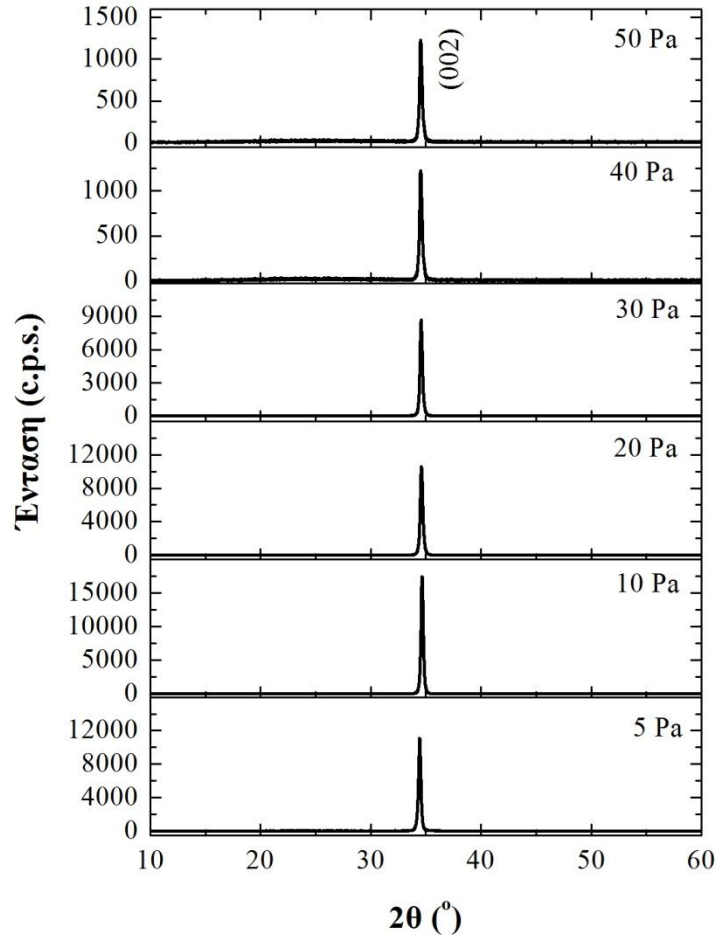
Παρ' όλο που ο προς αποδόμηση στόχος ήταν κεραμικό ZnO, η διοχέτευση O₂ στο θάλαμο είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη στοιχειομετρικού υμενίου ZnO. Έχει βρεθεί, ότι με τη μέθοδο PLD και υπό χαμηλές πιέσεις O₂, η σύσταση ενός αρχικά στοιχειομετρικού στόχου ZnO μετατρέπεται σε ZnO_{0.2}, κατά τη διάρκεια της αποδόμησης. Η περίσσεια του ποσοστού Zn που παρατηρείται στην επιφάνεια του αποδομημένου στόχου σχετίζεται με την υψηλή πτητικότητα του O₂ και την απώλειά του από το θάλαμο λόγω άντλησής του από τις αντλίες κενού. Συνεπώς η εναπόθεση υμενίων ZnO, από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO, χωρίς τη διοχέτευση αντιδρώντος αερίου O₂ στο θάλαμο, οδηγεί στην ανάπτυξη μη στοιχειομετρικών υμενίων με περίσσεια Zn [5. 58].

Δομικές ιδιότητες υμενίων ZnO

Στην Εικ. 5. 29 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υμενίων ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 10, 20, 30, 40 και 50 Pa). Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή όλα τα εναποτεθειμένα υμένια ZnO είναι καλά κρυσταλλωμένα και προσανατολισμένα στον (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο της δομής του βουρτσίτη.

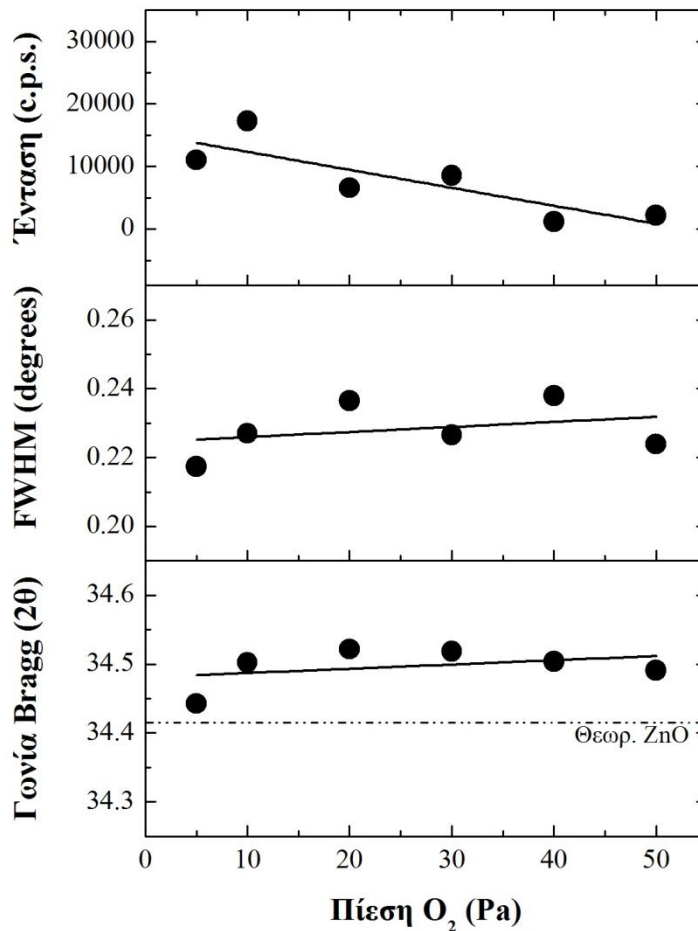
Η προτίμηση αυτή της ανάπτυξης του ZnO κατά μήκος του άξονα c, στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο οφείλεται στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο επίπεδο, είναι το

πιο πυκνό της δομής του βουρτσίτη και έχει την χαμηλότερη επιφανειακή πυκνότητα ενέργειας [5. 37].



Εικ. 5. 29: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X υμενίων ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 10, 20, 30, 40 και 50 Pa) και θερμοκρασία υποστρώματος 300°C.

Στην Εικ. 5. 30 συνοψίζονται η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου για θερμοκρασία υποστρώματος 300°C.



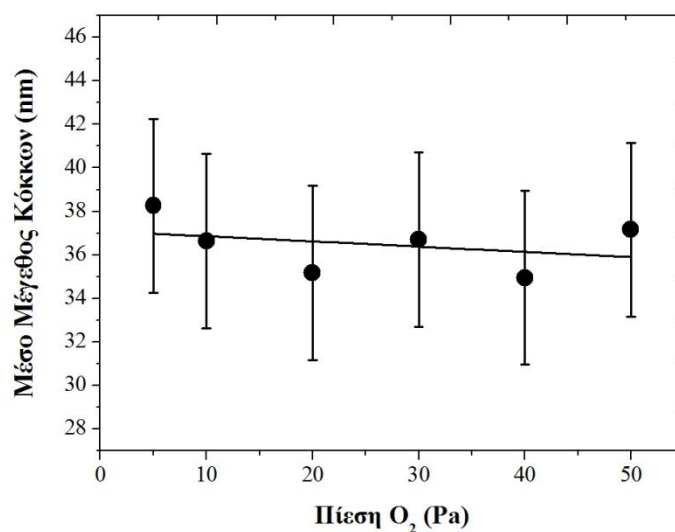
Εικ. 5. 30: Η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου για θερμοκρασία υποστρώματος 300 °C.

Από την εικόνα αυτή είναι φανερό ότι η κρυσταλλικότητα των υμενίου ZnO δεν επηρεάζεται σημαντικά από την πίεση του αντιδρώντος αερίου στο δεδομένο εύρος τιμών (5-50 Pa). Ωστόσο η κρυσταλλικότητα των υμενίων είναι πάρα πολύ καλή, για σχετικά χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος, συγκρίνοντας το εύρος της κορυφής στο μέσο, με καταγεγραμμένες τιμές στην βιβλιογραφία.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο Zhu κ.α [5. 17] που εναπόθεσαν υμένια ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm) για την αποδόμηση του στόχου ZnO παρατήρησαν το μικρότερο εύρος κορυφής (FWHM) να είναι 0.3° για πίεση O₂ 24 Pa και θερμοκρασία υποστρώματος 350°C. Αντίστοιχα ο Zhao κ.α [5. 42] παρατήρησαν το εύρος της κορυφής (FWHM) να είναι 0.28° για πίεση O₂ 20 Pa και θερμοκρασία υποστρώματος 200°C και 0.25° για πίεση O₂ 20 Pa και θερμοκρασία υποστρώματος 700°C. Τέλος ο

Zhaoyang κ.α [5. 24] παρατήρησαν το εύρος της κορυφής (FWHM) να είναι 0.28° για πίεση O_2 10 Pa και θερμοκρασία υποστρώματος $650^\circ C$.

Στην Εικ. 5. 31 παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος των κόκκων (D), όπως εκτιμήθηκε από τα δεδομένα της περίθλασης των ακτίνων-X, με τη βοήθεια της εξίσωσης του Sherrer (σχ.(5.1)), σε συνάρτηση με την πίεση του O_2 στο θάλαμο εναπόθεσης. Είναι φανερό ότι το μέσο μέγεθος των κόκκων των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO δεν επηρεάζεται σημαντικά από την πίεση του O_2 , στο δεδομένο εύρος πιέσεων που διερευνήθηκαν.



Εικ. 5. 31: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O_2 (5-50 Pa).

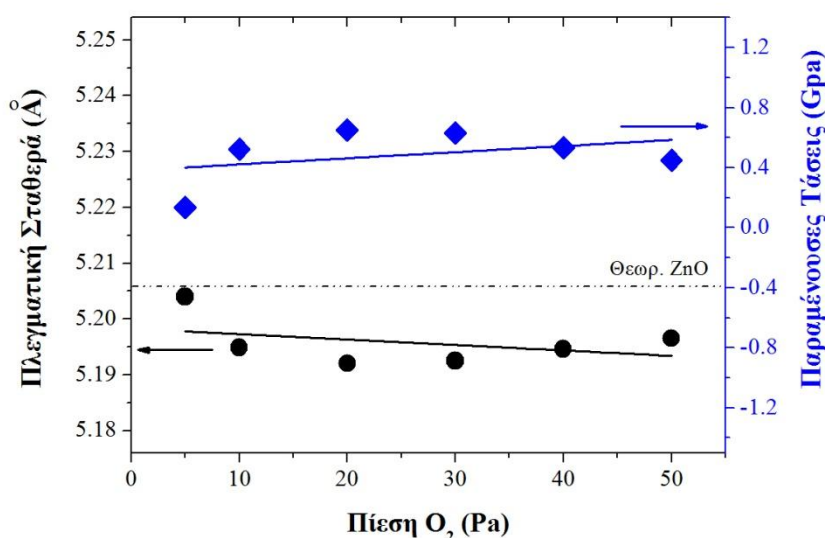
Επιπρόσθετα, από την Εικ. 5. 30 είναι φανερό ότι γωνία περίθλασης, της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002), για όλο το εύρος πιέσεων που διερευνήθηκε, είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης, από αυτή του κρυστάλλου του ZnO (34.42°).

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενες ενότητες, η μεταβολή αυτή της γωνίας περίθλασης είναι πιθανότατα αποτέλεσμα της ύπαρξης παραμενουσών εσωτερικών τάσεων στο εναποτεθειμένο υμένιο ZnO. Οι εσωτερικές παραμένουσες ενδεχομένως να οφείλονται στο διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής του ZnO ($2.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ K^{-1}$ στους 300K [5. 11]) και του γυαλιού ($8.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ K^{-1}$ στους 300 K [5. 12]), καθώς και στο διαφορετικό σύστημα κρυστάλλωσης υποστρώματος και επιστρώματος και της ύπαρξης ενδογενών ατελειών στον κρύσταλλο του ZnO.

Οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις στο υμένιο του ZnO μπορούν να υπολογιστούν με βάση το διαξονικό μοντέλο παραμόρφωσης [5. 13] και με τη βοήθεια των σχ. (5.2)-(5.6).

Στην Εικ. 5. 32 παρουσιάζονται η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο εναπόθεσης. Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή, όλα τα υμένια ZnO που εναποτέθηκαν στο δεδομένο εύρος πιέσεων που διερευνήθηκε (5-50 Pa) έχουν παραμένουσες εφελκυστικές τάσεις.

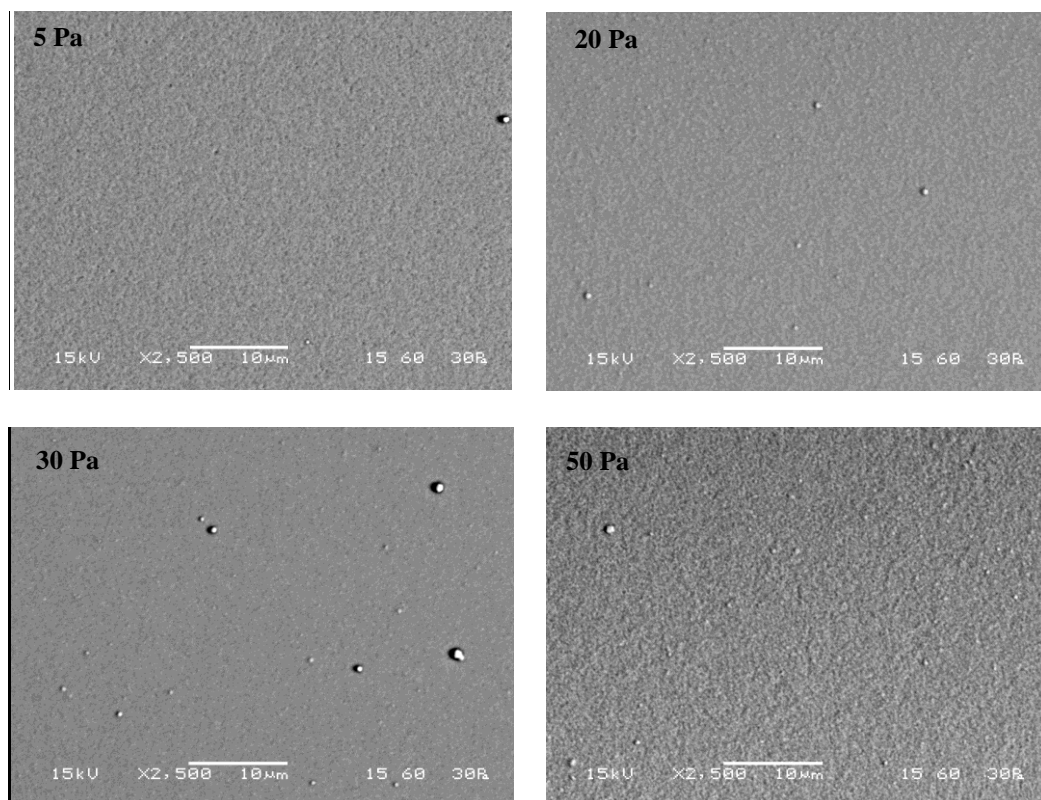
Ωστόσο η πλεγματική σταθερά του υμενίου που εναποτέθηκε στην χαμηλότερη πίεση O₂ (5 Pa), είναι πολύ κοντά σε αυτή του κρυστάλλου ZnO (5.206 Å) και κατά συνέπεια οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις του υμενίου είναι σχεδόν μηδενικές. Το φαινόμενο αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη μεγάλου ποσοστού ενδοπλεγματικών ατελειών σε θέσεις παρεμβολής (Zn_{in}), λόγω του ισχυρού βομβαρδισμού της επιφάνειας του υμενίου ZnO με τα κατιόντα ψευδαργύρου πλάσμα. Επιπρόσθετα, ο βομβαρδισμός αυτός έχει σαν αποτέλεσμα την εξάχνωση του ατομικού οξυγόνου από το πλέγμα του ZnO δημιουργώντας καινές θέσεις οξυγόνου σε αυτό (V_O). Η δράση αυτών των δυο ενδοπλεγματικών ατελειών λειτουργεί αντίθετα ως προς το είδος των εσωτερικών τάσεων που δημιουργεί στο υμένιο και πιθανότατα αυτή είναι και η αιτία που το συγκεκριμένο υμένιο (πίεση O₂ 5 Pa) παρουσιάζει τόσο μικρή τιμή παραμενουσών εσωτερικών τάσεων.



Εικ. 5. 32: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ (5-50 Pa).

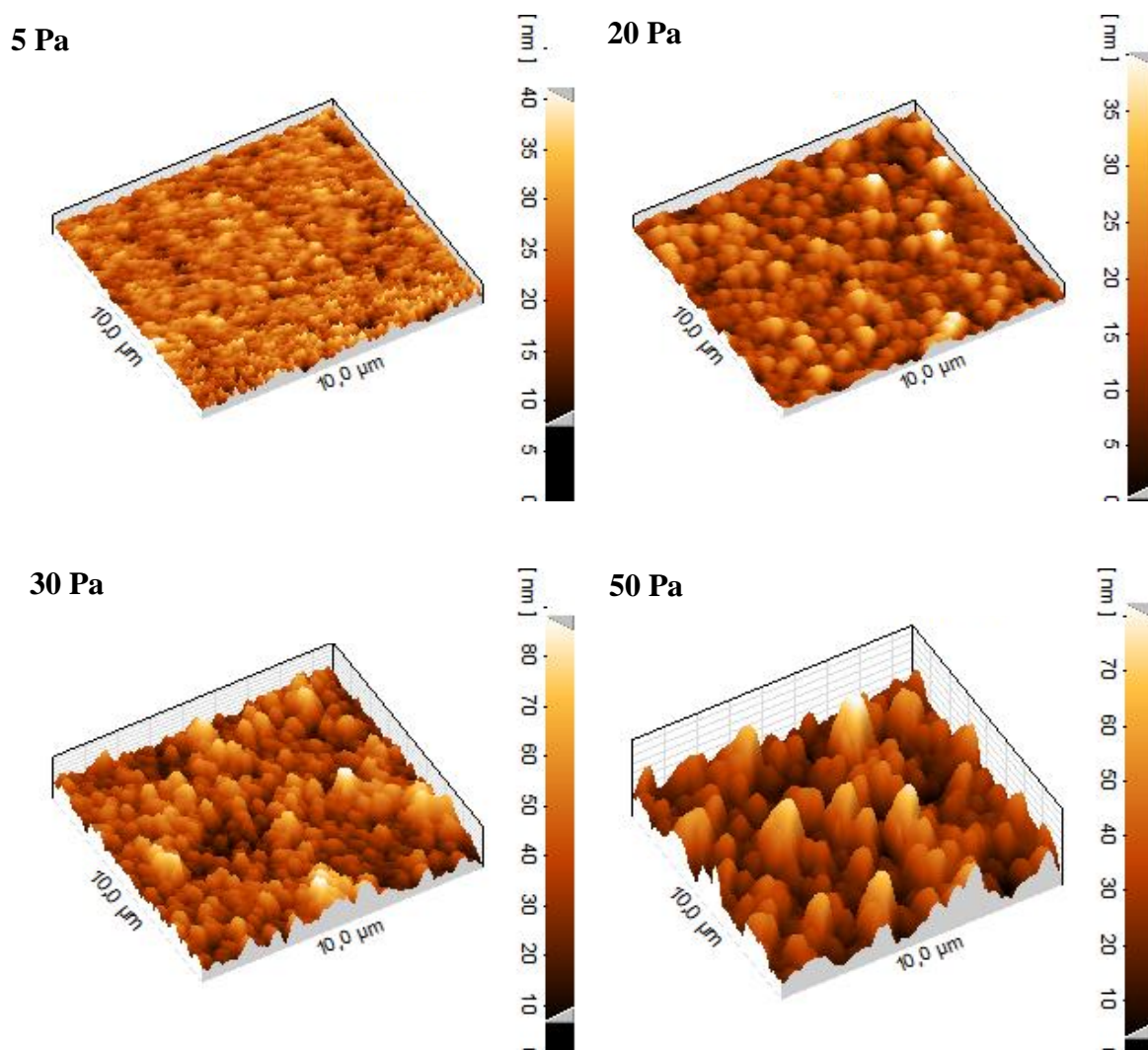
Η αύξηση της πίεσης του O_2 στο θάλαμο εναπόθεσης πιθανότατα οδηγεί στη μείωση των Zn_{in} , λόγω ηπιότερου ενεργειακού βομβαρδισμού (σκέδασης των κατιόντων Zn με τα μόρια του αερίου). Συνεπώς για πιέσεις O_2 10-50 Pa η κύρια ενδοπλεγματική ατέλεια στο υμένιο ZnO είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου V_O [5. 59]. Η ύπαρξη V_O στο πλέγμα μειώνει την πλεγματική σταθερά του ZnO εισάγοντας εφελκυστικές τάσεις στο υμένιο.

Στην Εικ. 5. 33 απεικονίζεται η μορφολογία της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίου ZnO σε τέσσερις διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O_2 (5, 20, 30 και 50 Pa), με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Στη χαμηλότερη πίεση O_2 το υμένιο ZnO εμφανίζει ανομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του γυαλιού με μικροπόρους. Πιθανή ερμηνεία του φαινομένου, είναι η επανεξάχνωση του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO, λόγω βομβαρδισμού από τα υψηλής ενέργειας αποδομημένα σωματίδια του πλάσματος, που προσπίπτουν με μεγάλες ταχύτητες σε αυτήν. Αύξηση της πίεση έως και 40 Pa είχε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ομοιόμορφων υμενίων ZnO, με πολύ λίγα σωματίδια στην επιφάνειά τους. Η περαιτέρω αύξηση της πίεσης στα 50 Pa, οδήγησε στην ανάπτυξη υμενίων με τραχεία επιφάνεια.



Εικ. 5. 33: α) Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης O_2 .

Στην Εικ. 5. 34 φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας των εναποθεθειμένων υμενίων ZnO σε τέσσερις διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O₂ (5, 20, 30 και 50 Pa), με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης.



Εικ. 5. 34: α) Εικόνες από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης του ανάγλυφου των εναποθεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης O₂.

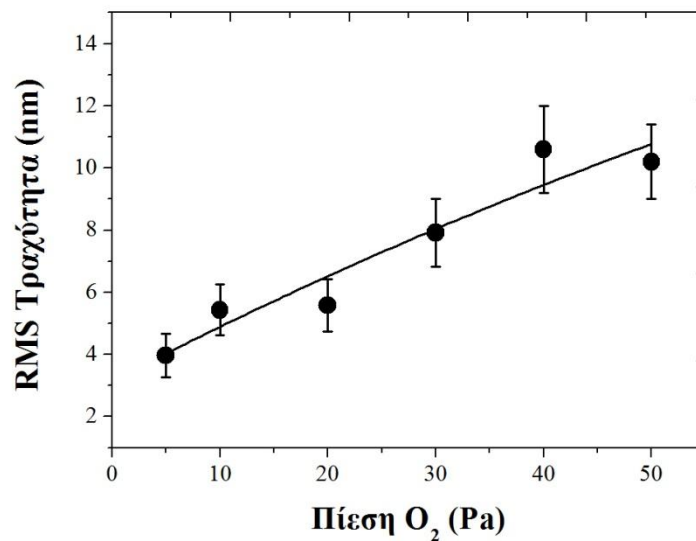
Αντίστοιχα με τις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το ανάγλυφο της επιφάνειας των εναποθεθειμένων υμενίων εξαρτάται σημαντικά από την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂.

Για την χαμηλότερη πίεση των 5 Pa το υμένιο του ZnO εμφανίζει ανομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του υποστρώματος, με μικροπόρους. Μικρή αύξηση της πίεσης οδηγεί σε πιο πυκνές δομές, ομοιόμορφης κάλυψης της επιφάνειας του υποστρώματος και μικρής τραχύτητας. Ωστόσο η αύξηση της πίεσης στα 50 Pa, αυξάνει το μέγεθος των κόκκων του υμενίου και συνεπώς και την τραχύτητα της επιφάνειας.

Η συσσωμάτωση και ανάπτυξη των κόκκων, με την αύξηση της πίεσης, πιθανότατα να οφείλεται:

- στη μείωση της κινητικής ενέργειας των εναποθεθειμένων ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος, λόγω περισσότερων συγκρούσεων με τα μόρια του αερίου, με αποτέλεσμα να μην έχουν την απαιτούμενη ενέργεια για να διαχυθούν και να αναπτύξουν ομοιόμορφο υμένιο ZnO. Συνεπώς, αναπτύσσονται σημειακά δημιουργώντας συσσωματώματα στην επιφάνεια των υμενίων [5. 49].
- στην μεγαλύτερη αλληλεπίδραση των αποδομημένων σωματιδίων με τα μόρια του αερίου, με αποτέλεσμα πριν ακόμη φτάσουν στο υπόστρωμα, να δημιουργούν συσσωματώματα, μέσω του μηχανισμού ατομοποίησης και να εναποτίθενται στο υπόστρωμα [5. 60].

Η αύξηση της μέσης τραχύτητας των υμενίων ZnO, σε συνάρτηση με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο φαίνεται πιο ξεκάθαρα στην Εικ. 5. 35.

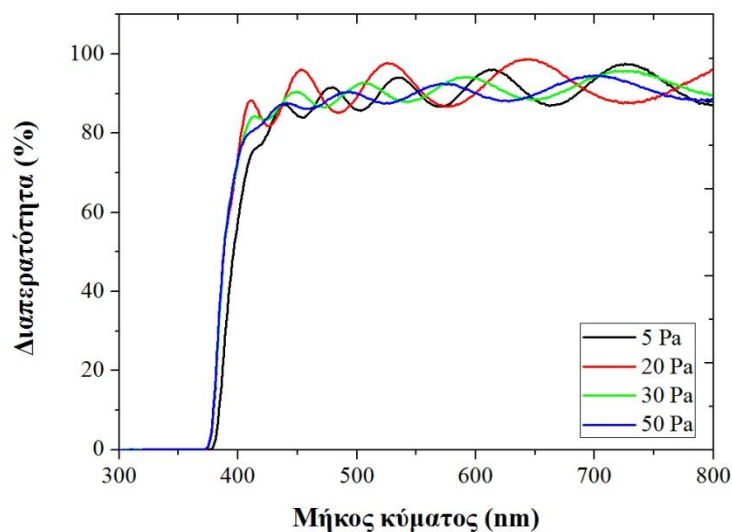


Εικ. 5. 35: Η RMS τραχύτητα των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ (Pa).

Οπτικές ιδιότητες

Στην Εικ. 5. 36 παρουσιάζεται η επί τις εκατό διαπερατότητα σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας των εναποθεθειμένων υμενίων ZnO, σε διαφορετικές

πιέσεις αντιδρώντος αερίου O_2 (5, 20, 30 και 50 Pa). Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή η διαπερατότητα όλων των υμενίων είναι πολύ υψηλή της τάξης του 90%.

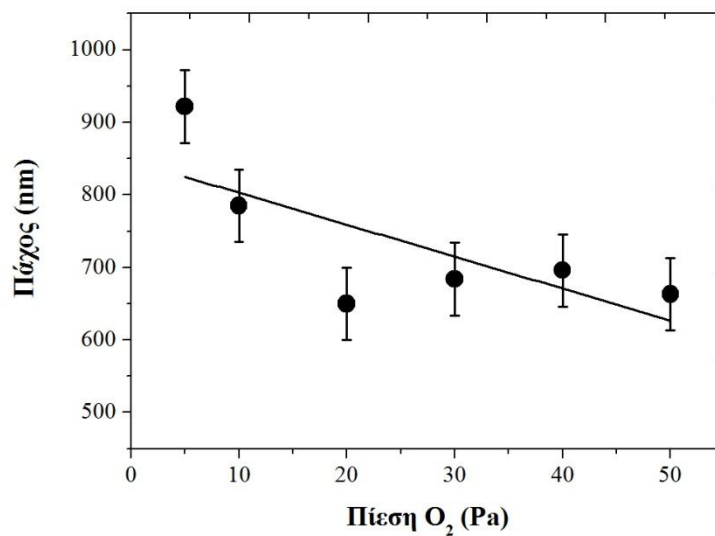


Εικ. 5. 36: Το φάσμα της διαπερατότητας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO για διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντος αερίου O_2 .

Το πάχος (t) των υμενίων ZnO υπολογίζεται είτε από τα δυο μέγιστα είτε από τα δύο ελάχιστα των κροσσών συμβολής, που εμφανίζονται στο φάσμα της διαπερατότητας των αντίστοιχων υμενίων, σύμφωνα με τις σχ. (5.7), (5.8).

Όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 37 το πάχος των υμενίων ZnO, μειώνεται με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου. Όπως επεξηγήθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η αύξηση της πίεσης πιθανότατα αυξάνει τις σκεδάσεις των αποδομημένων σωματιδίων με τα μόρια του αερίου, μειώνοντας την κινητική τους ενέργεια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, όταν αυτά εναποτεθούν στο υπόστρωμα, να μην μπορούν να διαχυθούν και να συμβάλουν στην ανάπτυξη του υμενίου ZnO.

Όπως φαίνεται συγκριτικά από τις Εικ. 5. 37 και Εικ. 5. 24, παρόλο που ο χρόνος εναπόθεσης των υμενίων ZnO από την αποδόμηση του κεραμικού στόχου ZnO είναι κατά 30 min μικρότερος, το πάχος των συγκεκριμένων υμενίων είναι σημαντικά μεγαλύτερο. Αυτό υποδηλώνει ότι ο ρυθμός εναπόθεσης από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO (~ 8 nm/min) είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό εναπόθεσης από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn (~ 4 nm/min), για εναποθέσεις σε θερμοκρασία υποστρώματος $300^\circ C$.



Εικ. 5. 37: Το πάχος των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο.

Ο διπλασιασμός του ρυθμού εναπόθεσης που παρατηρήθηκε, πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι ο κεραμικός στόχος έχει μικρότερη ανακλαστικότητα (ZnO 20%, Zn 75% σε μήκος κύματος ακτινοβολίας 248 nm) και θερμική αγωγιμότητα από το μεταλλικό (θερμική αγωγιμότητα ZnO=0.29 W/cmK, Zn=1.2 W/cmK), με αποτέλεσμα να αποδομείται περισσότερο υλικό από αυτόν.

Ο Haško κ.α [5. 61] που εναπόθεσαν ZnO σε Si από την αποδόμηση Zn και ZnO στόχου με τη χρήση Nd:YAG laser (355 nm) παρατήρησαν την ίδια τάση στο πάχος των εναποτεθειμένων υμενίων, χωρίς όμως να προτείνουν πιθανή ερμηνεία του φαινομένου αυτού.

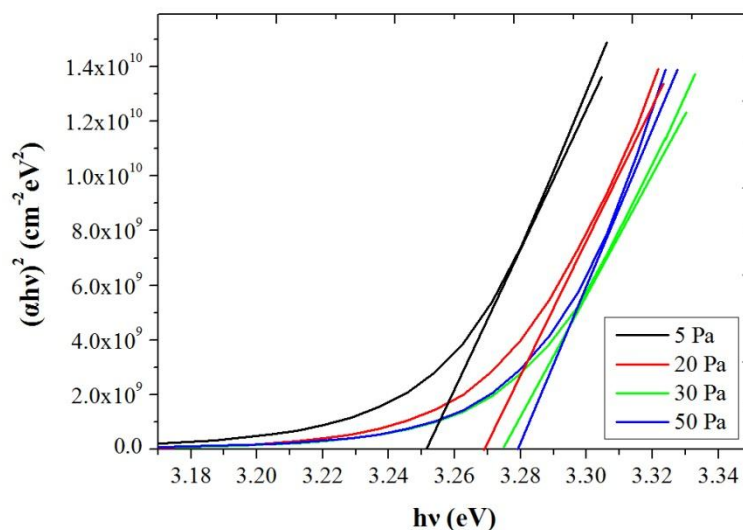
Ο Daoeswijk κ.α [5. 62] υποστηρίζουν ότι η διαφορετική αποδόμηση των μεταλλικών στόχων από τους κεραμικούς καθορίζεται ως επί τον πλείστον από τις θερμικές ιδιότητες του υλικού. Συμπληρώνουν ότι η θερμική διάχυση στα μέταλλα είναι κατά μέσο όρο $2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ και για τα οξειδία κατά ένα παράγοντα 10, μικρότερη ($3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Στον Πιν. 5. 1 συγκεντρώνονται οι οπτικές και θερμικές ιδιότητες ενδεικτικά για κάποια μέταλλα και ημιαγωγούς, που χρησιμοποιούνται ως στόχοι αποδόμησης στην PLD.

Πιν. 5. 1: Οι οπτικές και θερμικές ιδιότητες κάποιων μετάλλων και ημιαγωγών.

Target material	Melting temperature (1 atm) [K]	Reflectance (248 nm)	Penetration depth p (248 nm) [nm]	Thermal diffusion length l (300 K) [μm]	Ratio p/l ($\times 10^{-3}$)	Enthalpy of evaporation H_{ev} ($\times 10^5$) [J mol $^{-1}$]	Ablation threshold (248 nm) [J cm $^{-2}$]
Ni	1728	0.45	6.7	1.1	6.1	4.5*	0.85 $^{+2.2}$
Fe	1811	0.43	7.8	1.1	7.1	3.5	2.0
Nb	2750	0.48	3.4	1.1	3.1	6.8	3.5
TiO $_2$	2095	0.34	5.8	0.4	14.5	17*	<0.5
SrTiO $_3$	2353	0.23	6.3	0.4	15.8	30*	0.1
BaTiO $_3$	1898	0.13	7.8	0.3	26.0	30*	-

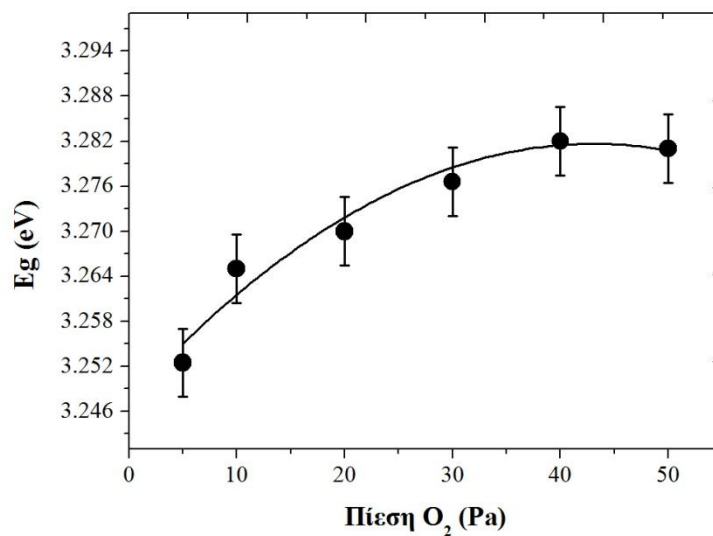
Δεδομένου ότι το ZnO είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος, το ενεργειακό του χάσμα (E_g) μπορεί να εκτιμηθεί με τα διαγράμματα T_{auc} και με τη βοήθεια των σχ. (5.9), (5.10).

Στην Εικ. 5. 38 παρουσιάζεται το διάγραμμα του $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένια ZnO που εναποτέθηκαν σε διαφορετικές πιέσεις O $_2$ (5, 20, 30, 50 Pa). Το σημείο τομής της εφαπτόμενης της καμπύλης με τον άξονα τον x, όπου η απορρόφηση είναι μηδενική ($\alpha = 0$), είναι η τιμή του ενεργειακού χάσματος του υμενίου.



Εικ. 5. 38: $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένια ZnO, εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης αντιδρώντος αερίου O $_2$ (5, 20, 30, και 50 Pa).

Η διακύμανση του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου, παρουσιάζεται στην Εικ. 5. 39.

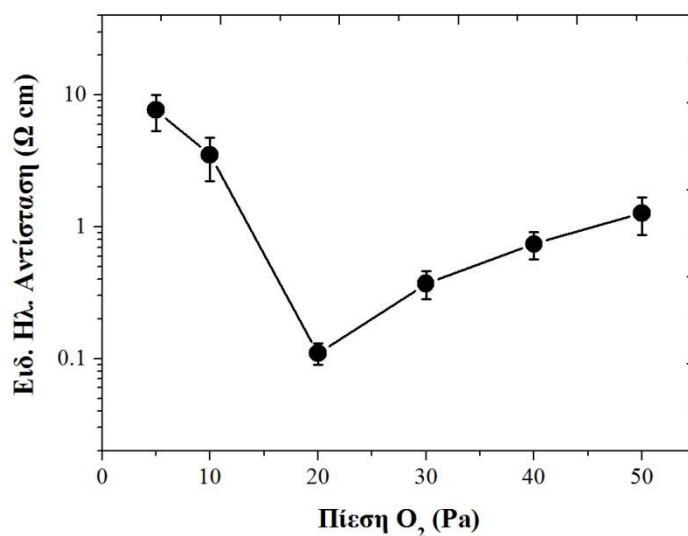


Εικ. 5. 39: Το ενεργειακό χάσμα των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ (5-50 Pa).

Το υπολογισμένο ενεργειακό χάσμα όλων των υμενίων ZnO είναι σχετικώς κοντά στην θεωρητική τιμή του ενεργειακού χάσματος του κρυστάλλου ZnO που είναι 3.3 eV. Ωστόσο, από την Εικ. 5. 39 είναι φανερό ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση μεταξύ του ενεργειακού χάσματος του υμενίου και της πίεσης του αντιδρώντος αερίου. Η αύξηση της πίεσης του O₂ στο θάλαμο, ευνοεί την ένωση των ατόμων O και Zn κατά την διάρκεια της διαδικασίας εναπόθεσης. Επομένως, η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου (V_O) και των ενδοπλεγματικών θέσεων Zn (Zn_{in}) στο πλέγμα του ZnO μειώνεται με την αύξηση της πίεσης, οδηγώντας στην ανάπτυξη πιο στοιχειομετρικού ZnO. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της ακμής απορρόφηση σε μικρότερα μήκη κύματος και συνεπώς αύξηση του ενεργειακού χάσματος του υμενίου, σε τιμές πιο κοντά στην θεωρητική [5. 55].

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO όπως και στις προηγούμενες ενότητες μετρήθηκε με την τεχνική Van der Pauw τεσσάρων σημείων (βλ. παράρτημα). Στην Εικ. 5. 40 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ που υπάρχει στο θάλαμο κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.



Εικ. 5. 40: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ (5-50 Pa).

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση εξαρτάται από την συγκέντρωση και την ευκινησία των φορέων (σχ. (5.11), (5.12)). Η συγκέντρωση των φορέων συσχετίζεται άμεσα με τις κενές θέσεις οξυγόνου (V_o) και τις ενδοπλεγματικές θέσεις παρεμβολής του ψευδαργύρου (Zn_{in}) στο πλέγμα του ZnO.

Δεδομένου ότι η αύξηση της πίεσης οδηγεί στην ανάπτυξη πιο στοιχειομετρικού ZnO, θα ήταν αναμενόμενο, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων να αυξάνει με την αύξηση της πίεσης [5. 36]. Ωστόσο αυτή η τάση, φαίνεται να υπάρχει μόνο για το εύρος πιέσεων 20-50 Pa

Αντιθέτως τα υμένια που εναποτέθηκαν στις δυο χαμηλότερες πιέσεις O₂ (5 και 10 Pa), παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση σε σύγκριση με τα άλλα υμένια ZnO. Πιθανότατα, το φαινόμενο αυτό να οφείλεται στην ανομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του υποστρώματος και στην ύπαρξη μικροπόρων όπως φαίνεται και από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Εικ. 5. 33) και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (Εικ. 5. 34). Η ύπαρξη μορφολογικών ατελειών στα υμένια έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της ευκινησίας των φορέων και κατά συνέπεια την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου.

Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι για πίεση αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο 20 Pa, αναπτύσσεται υμένιο ZnO με την χαμηλότερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση ($1.1 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$).

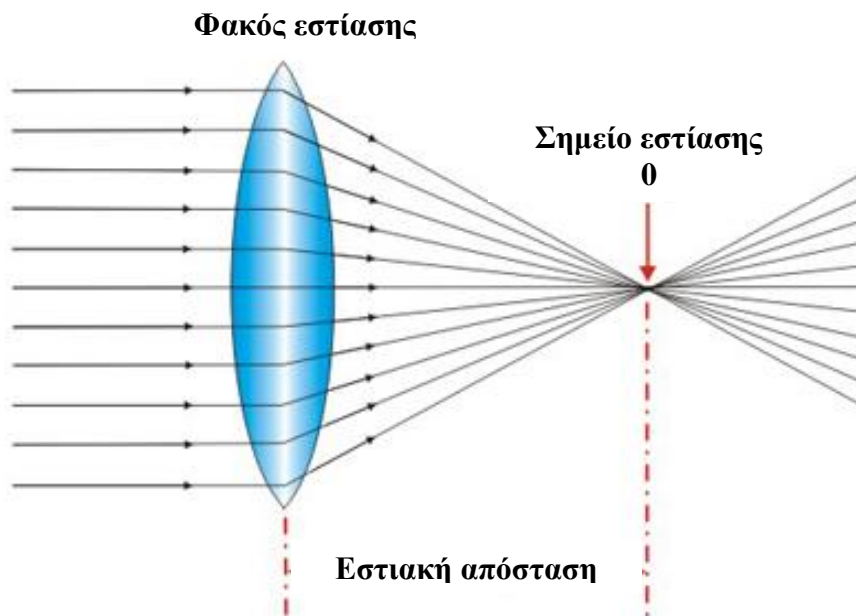
5.1.3.2 Επίδραση της πυκνότητας ενέργειας του laser

Μια άλλη παράμετρος της μεθόδου PLD που επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του εναποτεθειμένου υμενίου, είναι η πυκνότητα ενέργειας του laser. Στην παρούσα ενότητα εναποτέθηκαν υμένια ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO, με τη χρήση excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm, υπό σταθερή πίεση O₂ (20 Pa) και θερμοκρασία υποστρώματος (300 °C). Διερευνήθηκε η επίδραση της πυκνότητας ενέργειας του laser (2.8 2.4, 2.1, 1.8, 1.2 J/cm²) στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υμενίου ZnO.

Είναι γνωστό ότι η πυκνότητα ενέργειας του laser δίδεται από τη σχέση:

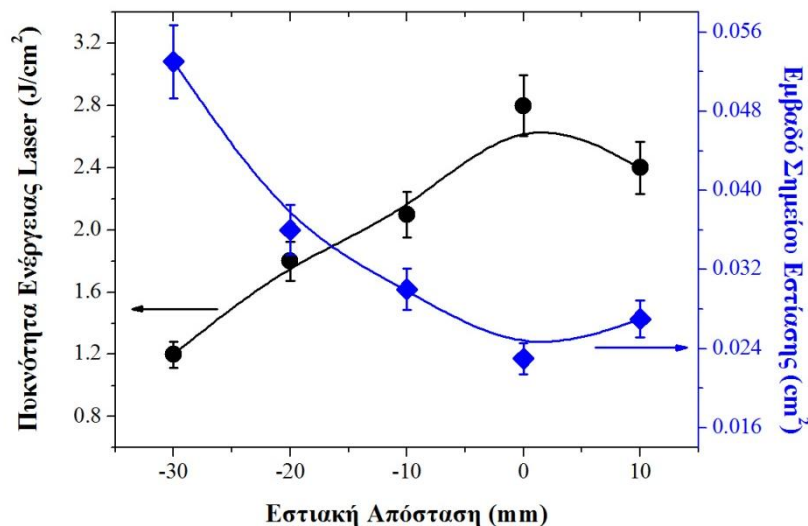
$$Fluence \left(\frac{\text{Joules}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{\text{laser pulse energy (J)}}{\text{focal spot area (cm}^2\text{)}} \quad (5.13)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με άλλους ερευνητές, στην παρούσα μελέτη, η ενέργεια του παλμικού laser διατηρήθηκε σταθερή στα 0.08 J και το εμβαδόν της περιοχής αποδόμησης, είναι η παράμετρος που καθόρισε την τιμή της πυκνότητας ενέργειας του laser. Το σημείο εστίασης στο στόχο (συνεπώς και το εμβαδόν της αποδομούμενης περιοχής), διαμορφώθηκε μετατοπίζοντας την εστιακή απόσταση του φακού από το στόχο (Εικ. 5. 41).



Εικ. 5. 41: Ο Φακός εστίασης, η Εστιακή απόσταση και το Σημείο εστίασης.

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικ. 5. 42), παρουσιάζεται η πυκνότητα ενέργειας του laser και το εμβαδό του σημείου εστίασης, σε συνάρτηση με την εστιακή απόσταση του φακού από το στόχο. Η θέση 0 στην Εικ. 5. 42, αντιστοιχεί στη βέλτιστη εστιακή απόσταση (όπου έχει και το μικρότερο εμβαδόν του σημείου εστίασης), ενώ οι άλλες θέσεις έχουν μετρηθεί σε σχέση με αυτή.



Εικ. 5. 42: Η πυκνότητα ενέργειας του laser και το εμβαδό του σημείου εστίασης, σε συνάρτηση με την εστιακή απόσταση του φακού από το στόχο.

Ακόμη στην Εικ. 5. 43 φαίνεται, με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου, το αποτύπωμα ενός παλμού laser στο κεραμικό στόχο ZnO για εστιακή απόσταση α) 0 και β) -30. Η απομάκρυνση από το σημείο της εστιακής απόστασης οδηγεί σε αύξηση του εμβαδού του αποτυπώματος της δέσμης του laser στο στόχο ZnO.

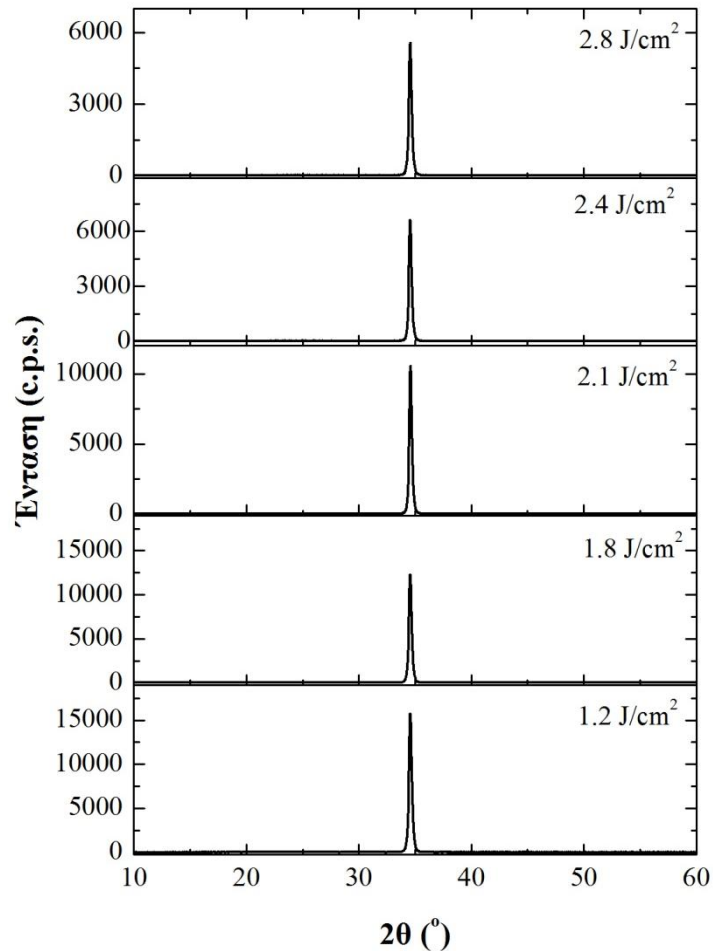


Εικ. 5. 43: Το αποτύπωμα ενός παλμού laser στο κεραμικό στόχο ZnO, για εστιακή απόσταση α) 0 και β) -30, με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου.

Δομικές ιδιότητες υμενίων ZnO

Στην Εικ. 5. 44 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υμενίων εναποτεθειμένων ZnO, υπό διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser (1.2, 1.8, 2.1 2.4 και 2.8 J/cm²), με σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος (300 °C) και πίεση

αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο (20 Pa). Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή, όλα τα εναποτεθειμένα υμένα ZnO είναι καλά κρυσταλλωμένα και προσανατολισμένα, κατά τον c-άξονα του (002) κρυσταλλογραφικού επιπέδου της εξαγωνικής δομής του βουρτσίτη.

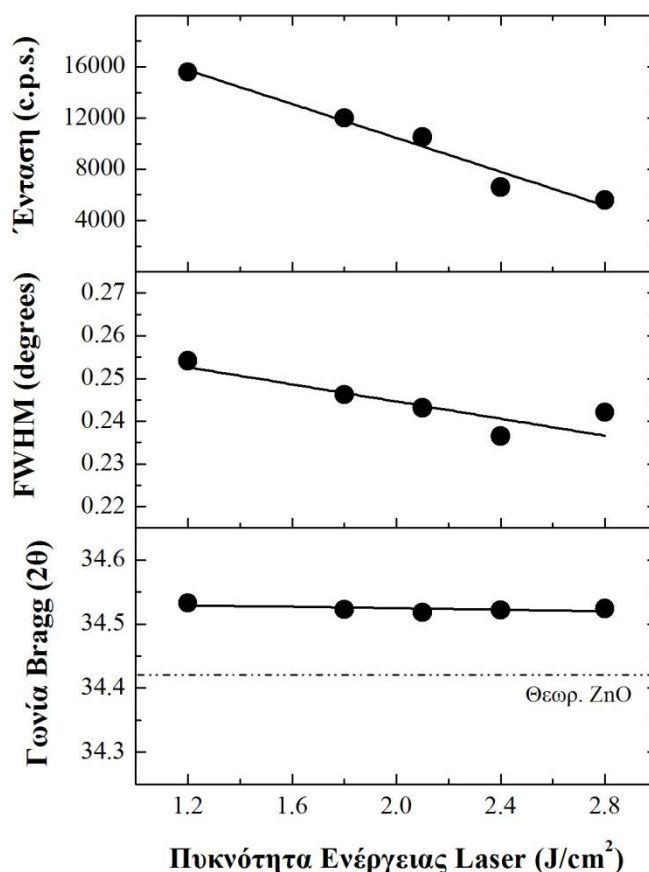


Εικ. 5. 44: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υμενίων ZnO, εναποτεθειμένα σε υπόστρωμα γυαλιού, υπό διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας laser (1.2, 1.8, 2.1 και 2.4 J/cm²) και σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος (300 °C) και πίεση αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο (20 Pa).

Στην Εικ. 5. 45 συνοψίζονται η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser. Από την εικόνα αυτή φαίνεται ότι το FWHM μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser, υποδεικνύοντας ότι η κρυσταλλικότητα των υμενίου ZnO βελτιώνεται.

Η αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser, αυξάνει την πυκνότητα του πλάσματος και επομένως αυξάνει την κινητική ενέργεια των αποδομημένων σωματιδίων.

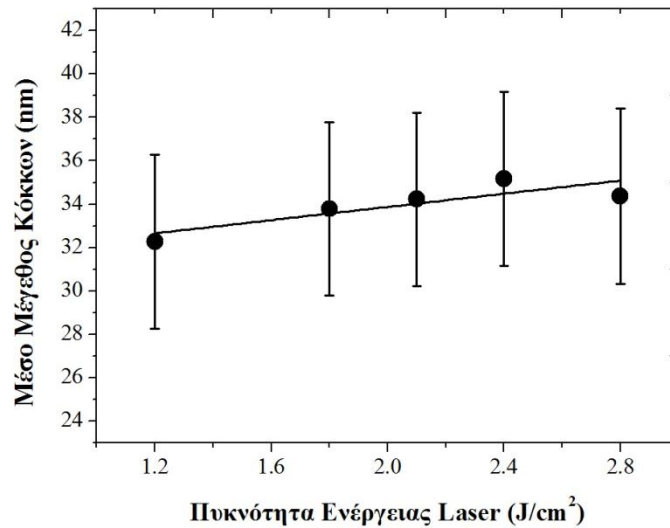
Επιπρόσθετα, η κινητικότητα των ατόμων που έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα, ενισχύεται σε υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας του laser, επιτρέποντας στα μόρια να διαχυθούν, να προσανατολιστούν και να κρυσταλλωθούν. Συνεπώς, η κρυσταλλικότητα των υμενίων βελτιώνεται με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser.



Εικ. 5. 45: Η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.

Το μέσο μέγεθος των κόκκων των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO, εκτιμήθηκε με την βοήθεια της εξίσωσης του Sherrer (σχ. (5.1)) και του FWHM της κορυφής (002) (Εικ. 5. 46). Η πυκνότητα ενέργειας του laser δεν επηρεάζει σημαντικά το μέσο μέγεθος των κόκκων των υμενίων ZnO (Εικ. 5. 46). Ωστόσο η αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser από 1.2 σε 2.8 J/cm^2 , προκαλεί μικρή αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Μια πιθανή ερμηνεία του φαινομένου, είναι το γεγονός ότι αυξάνοντας την πυκνότητα ενέργειας του laser, αυξάνεται τόσο η πυκνότητα όσο και η κινητική ενέργεια των σωματιδίων του πλάσματος. Όταν τα σωματίδια (ιόντα, άτομα, συσσωματώματα) του πλάσματος φτάνουν στο υπόστρωμα, η κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται σε

κινητικότητα και διάχυση, που οδηγεί στην ανάπτυξη κόκκων. Ωστόσο, υψηλές πυκνότητες ενέργειας του laser, έχουν σαν αποτέλεσμα στην ύπαρξη ιόντων με μεγάλη κινητική ενέργεια που βομβαρδίζει και εξαχνώνει τα άτομα του ανεπτυγμένου υμενίου, προκαλώντας καταστροφικά αποτελέσματα στην επιφάνεια των ήδη υπάρχοντων κόκκων [5. 63].



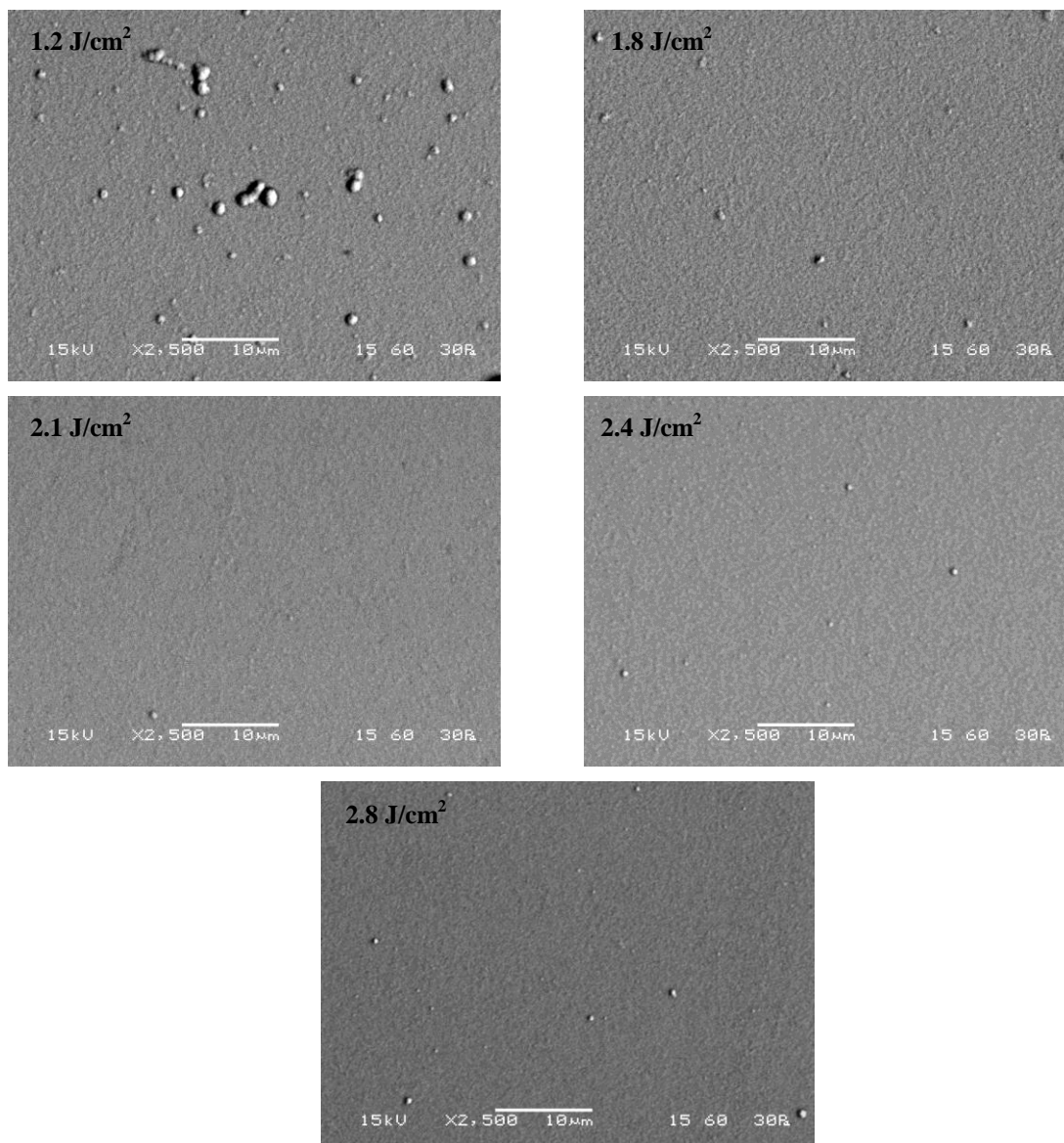
Εικ. 5. 46: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του υμενίου ZnO σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.

Επιπρόσθετα, από την Εικ. 5. 45 είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης, της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002), για όλο το εύρος των πυκνοτήτων ενέργειας του laser που διερευνήθηκε, είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης, από αυτή του κρυστάλλου του ZnO (34.42°). Όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στις προηγούμενες ενότητες, η μεταβολή αυτή της γωνίας περίθλασης είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης παραμενουσών εσωτερικών τάσεων στο εναποτεθειμένο υμένιο ZnO. Οι εσωτερικές παραμένουσες τάσεις είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης ενδογενών ατελειών στον κρύσταλλο του ZnO (Zn_{in} και V_O).

Οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις στο υμένιο του ZnO υπολογίστηκαν, με βάση το διαζονικό μοντέλο παραμόρφωσης και με τη βοήθεια των σχ. (5.2)-(5.6). Η τιμή των παραμενουσών εσωτερικών τάσεων και της πλεγματική σταθεράς του κρυστάλλου του υμενίου ZnO βρέθηκαν να είναι 0.650 GPa και 5.192 Å αντιστοίχως. Όπως φαίνεται από τις τιμές αυτές, η πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου των εναποτεθειμένων υμενίων είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του κρυστάλλου ZnO (5.206 Å) και κατά συνέπεια, αναπτύσσονται παραμένουσες εφελκυστικές εσωτερικές τάσεις στα υμένια ZnO. Το

φαινόμενο αυτό, πιθανότατα να οφείλεται στην ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του ZnO.

Στην Εικ. 5. 47 απεικονίζεται η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων ZnO εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser (1.2, 1.8, 2.1, 2.4, 2.8 J/cm²), με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Το υμένιο ZnO που εναποτέθηκε με την χαμηλότερη πυκνότητα ενέργεια laser (1.2 J/cm²) εμφανίζει αυξημένο αριθμό σωματιδίων στην επιφάνειά του, σε σχέση με αυτά που εναποτέθηκαν σε μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας.

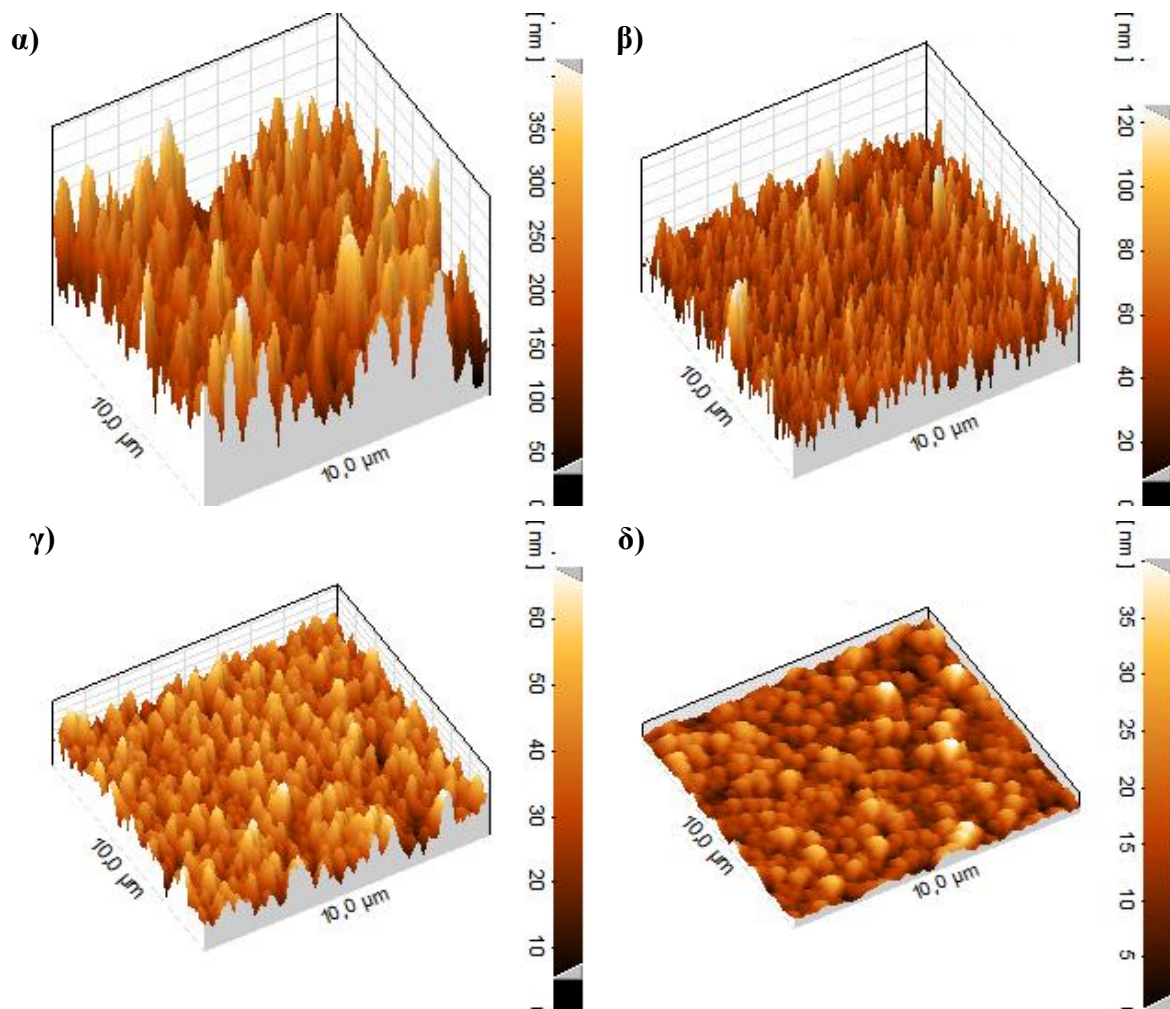


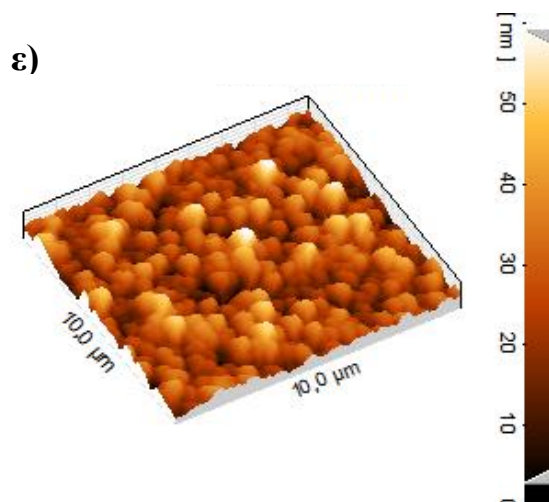
Εικ. 5. 47: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO υπό διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser.

Για χαμηλές πυκνότητες ενέργειας του laser, ο κάθε παλμός του laser απλά θερμαίνει το στόχο έχοντας ως αποτέλεσμα την εκτόξευση τηγμένων σωματιδίων από αυτόν, τα οποία και εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser ξεπερνάτε το κατώφλι της αποδόμησης του στόχου, οδηγώντας στην ανάπτυξη υμενίων ZnO ομοιόμορφης επιφάνειας και απαλλαγμένης από σωματίδια.

Στην Εικ. 5. 48 φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας των εναποθεθειμένων υμενίου ZnO στις τέσσερις διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας laser που διερευνήθηκαν.

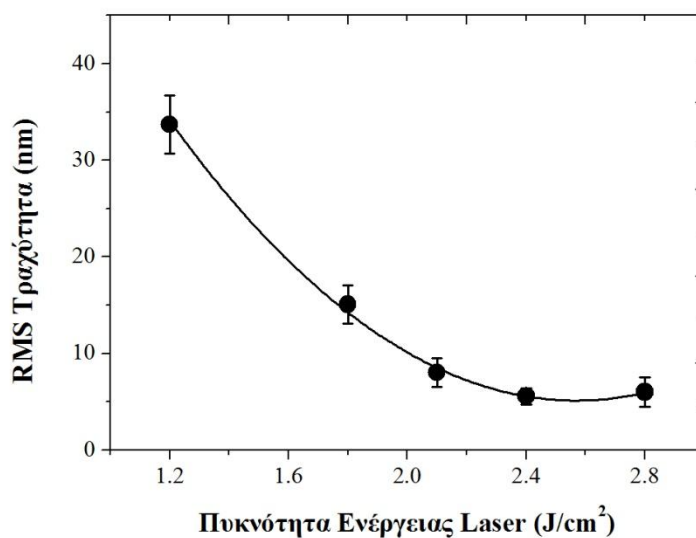
Είναι φανερό ότι πυκνότητα ενέργειας του laser επηρεάζει σημαντικά το ανάγλυφο της επιφάνειας των υμενίων. Η μείωση της πυκνότητας ενέργειας του laser οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας και στην ανάπτυξη κόκκων βελονοειδούς σχήματος.





Εικ. 5. 48: Εικόνες AFM του ανάγλυφου της επιφάνειας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO με πυκνότητα ενέργειας laser, α) 1.2 J/cm^2 , β) 1.8 J/cm^2 , γ) 2.1 J/cm^2 , δ) 2.4 J/cm^2 , ε) 2.8 J/cm^2 .

Παράλληλα στην Εικ. 5. 49 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μέσης τραχύτητας των ίδιων υμενίων ZnO, από τις διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser. Η μέση τραχύτητα των υμενίων παρατηρείται να αυξάνεται σημαντικά από 6nm σε 33nm με αντίστοιχη μείωση της πυκνότητας ενέργειας του laser από 2.4 to 1.2 J/cm^2 .



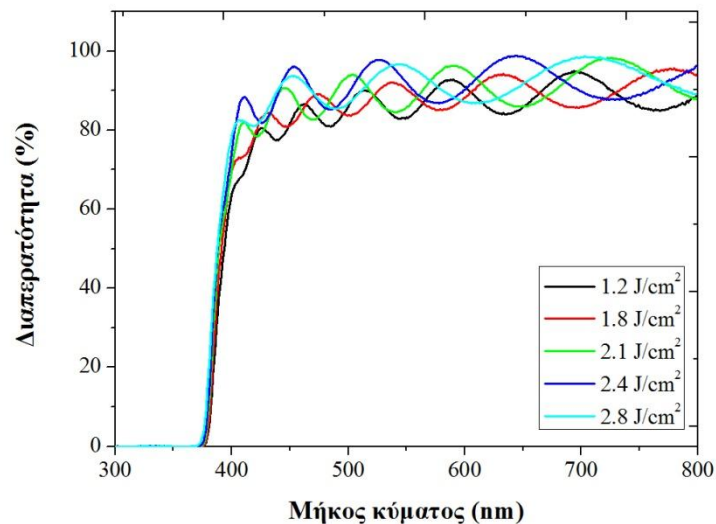
Εικ. 5. 49: Η RMS τραχύτητα των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με πυκνότητα ενέργειας του laser.

Η επιφανειακή τραχύτητα των υμενίων, συσχετίζεται άμεσα με την κινητική ενέργεια των εναποτεθειμένων ατόμων και την ικανότητά τους να διαχυθούν και να αναπτύξουν ομοιόμορφα τους κόκκους του ZnO στην επιφάνεια του υποστρώματος. Όσο μειώνεται η πυκνότητα ενέργειας του laser, μειώνεται και η κινητική ενέργεια των

ατόμων που εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Συνεπώς τα άτομα αυτά δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια, να διαχυθούν και να αναπτύξουν ομοιόμορφο υμένιο ZnO, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται σημειακά, δημιουργώντας συσσωματώματα βελονοειδούς σχήματος στην επιφάνεια των υμενίων.

Οπτικές ιδιότητες

Στην Εικ. 5. 50, παρουσιάζεται η επί τις εκατό διαπερατότητα, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser, των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO. Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή η διαπερατότητα όλων των υμενίων είναι πολύ υψηλή της τάξης του 90-95% και δεν επηρεάζεται σημαντικά από την πυκνότητα ενέργειας του laser.

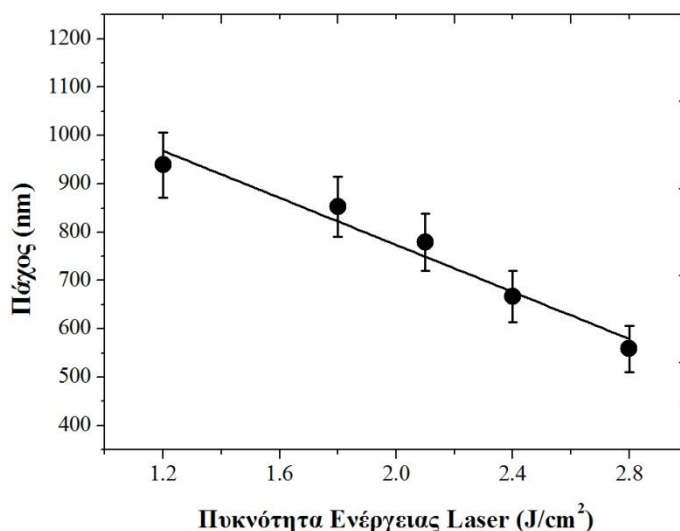


Εικ. 5. 50: Το φάσμα της διαπερατότητας των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO, για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser.

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μια μικρή μείωση της διαπερατότητας των υμενίων ZnO, με τη μείωση της πυκνότητας ενέργειας του laser, πιθανότητα λόγω της αύξησης της τραχύτητας της επιφάνειας (Εικ. 5. 49), της μείωσης της κρυσταλλικότητας (Εικ. 5. 45) και της αύξησης του πάχους των υμενίων (Εικ. 5. 51), που παρατηρείται με τη μείωση αυτής.

Το πάχος (t) των υμενίων ZnO (Εικ. 5. 51) υπολογίζεται είτε από τα δυο μέγιστα είτε από τα δύο ελάχιστα των κροσσών συμβολής, που εμφανίζονται στο φάσμα της διαπερατότητας των αντίστοιχων υμενίων, σύμφωνα με τις σχ. (5.7), (5.8).

Όσον αφορά την εξάρτηση του πάχους των εναποθεθειμένων υμενίων, από την πυκνότητα ενέργειας του laser, έχει παρατηρηθεί [5. 46], [5. 64] ότι το πάχος του υμενίου αυξάνει με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι συγκεκριμένοι ερευνητές ρυθμίζουν την πυκνότητα ενέργειας του laser μεταβάλλοντας την ενέργεια του laser και όχι την εστιακή απόσταση (εμβαδόν εστιασμένης περιοχής), όπως γίνεται στην παρούσα διερεύνηση.



Εικ. 5. 51: Το πάχος των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.

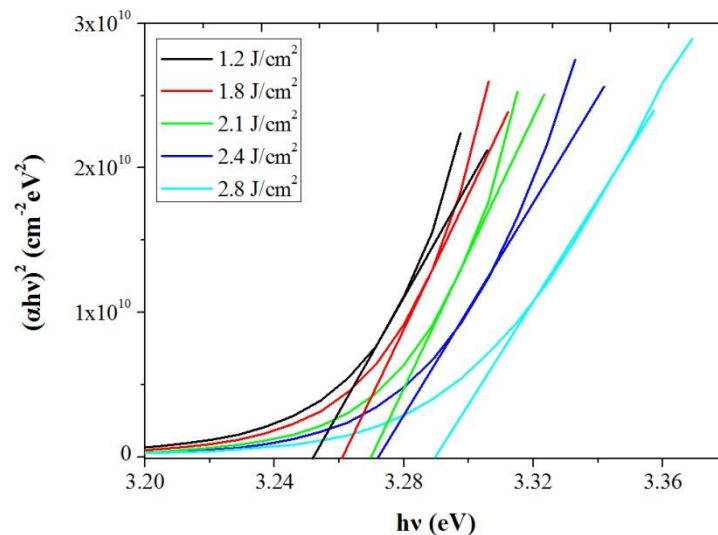
Στην περίπτωση αυτή, υπάρχουν δυο διαφορετικοί μηχανισμοί που λειτουργούν σε αντιδιαστολή. Η μείωση της πυκνότητας ενέργειας του laser θα έπρεπε να μειώνει το πάχος του εναποθεθειμένου υμενίου λόγω μείωσης της αποδομούμενης μάζας και της κινητικής ενέργειας των ατόμων στο πλάσμα. Αντιθέτως, μετατοπίζοντας τη θέση του φακού εστίασης (η συνολική ενέργεια που φτάνει στο στόχο παραμένει σταθερή), το εμβαδό της εστιασμένης περιοχής στο στόχο αυξάνει. Συνεπώς, στην περίπτωση που η τοπική αυτή πυκνότητα ενέργειας του laser, ξεπερνάει το κατώφλι της απαιτούμενης ενέργειας αποδόμησης, η αποδομούμενη μάζα αυξάνει, οδηγώντας σε αύξηση της ποσότητας των ατόμων που φτάνουν στο υπόστρωμα. Από την Εικ. 5. 51 είναι φανερό ότι για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, όλες οι πυκνότητες ενέργειας του laser που διερευνήθηκαν, ξεπερνούν το κατώφλι της απαιτούμενης ενέργειας για αποδόμηση. Συνεπώς, το πάχος του υμενίου ZnO κλιμακώνεται με το εμβαδόν της εστιασμένης περιοχής και συνεπώς αυξάνει γραμμικά με τη μείωση της πυκνότητας ενέργειας του

laser, μέχρι την τιμή 1.8 J/cm^2 . Περαιτέρω μείωση της πυκνότητας ενέργειας του laser, δείχνει να εξομαλύνει το πάχος των εναποτεθειμένων υμενίων.

Ο Ohnishi κ.α [5. 65], που εναπόθεσαν υμένα SrTiO_3 με την μέθοδο PLD, παρατήρησαν ότι υπάρχει μια κρίσιμη τιμή της πυκνότητας ενέργειας του laser (προσδιορισμένη από το εμβαδόν της εστιασμένης περιοχής) κάτω από την οποία το πάχος του υμενίου αρχίζει να μειώνεται. Πιθανότατα, να παρατηρείτο αυτή η καμπή στη καμπύλη του πάχους και στην συγκεκριμένη διερεύνηση, εάν υπήρχε η δυνατότητα να πραγματοποιηθούν μετρήσεις και σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ενέργειας του laser, από 1.2 J/cm^2 .

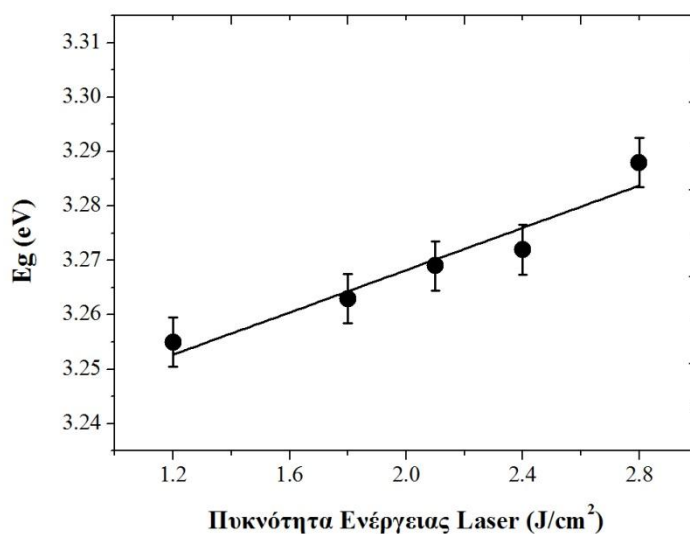
Δεδομένου ότι το ZnO είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος, το ενεργειακό του χάσμα (E_g) μπορεί να εκτιμηθεί με τα διαγράμματα T_{auc} και με τη βοήθεια των σχ. (5.9), (5.10).

Στην Εικ. 5. 52 παρουσιάζεται το διάγραμμα του $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένα ZnO που εναποτέθηκαν σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser. Το σημείο τομής της εφαπτόμενης της καμπύλης με τον άξονα τον x, όπου η απορρόφηση είναι μηδενική ($\alpha = 0$), είναι η τιμή του ενεργειακού χάσματος του υμενίου.



Εικ. 5. 52: $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένα ZnO , εναποτεθειμένα υπό διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser.

Η διακύμανση του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser, παρουσιάζεται στην Εικ. 5. 53.



Εικ. 5. 53: Το ενεργειακό χάσμα των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO σε συνάρτηση της πυκνότητα ενέργειας του laser.

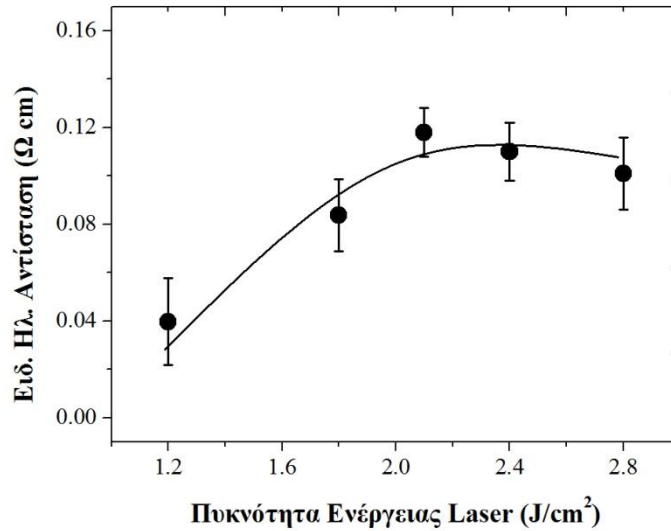
Το υπολογισμένο ενεργειακό χάσμα όλων των υμενίων ZnO είναι κοντά στην θεωρητική τιμή του ενεργειακού χάσματος του κρυστάλλου ZnO που είναι 3.3 eV. Ωστόσο, από την Εικ. 5. 53 φαίνεται ότι η αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser, οδηγεί στην ανάπτυξη υμενίων ZnO, με ενεργειακό χάσμα που προσεγγίζει καλύτερα την θεωρητική τιμή του χάσματος του ZnO. Το φαινόμενο αυτό πιθανότατα να σχετίζεται με την ανάπτυξη πιο στοιχειομετρικού ZnO με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της ακμής απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος και συνεπώς, αύξηση του ενεργειακού χάσματος του υμενίου, σε τιμές πιο κοντά στην θεωρητική.

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO όπως και στις προηγούμενες ενότητες μετρήθηκε με την τεχνική Van der Pauw τεσσάρων σημείων (βλ. παράρτημα). Στην Εικ. 5. 54 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) των υμενίων ZnO από την πυκνότητα ενέργειας του laser, κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO παρουσιάζει απότομη αύξηση, από 0.04 σε 0.11 Ωcm , για αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser, από 1.2 σε 2.1 J/cm^2 . Ενώ, για περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του

laser, φαίνεται να εξομαλύνεται και να διατηρείται σχεδόν σταθερή, στην τιμή 0.11 Ωcm .



Εικ. 5. 54: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.

Σε χαμηλή πυκνότητα ενέργειας του laser, η κρυσταλλική ποιότητα των υμενίων ZnO είναι χαμηλή, διότι η κινητικότητα των εναποτεθειμένων ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι μικρή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, την ανάπτυξη μη στοιχειομετρικού ZnO, με ενδογενείς ατέλειες ηλεκτρονιακών καταστάσεων στη δομή του, που αυξάνουν τη συγκέντρωση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος. Ωστόσο, η ευκινησία των φορέων είναι μικρή, λόγω της αυξημένης τραχύτητας και ανομοιογένειας της επιφάνειας, που παρουσιάζουν τα εναποτεθειμένα υμένια σε χαμηλή πυκνότητα ενέργειας του laser. Η αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser, βελτιώνει την κρυσταλλικότητα, μειώνει την τραχύτητα και οδηγεί στην ανάπτυξη ομοιογενών υμενίων ZnO. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ευκινησίας των ελεύθερων φορέων στο υμένιο. Ωστόσο, η αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser πιθανότατα βελτιώνει την στοιχειομετρία των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων και συνεπώς να αυξάνεται η ειδική ηλεκτρική αντίσταση αυτών.

5.2 Εναπόθεση προσμειγμένων υμενίων ZnO με Al και In

Με βάση τη μέχρι τώρα διερεύνηση της επίδρασης των επιμέρους παραμέτρων, που επηρεάζουν τις ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO με τη μέθοδο PLD, συμπεραίνεται ότι το βέλτιστο υμένιο ZnO, μπορεί να αναπτυχθεί με τις ακόλουθες συνθήκες:

- Είδος laser: Excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm, διάρκειας παλμού 10ns, συχνότητας 10 Hz και πυκνότητας ενέργειας 2.4 J/cm^2 .
- Είδος στόχου: Κεραμικός στόχος ZnO.
- Θερμοκρασία υποστρώματος : 300 °C.
- Πίεση αντιδρώντος αερίου: 20 Pa.
- Χρόνος εναπόθεσης: 90 min.

Το υμένιο ZnO που εναποτέθηκε με αυτές τις συνθήκες, παρουσίασε πολύ καλή κρυσταλλικότητα, ομοιογένεια στην επιφάνεια με πολύ μικρό αριθμό σωματιδίων, μικρή τραχύτητα, υψηλή διαπερατότητα και χαμηλή ειδική ηλεκτρική αντίσταση.

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου ZnO είναι ιδιαίτερα σημαντική για την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Η μικρή ειδική ηλεκτρική αντίσταση του παραθύρου της ηλιακής κυψέλης εξασφαλίζει την συλλογή, μέσω των μεταλλικών επαφών, όσο το δυνατό μεγαλύτερου αριθμού ελεύθερων παραγόμενων φορέων από τη φωτοβολταϊκή μετατροπή.

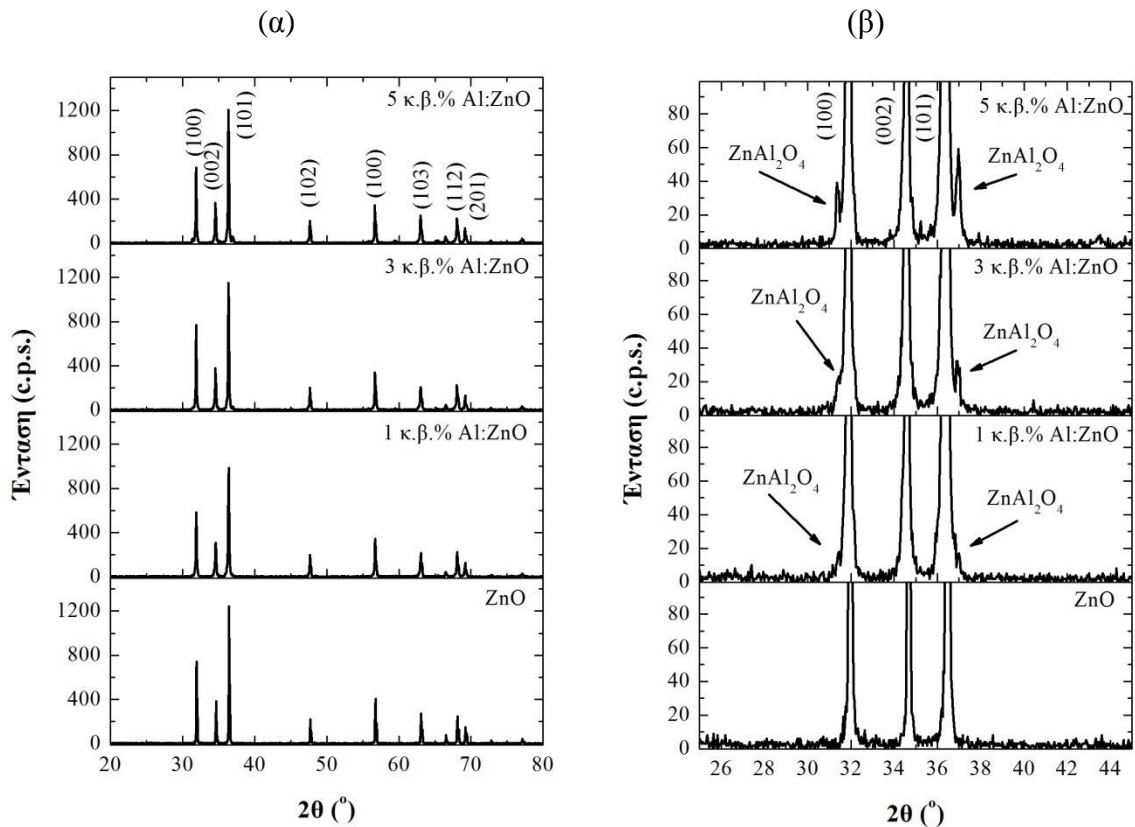
Η περαιτέρω μείωση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου, μπορεί να πραγματοποιηθεί με πρόσμειξη του ZnO με στοιχεία τις ομάδας III του περιοδικού πίνακα. Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε να διερευνηθεί η επίδραση της πρόσμειξης του ZnO με δυο στοιχεία, Al και In, στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υμενίου.

5.2.1 Εναπόθεση υμενίων Al:ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου Al:ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm)

Υμένια Al:ZnO επανατέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού από την αποδόμηση σύνθετων κεραμικών στόχων (1 κ.β.% Al:ZnO, 3 κ.β.% Al:ZnO, 5 κ.β.% Al:ZnO), με τη χρήση excimer laser, μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm, θερμοκρασία

υποστρώματος 300 °C και πίεση αντιδρώντος αερίου 20 Pa. Στην Εικ. 5. 55α, β παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων-X του κεραμικού στόχου ZnO και των σύνθετων κεραμικών στόχων 1 κ.β.% Al:ZnO, 3 κ.β.% Al:ZnO, 5 κ.β.% Al:ZnO. Όπως φαίνεται από τα ακτινοδιαγράμματα, όλοι οι στόχοι είναι πολυκρυσταλλικό ZnO.

Λεπτομερέστερη παρατήρηση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X (Εικ. 5. 55), δείχνει την παρουσία μιας δεύτερης κρυσταλλικής φάσης (δομής τύπου σπινελίου) στους προσμεμιγμένους κεραμικούς στόχους με Al₂O₃, αυτής του ZnAl₂O₄ (Γκανίτης). Το ποσοστό του ZnAl₂O₄ φαίνεται να αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του Al στον στόχο.

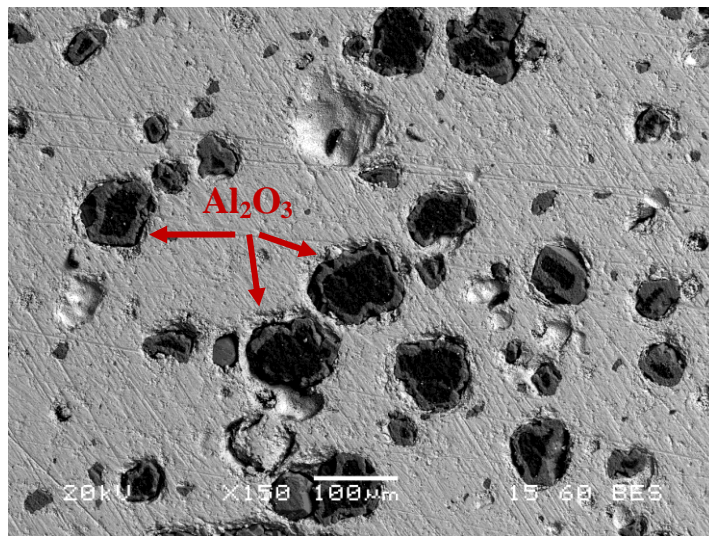


Εικ. 5. 55: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του κεραμικού στόχου ZnO και των σύνθετων κεραμικών στόχων 1 κ.β.% Al:ZnO, 3 κ.β.% Al:ZnO, 5 κ.β.% Al:ZnO.

Η κλασική θερμοδυναμική δεν προβλέπει την ύπαρξη στερεού διαλύματος Al₂O₃-ZnO, αλλά η στατιστική θερμοδυναμική προβλέπει ότι επί λίαν υψηλές συνθήκες ψύξης, μπορεί να σχηματιστεί στερεό διάλυμα Al₂O₃-ZnO και ιδιαίτερα όταν αναφερόμαστε σε μικρά ποσοστά προσθήκης Al₂O₃. Ακόμη τα διαγράμματα φάσης πραγματεύονται ποσοστά πρόσμειξης της τάξης των μερικών mol%, τα οποία φαίνεται πως είναι αρκετά

μεγάλα για να ερευνηθούν την ύπαρξη στερεού διαλύματος σε πολύ μικρά ποσοστά πρόσμειξης [5. 66]. Έρευνες που εστιάζουν στο συγκεκριμένο θέμα [5. 67], [5. 68], αναφέρουν ότι το όριο διαλυτότητας του Al_2O_3 στο ZnO είναι περίπου 1mol % (αντιστοιχεί περίπου σε 3 κ.β.%). Για ποσοστά μεγαλύτερο από αυτό, παρατηρούν την κατακρήμνιση της φάσης του ZnAl_2O_4 (Γκανίτη) στα όρια των κόκκων του ZnO .

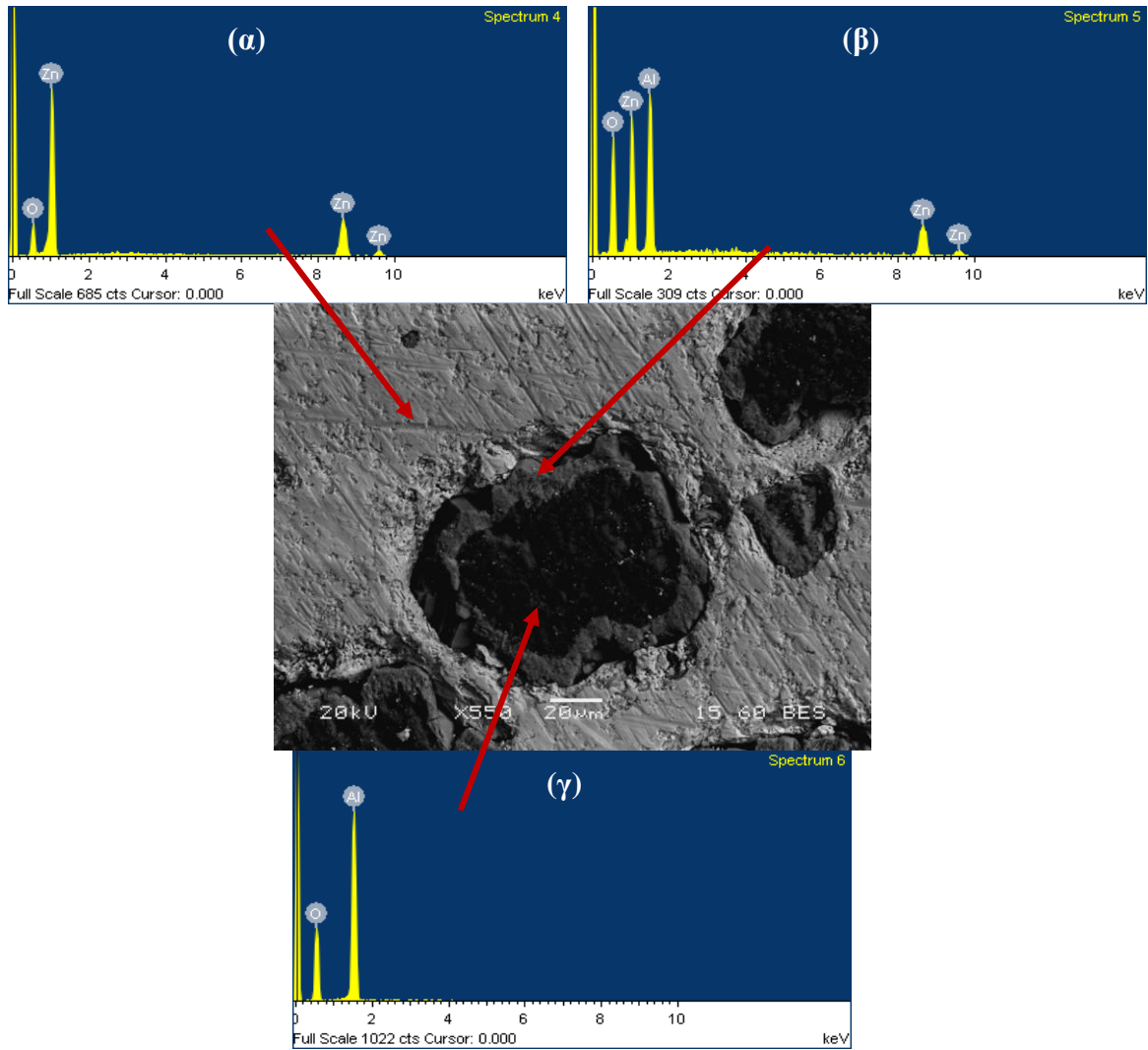
Στην Εικ. 5. 56 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% $\text{Al}:\text{ZnO}$ με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.



Εικ. 5. 56: Μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% $\text{Al}:\text{ZnO}$ με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Στην εικόνα αυτή φαίνονται συσσωματωμένοι κόκκοι Al_2O_3 , τυχαία διεσπαρμένοι στη μάζα του ZnO . Μια καλύτερη παρατήρηση των συσσωματωμάτων αυτών (Εικ. 5. 57), οδηγεί στο συμπέρασμα της ύπαρξης τριών διαφορετικών φάσεων (α , β , γ). Μετά από χημική ανάλυση με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX, συμπεραίνεται ότι οι περιοχές αυτές πρόκειται πιθανότατα να είναι:

- Η ανοιχτόχρωμη περιοχή (α) φαίνεται να είναι καθαρό ZnO
- Η πιο σκούρα γκρι περιοχή (β) η φάση του ZnAl_2O_4 (Γκανίτη), που εντοπίστηκε και με την περίθλαση των ακτίνων-X
- Η μαύρη περιοχή (γ) Al_2O_3



Εικ. 5. 57: Μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% Al:ZnO με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και χημική ανάλυση με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX των τριών φάσεων (α) ZnO, β) ZnAl₂O₄ και γ) Al₂O₃).

Στον Πιν. 5. 2 φαίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, με τον μικροαναλυτή στοιχείων EDAX, για τις τρεις διαφορετικές περιοχές (α, β, γ) που εντοπίστηκαν στον σύνθετο κεραμικό στόχο 5 κ.β.% Al:ZnO.

Πιν. 5. 2: Χημικές αναλύσεις, με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX για τις τρεις διαφορετικές περιοχές (α, β, γ) του σύνθετου κεραμικού στόχου 5 κ.β.% Al:ZnO.

Περιοχή α			Περιοχή β			Περιοχή γ		
Στοιχείο	κ.β.%	κ.α.%	Στοιχείο	κ.β.%	κ.α.%	Στοιχείο	κ.β.%	κ.α.%
O	20.56	51.39	O	37.91	60.70	O	54.66	67.03
Zn	79.44	48.61	Zn	35.25	13.81	Zn	-	-
Al	-	-	Al	26.84	25.49	Al	45.34	32.97

Δομικές ιδιότητες

Η κατά βάρος και κατά άτομο περιεκτικότητα σε Al των εναποτεθειμένων σε γυαλί υμενίων ZnO, προσδιορίστηκε με τη βοήθεια μικροαναλυτή στοιχείων EDAX και τα αποτελέσματα φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πιν. 5. 3.

Πιν. 5. 3: Η κατά βάρος και κατά άτομο περιεκτικότητα σε Al των εναποτεθειμένων υμενίων.

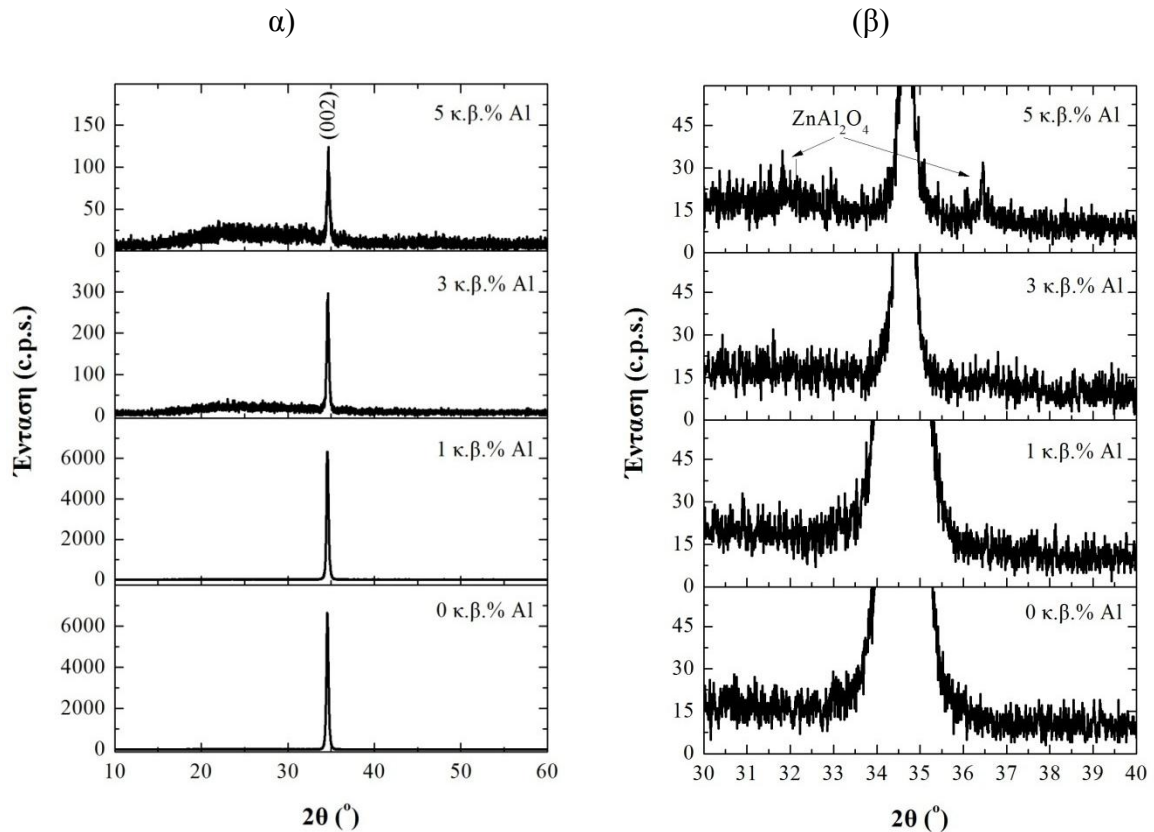
Είδος στόχου	Κατά βάρος περιεκτ. σε Al (κ.β.% Al)	Κατά άτομο περιεκτ. σε Al (κ.α.% Al)
1 κ.β.% Al:ZnO	1.19	1.67
3 κ.β.% Al:ZnO	2.91	4.04
5 κ.β.% Al:ZnO	4.86	6.75

Από τον πίνακα αυτό διαπιστώνεται ότι για όλα τα ποσοστά πρόσμειξης 1, 3, 5 κ.β.% Al, η περιεκτικότητα του υμενίου σε Al είναι αρκετά κοντά σε αυτήν του αντίστοιχου στόχου. Οι μικρές αυτές αποκλίσεις θα μπορούσαν να αποδοθούν στο πειραματικό σφάλμα της μέτρησης. Για λόγους συντομίας, στα ακόλουθα διαγράμματα που παρατίθενται σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO με Al, διατηρούνται οι στρογγυλοποιημένες τιμές των ποσοστών (1, 3, 5 κ.β.% Al).

Η πρόσμειξη του ZnO με Al επηρεάζει σημαντικά τις δομικές ιδιότητες των τελικών υμενίων. Η Εικ. 5. 58 παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των προσμειγμένων υμενίων ZnO με Al, που έχουν αναπτυχθεί από την αποδόμηση σύνθετων κεραμικών στόχων με διάφορα ποσοστά Al (1, 3, 5 κ.β.%). Στο διάγραμμα αυτό, για λόγους σύγκρισης, συμπεριλαμβάνεται και το αντίστοιχο διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του καθαρού (χωρίς πρόσμειξη) υμενίου ZnO. Για όλες της εναποθέσεις, η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν σταθερή στους 300°C, η πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ 20 Pa και η πυκνότητα ενέργειας του laser 2.4 J/cm².

Για όλα τα ποσοστά πρόσμειξης που διερευνήθηκαν, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X αποτελούνται από μια μόνο κορυφή που αντιστοιχεί στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο της εξαγωνικής δομής τύπου βουρτσίτη του ZnO. Συνεπώς, το εναποτεθειμένο υμένιο ZnO είναι καλά κρυσταλλωμένο και προσανατολισμένο κατά τον c-άξονα του κρυστάλλου. Δεν εντοπίστηκαν κορυφές που να αντιστοιχούν σε κρυσταλλογραφικά επίπεδα Zn ή Al.

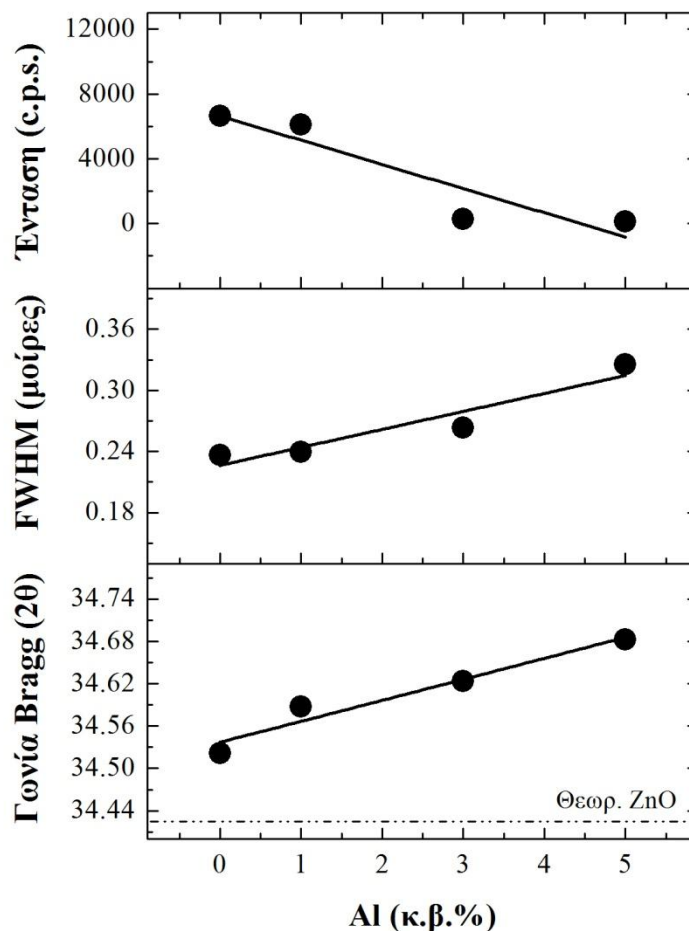
Λεπτομερέστερη παρατήρηση (Εικ. 5. 58β) των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ δείχνει εμφανώς την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης του $ZnAl_2O_4$ (Γκανίτη) στο υμένιο που περιέχει Al 5 κ.β. %. Παράλληλα, η ύπαρξη $ZnAl_2O_4$ και στο υμένιο που περιέχει Al 3 κ.β. % δεν μπορεί να αποκλειστεί.



Εικ. 5. 58: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ προσμεμιγμένων με Al (1, 3, 5 κ.β.%) και μη, υμενίων ZnO.

Στην Εικ. 5. 59 συνοψίζονται η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO σε Al.

Από την εικόνα αυτή είναι φανερό ότι η αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης προκαλεί μείωση της έντασης της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) του Al:ZnO και αύξηση του εύρους αυτής (FWHM). Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει ότι με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης μειώνεται η κρυσταλλικότητα του υμενίου Al:ZnO.

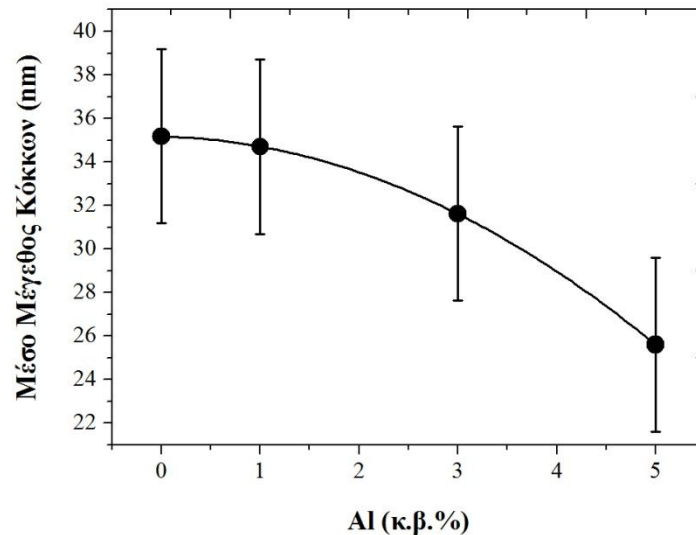


Εικ. 5. 59: Η Γωνία Bragg, το Εύρος της Κορυφής στο Μέσο (FWHM) και η Ένταση της Κορυφής, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με το Al κ.β.% ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO.

Το μέσο μέγεθος των κόκκων (D) μπορεί να εκτιμηθεί από τα δεδομένα της περίθλασης των ακτίνων-X, με τη βοήθεια της εξίσωσης του Sherrer (σχ. (5.1)).

Στην Εικ. 5. 60 φαίνεται η μείωση του μεγέθους των κόκκων του ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου σε Al. Κατά την πρόσμειξη του ZnO με Al, τα ιόντα του Al αντικαθιστούν τα ιόντα του Zn στο πλέγμα. Λόγω της διαφοράς που αυτά έχουν στις ιοντικές τους ακτίνες κάποια από τα ιόντα του Al προτιμούν να τοποθετηθούν μέσα ή κοντά στην περιοχή των ορίων των κόκκων, εμποδίζοντας την ανάπτυξη αυτών [5. 69]. Ακόμη, για τα δείγματα με περιεκτικότητα 3 και 5 κ.β. % Al όπου έχει ξεπεραστεί το όριο διαλυτότητας του Al στο ZnO, η μείωση του μεγέθους των κόκκων, πιθανόν να οφείλεται και στην κατακρήμιση του Al στα όρια των κόκκων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της φάσης του σπινελίου $ZnAl_2O_4$, η

οποία εμποδίζει την ανάπτυξη των κόκκων. Συνεπώς, όπως φαίνεται και στην Εικ. 5. 60 το μέγεθος των κόκκων μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του Al στο προσμεμιγμένο υμένιο ZnO.

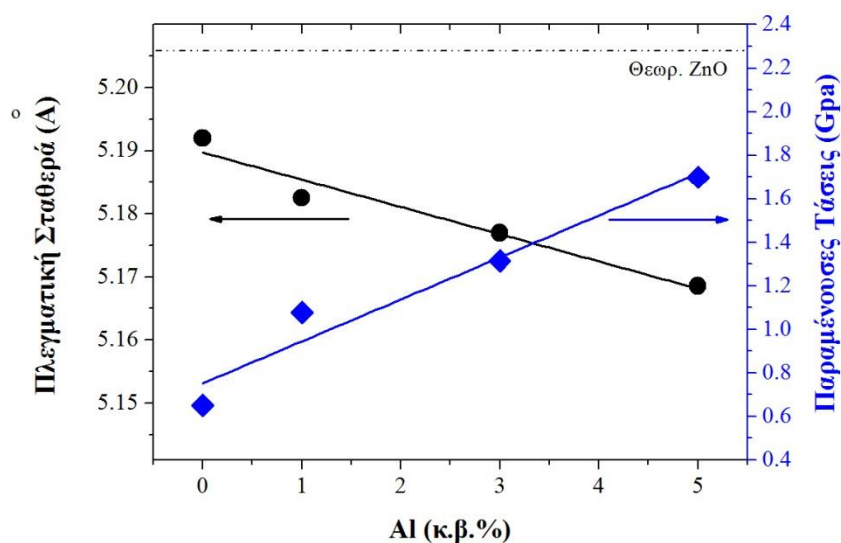


Εικ. 5. 60: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου σε Al.

Επιπρόσθετα, από την Εικ. 5. 59 είναι φανερό ότι η αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης, προκαλεί μετατόπιση της γωνίας περίθλασης της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002), σε ακόμη μεγαλύτερες γωνίες. Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 5.1.3.1, τα υμένια που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού με την μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO παρουσία αντιδρώντος αερίου O₂, εμφανίζουν γωνίες περίθλασης της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) του ZnO, μεγαλύτερες από τη θεωρητική τιμή του ZnO (34.42°). Αυτό σημαίνει ότι πριν από τη διαδικασία της πρόσμειξης, τα υμένια ZnO βρίσκονταν ήδη υπό εσωτερικές εφελκυστικές τάσεις.

Η περαιτέρω μετατόπιση αυτή της γωνίας περίθλασης, είναι αποτέλεσμα της επιπρόσθετης εισαγωγής παραμενουσών εσωτερικών τάσεων στο υμένιο του ZnO (λόγω πρόσμειξης), οι οποίες μπορούν να υπολογιστούν με βάση το διαζωνικό μοντέλο παραμόρφωσης [5. 13] και με τη βοήθεια των σχ. (5.2)-(5.6).

Στην Εικ. 5. 61 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πλεγματικές σταθερές και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε Al.



Εικ. 5. 61: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε Al.

Όπως συμπεραίνεται από την Εικ. 5. 61, η πλεγματική σταθερά του ZnO μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του Zn^{+2} (74 pm) είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Al^{+3} (53 pm), το οποίο και εισέρχεται στο κρυσταλλικό πλέγμα [5. 70]. Έτσι, κατά την αντικατάσταση των ιόντων Zn από τα αντίστοιχα ιόντα Al το μήκος του c-άξονα του κρυστάλλου ZnO αναπόφευκτα γίνεται μικρότερο. Η μείωση της πλεγματικής σταθεράς δεικνύει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των ιόντων Al έχουν τοποθετηθεί σε θέσεις αντικατάστασης του Zn στον κρύσταλλο, και όχι σε θέσεις παρεμβολής μέσα σε αυτόν, κάτι το οποίο θα προκαλούσε αύξηση της πλεγματικής σταθεράς. Αυτή, η άποψη αυτή ενισχύεται και από την εξάρτηση που υπάρχει ανάμεσα στις εσωτερικές παραμένουσες τάσεις στο υμένιο και το ποσοστό πρόσμειξης των υμενίων σε Al. Οι εσωτερικές παραμένουσες τάσεις αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης και έχουν θετικές τιμές, υποδηλώνοντας ότι τα υμένια Al:ZnO βρίσκονται υπό εφελκυστική φόρτιση.

Ο Park κ.α. [5. 71] παρατήρησαν και αυτοί αύξηση της πλεγματικής σταθεράς και ύπαρξη παραμενουσών εφελκυστικών τάσεων σε υμένια Al:ZnO που έχουν εναποτεθεί σε υπόστρωμα γυαλιού και πυριτίου με την τεχνική του μαγνητικού ψεκασμού (RF Magnetron Sputtering).

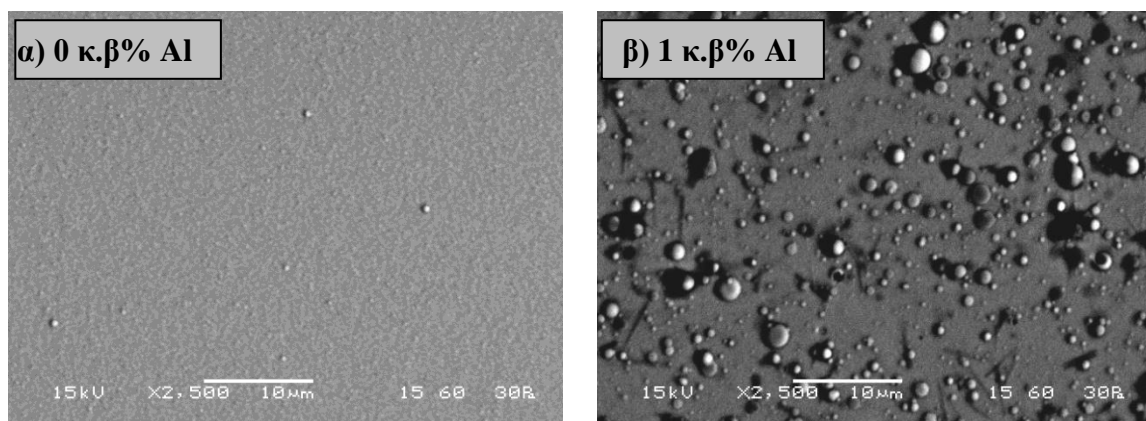
Ο Kim κ.α. [5. 72] εναπόθεσαν υμένια Al:ZnO σε υπόστρωμα γυαλιού με την τεχνική της παλμικής εναπόθεσης με laser και διαπίστωσαν ότι η προσθήκη Al στο

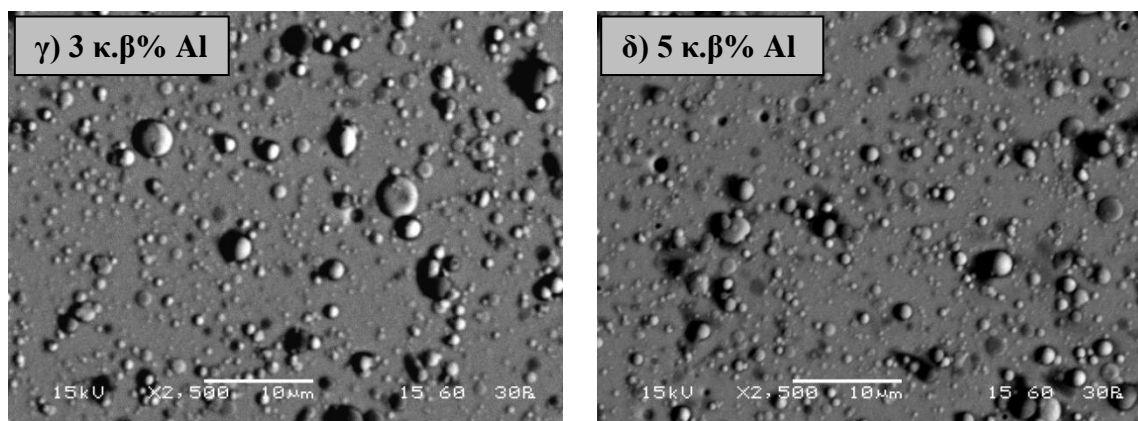
πλέγμα του ZnO προκαλεί αύξηση της πλεγματικής σταθεράς. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές, την αύξηση αυτή, την απέδωσαν σε ενδοπλεγματικές θέσεις που παίρνει το Al στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO. Ακόμη θεώρησαν ότι η αύξηση αυτή σχετίζεται με την έλλειψη οξυγόνου στον πλέγμα και με την παραμόρφωση του υμενίου λόγω του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής του υμενίου ZnO ($7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) και του υποστρώματος του γυαλιού ($4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης του ZnO με Al υποβιβάζει την κρυσταλλική ποιότητα του εναποτεθειμένου υμενίου. Η μείωση αυτή της κρυσταλλικής ποιότητας πιθανότατα να οφείλεται:

- στην παρουσία εφελκυστικών τάσεων στο υμένιο λόγω της διαφοράς στην ιοντικής ακτίνα του Zn από το Al το οποίο και το αντικαθιστά στο κρυσταλλικό πλέγμα,
- στην ύπαρξη ατόμων Al στα όρια των κόκκων η οποία εμποδίζει την ανάπτυξη των κόκκων και
- στην κατακρήμνηση του Al στα όρια των κόκκων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης ZnAl_2O_4 (γκανίτης), η οποία εμποδίζει την ανάπτυξη των κόκκων.

Στις Εικόνες Εικ. 5. 62 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το % κ.β. ποσοστό πρόσμειξης σε Al, με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

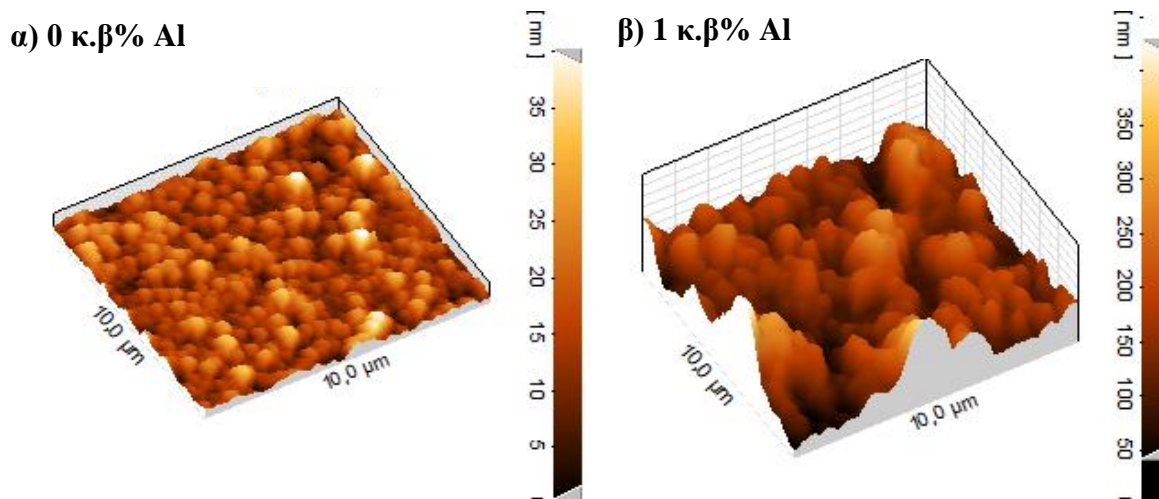


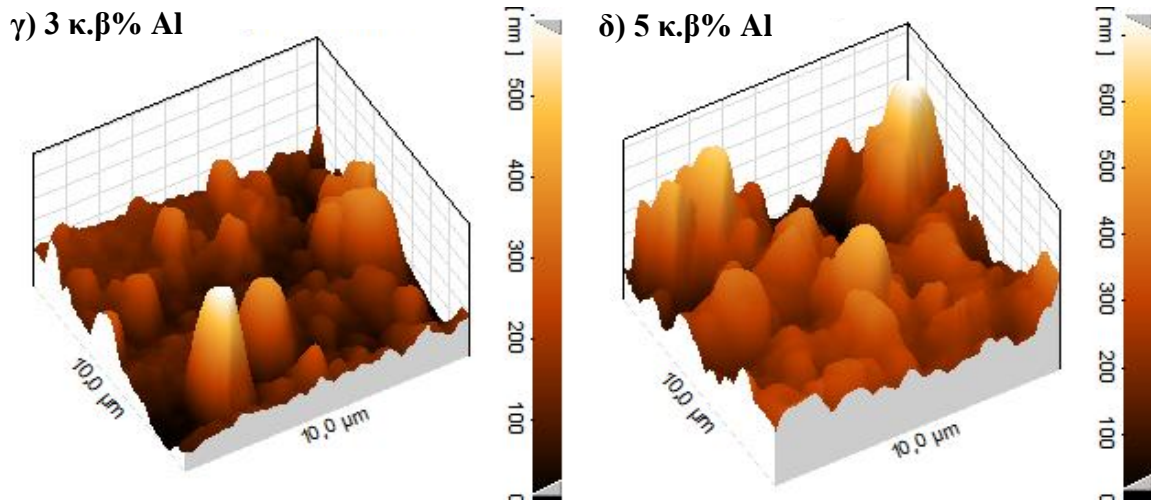


Εικ. 5. 62: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που απεικονίζουν τη μορφολογία της επιφάνειας των Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε Al α) 1 κ.β.% Al, 3 κ.β.% Al, 5 κ.β.% Al.

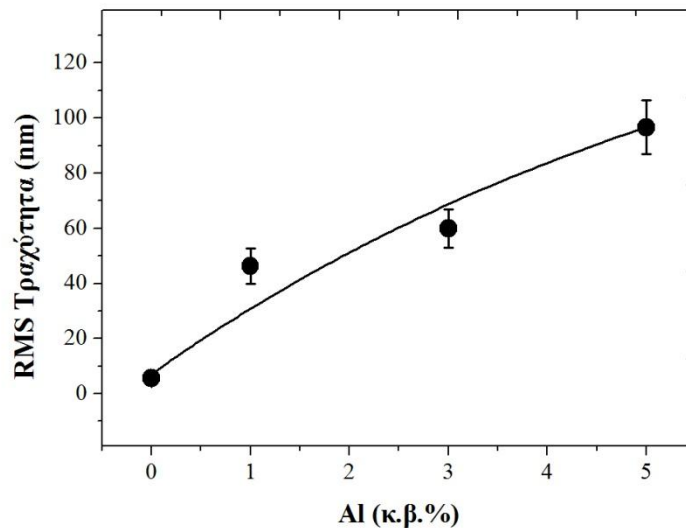
Από τις εικόνες αυτές συμπεραίνεται ότι η χρήση σύνθετου κεραμικού στόχου (ZnO και Al₂O₃) για την εναπόθεση προσμειγμένων υμενίων ZnO με Al οδηγεί στην ανάπτυξη υμενίων με σταγονίδια στην επιφάνειά τους. Το αποτέλεσμα αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην όχι τόσο καλή ομογενοποίηση των πρόδρομων κεραμικών κόνεων, που είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία σύνθετων κεραμικών στόχων με χαμηλή πυκνότητα [5. 73][5. 74].

Όπως φαίνεται από τις αντίστοιχες Εικ. 5. 63 α, β, γ, δ μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, που αναπαριστούν το ανάγλυφο της επιφάνειας των υμενίων Al:ZnO, το μέγεθος και η πυκνότητα των σταγονιδίων αυτών αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης του υμενίου ZnO σε Al. Η αύξηση αυτή συνεπάγεται και την αύξηση της μέσης τραχύτητας των Al:ZnO, σε συνάρτηση με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης (Εικ. 5. 64).





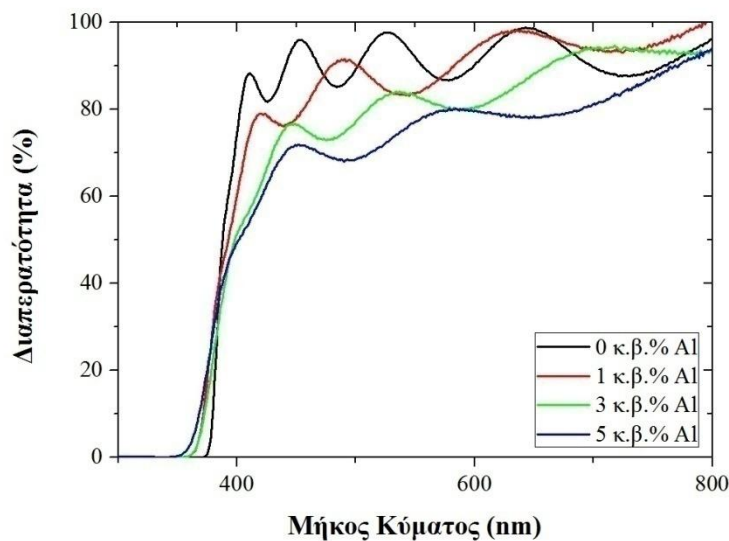
Εικ. 5. 63: Το ανάγλυφο της επιφάνειας των υμενίων Al:ZnO με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε Al α) 1 κ.β.% Al, 3 κ.β.% Al, 5 κ.β.% Al.



Εικ. 5. 64: Η RMS τραχύτητα των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε Al.

Οπτικές ιδιότητες

Η πρόσμειξη του ZnO με Al επηρεάζει και τις οπτικές ιδιότητες του τελικού υμενίου, όπως είναι η διαπερατότητά του. Στην Εικ. 5. 65 παρουσιάζεται η επί τις εκατό διαπερατότητα σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας για τα προσμειγμένα υμένα με 1, 3, 5 κ.β.% Al και το καθαρό υμένιο ZnO.

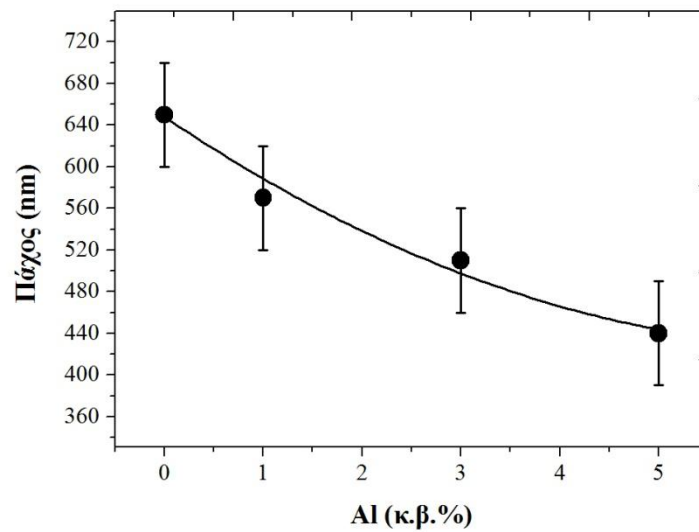


Εικ. 5. 65: Το φάσμα της διαπερατότητας εναποτεθειμένων υμενίων Al:ZnO για διάφορα ποσοστά πρόσμειξης.

Από την Εικ. 5. 65 φαίνεται καθαρά ότι η διαπερατότητα του υμενίου μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης. Η μείωση αυτή πιθανότατα να οφείλεται στην αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας του υμενίου με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης και στην ύπαρξη επιφανειακών σταγονιδίων στα υμένια αυτά. Η διαπερατότητα ενός υμενίου εξαρτάται και από τη δομή του υλικού. Δεδομένου ότι, όπως αναλύθηκε παραπάνω, η αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης μειώνει την κρυσταλλικότητα του υμενίου ZnO και δημιουργεί εσωτερικές δομικές ατέλειες (πχ. δεύτερη κρυσταλλική φάση $ZnAl_2O_4$ (γκανίτης), θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η μείωση αυτή της διαπερατότητας του υμενίου ήταν εν μέρει αναμενόμενη.

Ο I. G. Dimitrov κ.α [5. 73] εναπόθεσαν προσμειγμένα υμένια ZnO με Al με την μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser. Για την αποδόμηση του σύνθετου κεραμικού στόχου χρησιμοποίησαν XeCl excimer laser (308 nm διάρκειας παλμού 30 ns), πίεση O_2 5Pa και θερμοκρασία υποστρώματος $300^\circ C$. Παρατήρησαν και αυτοί μείωση της διαπερατότητας του υμενίου Al:ZnO με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης με Al και την απέδωσαν στην αύξηση της τραχύτητας του υμενίου.

Στην Εικ. 5. 66 εμφανίζεται το πάχος των εναποτεθειμένων υμενίων Al:ZnO, σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους με Al.



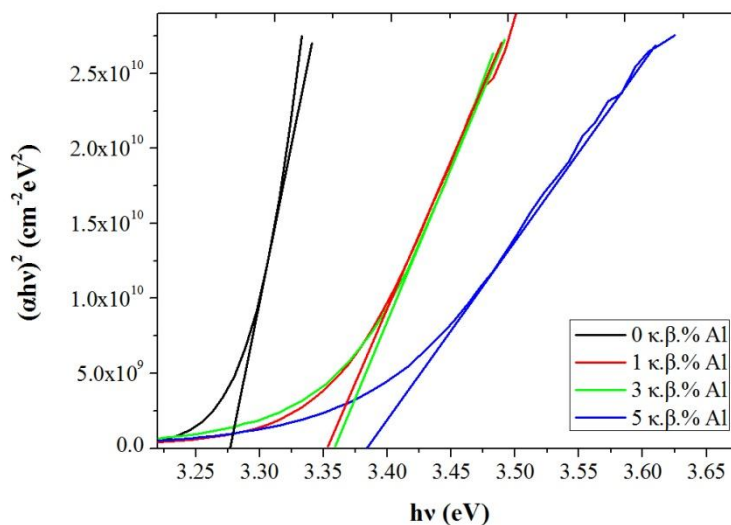
Εικ. 5. 66: Το πάχος των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους με Al.

Το πάχος (t) των υμενίων ZnO υπολογίζεται είτε από τα δυο μέγιστα είτε από τα δύο ελάχιστα των κροσσών συμβολής, που εμφανίζονται στο φάσμα της διαπερατότητας των αντίστοιχων υμενίων, σύμφωνα με τις σχ. (5.7), (5.8).

Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή το πάχος των υμενίων Al:ZnO μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης. Η παρατήρηση αυτή πιθανότατα να σχετίζεται με τη εκάστοτε μορφολογία του προς αποδόμηση στόχου. Όσο αυξάνει το ποσοστό του στον προς αποδόμηση στόχο, τόσο μειώνεται η προς αποδόμηση επιφάνεια του ZnO. Και δεδομένου ότι το Al_2O_3 αποδομείται δυσκολότερα, το πάχος των υμενίων μειώνεται. Ακόμη, η μείωση αυτή του πάχους των υμενίων, πιθανότατα οφείλεται στην μείωση του μεγέθους των κόκκων και στην μείωση της κρυσταλλικότητας των υμενίων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω (βλ. και παρ. 5.1.3.1).

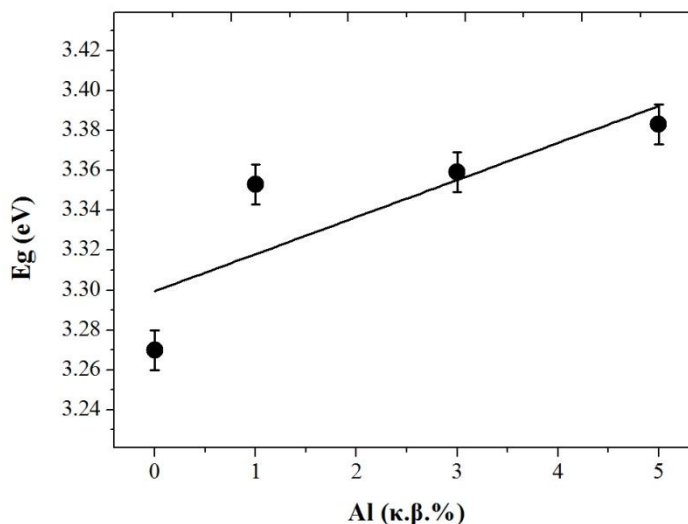
Δεδομένου ότι το ZnO είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος, το ενεργειακό του χάσμα (E_g) μπορεί να εκτιμηθεί με τα διαγράμματα Tauc και με τη βοήθεια των σχ. (5.9), (5.10).

Για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος του υμενίου, χαράσσεται το διάγραμμα του $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$) και φέρεται η εφαπτόμενη στην καμπύλη όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 67. Το σημείο τομής της εφαπτόμενης αυτής με τον άξονα τον x , όπου η απορρόφηση είναι μηδενική ($\alpha = 0$), είναι η τιμή του ενεργειακού χάσματος του υμενίου.



Εικ. 5. 67: $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένια Al:ZnO με διάφορα ποσοστά πρόσμειξης.

Η διακύμανση του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης των υμενίων Al:ZnO με Al παρουσιάζεται στην Εικ. 5. 68.

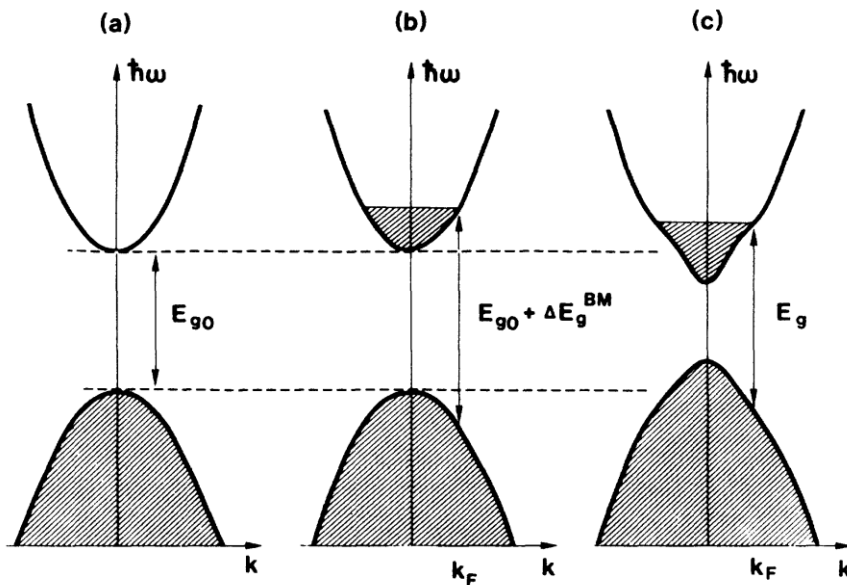


Εικ. 5. 68: Το ενεργειακό χάσμα των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης των υμενίων ZnO σε Al.

Το υπολογισμένο ενεργειακό χάσμα όλων των υμενίων Al:ZnO είναι κοντά στην θεωρητική τιμή του ενεργειακού χάσματος του ZnO που είναι 3.3 eV. Ωστόσο, από την Εικ. 5. 68 παρατηρείται σημαντική αύξηση του ενεργειακού χάσματος, με πρόσμειξη 1 κ.β.% Al του υμενίου ZnO. Η αύξηση αυτή του ενεργειακού χάσματος πιθανότατα

οφείλεται, στην αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων στο υμένιο Al:ZnO λόγω της πρόσμειξης του ZnO με Al. Η αύξηση αυτή του ενεργειακού χάσματος με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τη θεωρία του Burstein – Moss για ισχυρά νοθευμένους ημιαγωγούς [5. 75].

Το ενεργειακό χάσμα ορίζεται, ως η ελάχιστα απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται ένα ηλεκτρόνιο, για να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Σε έναν καθαρό (μη προσμειγμένο) ημιαγωγό, το ενεργειακό χάσμα ισούται με την ενέργεια που χωρίζει τις δυο ζώνες, όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 69 α.



Εικ. 5. 69: Σχηματική αναπαράσταση του χάσματος, με παραβολική απεικόνιση της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, που διαχωρίζονται κατά E_{g0} (α), μετά από ισχυρή πρόσμειξη, όπου καλύπτονται οι χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας και το ενεργειακό χάσμα διευρύνεται, με βάση τη θεωρία του Burstein – Moss, κατά ΔE_g^{BM} (β) και αναπαράσταση της διαμορφωμένης δομής των ζωνών και του επακόλουθου ενεργειακού χάσματος, λόγω πολλαπλών αλληλεπιδράσεων. Οι σκουρόχρωμες περιοχές δεικνύουν κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις [5. 77].

Σε έναν ισχυρά προσμειγμένο ημιαγωγό, οι δότες ηλεκτρονίων, καταλαμβάνουν ενεργειακές καταστάσεις στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας. Δεδομένου ότι η αρχή του Pauli απαγορεύει να υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις διπλά καταλυμένες και η μετάβαση είναι κάθετη, το ενεργειακό χάσμα δίδεται από την ενεργειακή διαφορά των καταστάσεων με ενέργεια Fermi στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας (Εικ. 5. 69 β). Η απαγόρευση των μεταβάσεων χαμηλών ενεργειών είναι γνωστή ως η θεωρία του Burstein – Moss και αυξάνει το ενεργειακό χάσμα κατά μια ενέργεια:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_f} \right) \quad (5.14)$$

όπου k_f είναι το κυμανάνυσμα Fermi, και m_f , m_e οι ενεργές μάζες των οπών και των ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους. Η διεύρυνση του ενεργειακού χάσματος αντιδιαστέλλεται από μια στένωση που οφείλεται στη σχετική κίνηση των φορέων φορτίου και στην σκέδαση αυτών με τις ιονισμένες προσμείξεις. Το επακόλουθο αποτέλεσμα του ενεργειακού χάσματος φαίνεται σχηματικά στην Εικ. 5. 69:γ.

Ακόμη πιστεύεται, ότι η αύξηση του ενεργειακού χάσματος του Al:ZnO σε σχέση με το καθαρό υμένιο ZnO, σχετίζεται και με τη μείωση της πλεγματικής σταθεράς του κρυστάλλου ZnO, λόγω της πρόσμειξής του με Al (Εικ. 5. 61). Η μείωση της πλεγματικής σταθεράς, αυξάνει τις αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ατόμων, συνεπάγοντας την αύξηση του ενεργειακού χάσματος.

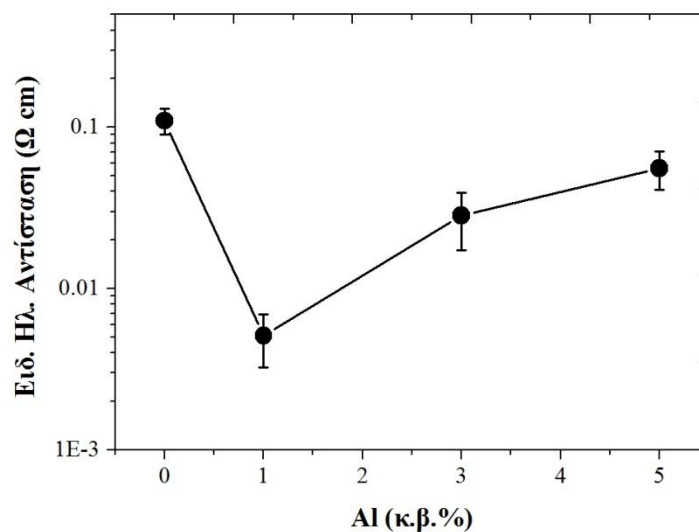
Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης (3 και 5 κ.β.% Al) φαίνεται να εξομαλύνει την τιμή του ενεργειακού χάσματος, η οποία αυξάνει ελαφρώς. Αυτό το φαινόμενο, πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι, η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης σε Al, δεν αυξάνει σημαντικά την συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων. Πιθανότατα, το επιπρόσθετο ποσοστό Al, κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων ZnO, σχηματίζοντας τη δεύτερη κρυσταλλική φάση $ZnAl_2O_4$ (γκανίτης), που εντοπίστηκε και στην περίθλαση των ακτίνων-X (Εικ. 5. 58). Η φάση αυτή λειτουργεί πλέον ως ενδοκρυσταλλική ατέλεια και όχι ως πρόσμειξη, που ευνοεί την αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων.

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση (ρ) των υμενίων ZnO και Al:ZnO υπολογίστηκε με την τεχνική Van der Pauw τεσσάρων σημείων. Στην Εικ. 5. 70 εμφανίζεται η ειδική ηλεκτρική αντίσταση (ρ) των υμενίων σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO σε Al (Al κ.β.%). Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του Al μέχρι την τιμή του 1 κ.β.%, όπου και λαμβάνει την ελάχιστη τιμή ($5.1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$).

Η μείωση αυτή οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων, λόγω των ύπαρξης δοτών ηλεκτρονίων που προέρχονται από το Al. Κατά την εισαγωγή

του στο πλέγμα το ιόν του Al (Al^{+3}), είτε θα αντικαταστήσει το ιόν του Zn (Zn^{+2}), προσδίδοντας ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο στον κρύσταλλο, είτε θα τοποθετηθεί σε θέση παρεμβολής, ενδοπλεγματικά στον κρύσταλλο ως Al^{+3} , προσφέροντας τρία ηλεκτρόνια. Η ηλεκτρονιακή δομή του Al είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, έχοντας τρία ηλεκτρόνια στην στοιβάδα σθένους ($3s^2 3p^1$). Από αυτά τα δυο ($3s^2$) είναι ισχυρά δεσμευμένα στο τροχιακό τους, ενώ το ένα (p^1) είναι ελεύθερο να συνεισφέρει ευκολότερα στην αύξηση της αγωγιμότητας του υμενίου.



Εικ. 5. 70: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξής τους σε Al.

Ωστόσο για ποσοστά πρόσμειξης Al μεγαλύτερα από 1 κ.β. % η ειδική ηλεκτρική αντίσταση φαίνεται να αυξάνει. Συνεπώς, η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης είτε μειώνει τη συγκέντρωση των φορέων είτε/και την ευκινησία αυτών προκαλώντας αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου Al:ZnO.

Αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης με Al σχηματίζει μη αγωγίμα συσσωματώματα Al_2O_3 στο υμένιο, τα οποία διαταράσσουν τον κρύσταλλο δημιουργώντας ατέλειες δομής και οι οποίες παγιδεύουν τους ελεύθερους φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος [5. 78].

Η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του Al:ZnO πιθανότατα να οφείλεται και στο σχηματισμό της φάσης του σπινελίου $ZnAl_2O_4$ στα όρια των κόκκων, η οποία μειώνει την ευκινησία των φορέων, αλλά έχει και μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα να προκαλεί αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου [5. 79].

Τέλος είναι πιθανό η αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης να σχετίζεται και με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων που προκαλεί μείωση της ευκινησίας των φορέων στο υμένιο Al:ZnO. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων προκαλεί αύξηση των ορίων των κόκκων, τα οποία λειτουργούν ως περιοχές σκέδασης των φορέων και κατά συνέπεια μειώνουν την κινητικότητά τους [5. 80]

Σε συνδυασμό και με τα αποτελέσματα της επίδρασης του ποσοστού πρόσμειξης σε Al στις οπτικές ιδιότητες των Al:ZnO υμενίων, πιστεύεται ότι για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, η αύξηση της ειδική ηλεκτρική αντίσταση των Al:ZnO για ποσοστό πρόσμειξης μεγαλύτερο από 1 κ.β.% Al πιθανότατα οφείλεται:

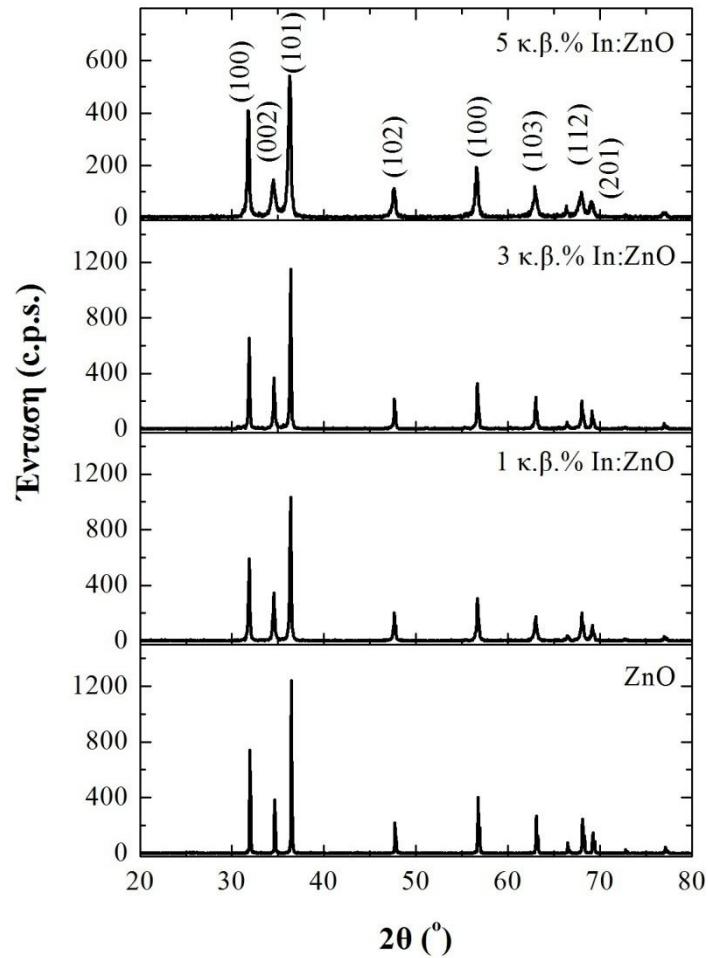
- στο σχηματισμό μη αγώγιμων συσσωματωμάτων Al_2O_3 στο υμένιο
- στο σχηματισμό της φάση $ZnAl_2O_4$ στα όρια των κόκκων
- και στη μείωση του μεγέθους των κόκκων

5.2.2 Εναπόθεση υμενίων In:ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου In:ZnO με τη χρήση excimer laser (248 nm)

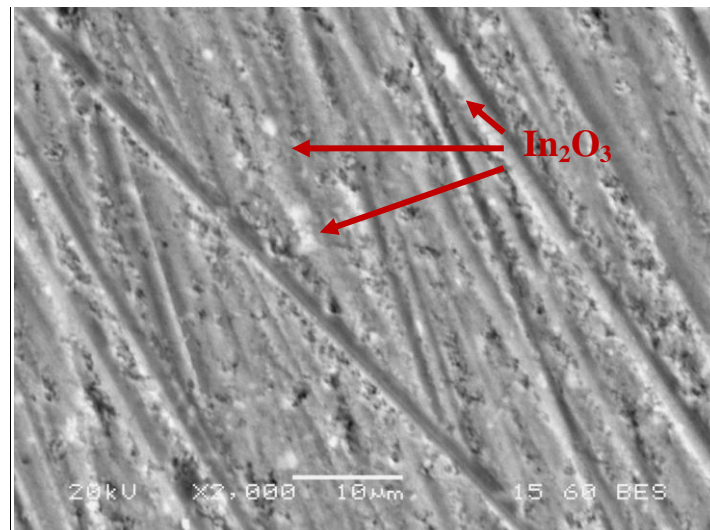
Υμένια In:ZnO επανατέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού από την αποδόμηση σύνθετων κεραμικών στόχων (1 κ.β.% In:ZnO, 3 κ.β.% In:ZnO, 5 κ.β.% In:ZnO), με τη χρήση excimer laser, μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm. Στην Εικ. 5. 71 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του κεραμικού στόχου ZnO και των σύνθετων κεραμικών στόχων 1 κ.β.% In:ZnO, 3 κ.β.% In:ZnO, και 5 κ.β.% In:ZnO. Όπως φαίνεται από τα ακτινοδιαγράμματα, όλοι οι στόχοι είναι πολυκρυσταλλικό ZnO.

Σημειώνεται ότι σε αντίθεση με τους σύνθετους κεραμικούς στόχους του Al, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των σύνθετων κεραμικών στόχων του In, δεν εμφανίζουν την ύπαρξη κάποιας δεύτερης κρυσταλλικής φάσης. Αυτό πιθανότατα σχετίζεται με το όριο διαλυτότητας του In στο ZnO, το οποίο έχει βρεθεί να είναι 5 κ.α.% [5. 81], και το οποίο δεν έχει ξεπεραστεί στην παρούσα διερεύνηση (5 κ.β.% = 1.7 κ.α.%).

Στην Εικ. 5. 72 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% In:ZnO με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

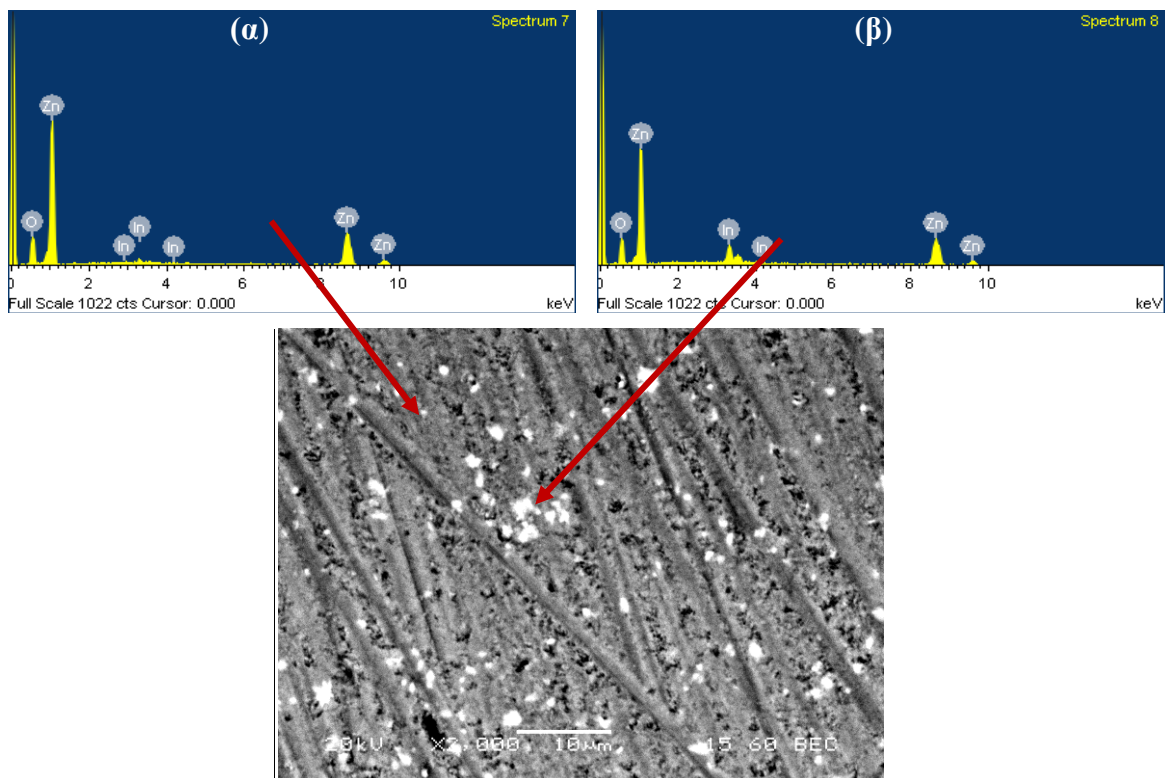


Εικ. 5. 71: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ του κεραμικού στόχου ZnO και των σύνθετων κεραμικών στόχων 1 κ.β.% In:ZnO, 3 κ.β.% In:ZnO, 5 κ.β.% In:ZnO.



Εικ. 5. 72: Μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% In:ZnO με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Στην εικόνα αυτή, φαίνονται συσσωματωμένοι κόκκοι In_2O_3 , τυχαία διεσπαρμένοι στη μάζα του ZnO . Ωστόσο, το μέγεθός τους είναι σημαντικά μικρότερο απ' ό τι στην περίπτωση του σύνθετου κεραμικού στόχου 5 κ.β.% $\text{Al}:\text{ZnO}$, πιθανότατα λόγω της καλύτερης ομογενοποίησης των πρόδρομων κόνεων ή και της μικρότερης κοκκομετρίας της πρόδρομης σκόνης In_2O_3 . Η ύπαρξη δυο φάσεων (α) ZnO , (β) In_2O_3) στη δομή του σύνθετου κεραμικού στόχου 5 κ.β.% $\text{In}:\text{ZnO}$ είναι πιο εμφανής στην Εικ. 5. 73 που έχει ληφθεί σε λειτουργία *compo* (συλλογή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.



Εικ. 5. 73: Μορφολογία της επιφάνειας του κεραμικού στόχου 5 κ.β.% $\text{In}:\text{ZnO}$ με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε λειτουργία *compo* και χημική ανάλυση με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX των δυο φάσεων (α) ZnO , (β) In_2O_3).

Στον Πιν. 5. 4 φαίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, με τον μικροαναλυτή στοιχείων EDAX, για τις δυο διαφορετικές περιοχές (α , β) που εντοπίστηκαν στον σύνθετο κεραμικό στόχο 5 κ.β.% $\text{In}:\text{ZnO}$.

Πιν. 5. 4: Χημικές αναλύσεις, με μικροαναλυτή στοιχείων EDAX για τις δυο διαφορετικές περιοχές (α, β) του σύνθετου κεραμικού στόχου 5 κ.β.% In:ZnO.

Περιοχή α			Περιοχή β		
Στοιχείο	κ.β.%	κ.α.%	Στοιχείο	κ.β.%	κ.α.%
O	22.5	54.63	O	26.22	64.25
Zn	74.85	44.48	Zn	59.79	34.56
In	2.65	0.90	In	13.99	4.56

Δομικές ιδιότητες

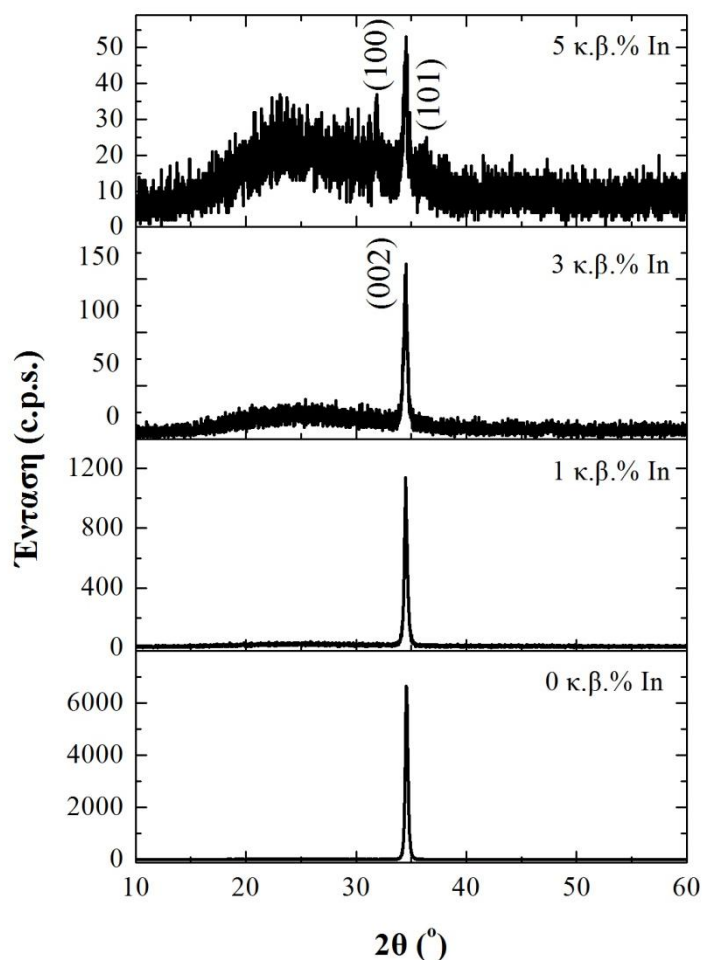
Η κατά βάρος και κατά άτομο περιεκτικότητα σε In των εναποτεθειμένων σε γυαλί υμενίων In:ZnO, προσδιορίστηκε με τη βοήθεια μικροαναλυτή στοιχείων EDAX και τα αποτελέσματα φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πιν. 5. 5.

Πιν. 5. 5: Η κατά βάρος και κατά άτομο περιεκτικότητα σε In των εναποτεθειμένων υμενίων.

Είδος στόχου	Κατά βάρος περιεκτ. σε In (κ.β.% In)	Κατά άτομο περιεκτ. σε In (κ.α.% In)
1 κ.β.% In:ZnO	1.08	0.38
3 κ.β.% In:ZnO	2.95	0.99
5 κ.β.% In:ZnO	4.74	1.70

Από τον πίνακα αυτό διαπιστώνεται ότι για όλα τα ποσοστά πρόσμειξης (κ.β.% In), η περιεκτικότητα των υμενίων In:ZnO σε In είναι αρκετά κοντά σε αυτήν του αντίστοιχου στόχου.

Η πρόσμειξη του ZnO με In επηρεάζει σημαντικά τις δομικές ιδιότητες των τελικών υμενίων. Η Εικ. 5. 74 παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των προσμειγμένων υμενίων ZnO με In, που έχουν αναπτυχθεί από την αποδόμηση σύνθετων κεραμικών στόχων, με διάφορα ποσοστά In (1, 3, 5 κ.β.%). Στο διάγραμμα αυτό, για λόγους σύγκρισης, συμπεριλαμβάνεται και το αντίστοιχο διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του καθαρού (χωρίς πρόσμειξη) υμενίου ZnO. Για όλες της εναποθέσεις, η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν σταθερή στους 300°C, η πίεση του αντιδρώντος αερίου O₂ 20 Pa και η πυκνότητα ενέργειας του laser 2.4 J/cm².



Εικ. 5. 74: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X προσμεμιγμένων με In(0, 1, 3, 5 κ.β.%) υμενίων ZnO.

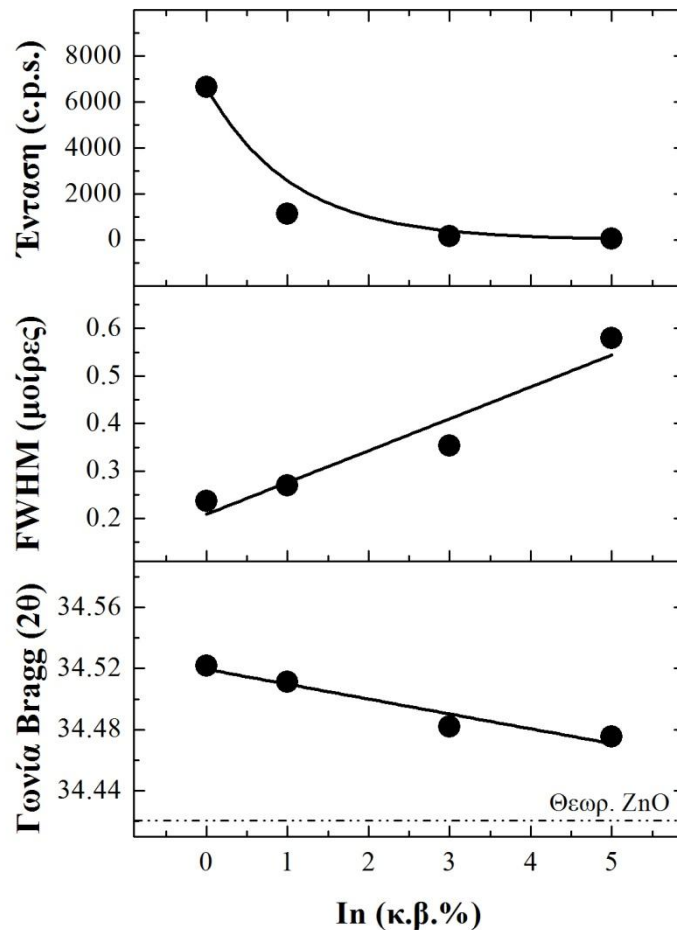
Για ποσοστό πρόσμειξης των υμενίων ZnO μέχρι και 3 κ.β% In, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X αποτελούνται από μια μόνο κορυφή που αντιστοιχεί στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο, της εξαγωνικής δομής τύπου βουρτσίτη του ZnO. Συνεπώς, το εναποτεθειμένο υμένιο In:ZnO είναι καλά κρυσταλλωμένο και προσανατολισμένο κατά τον c-άξονα του κρυστάλλου. Για ποσοστό πρόσμειξης 5 κ.β% In, το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του υμενίου In:ZnO εμφανίζει και τα (100), (101) κρυσταλλογραφικά επίπεδα της εξαγωνικής δομής τύπου βουρτσίτη του ZnO. Οι S. S. Badadhe και I. L. Mulla [5. 82] και οι S S Shinde κ. α. [5. 83], που εναπόθεσαν υμένια In:ZnO σε γυαλί με τη μέθοδο της πυρόλυσης με ψεκασμό παρατήρησαν τον ίδιο φαινόμενο, χωρίς όμως να προτείνουν κάποια ερμηνεία για αυτό.

Ο αναπροσανατολισμός αυτός του κρυστάλλου ZnO, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υμενίων In:ZnO, πιστεύεται ότι πιθανών σχετίζεται με την εισαγωγή τάσεων στο υμένιο και αλλαγή της πλεγματικής απόσταση

του κρυστάλλου, λόγω της αντικατάστασης των ιόντων Zn^{2+} (ιοντική ακτίνα 74 pm) από τα μεγαλύτερης ακτίνας ιόντα του In^{3+} (ιοντική ακτίνα 81 pm), όπως θα αναλυθεί περαιτέρω ακολούθως. Ακόμη, η περαιτέρω προσθήκη In (5 κ.β% In) στον κρύσταλλο πιθανότατα δεν μπορεί να καταλάβει θέσεις αντικατάστασης του Zn αλλά τοποθετείται σε ενδοπλεγματικές θέσεις μέσα σε αυτόν, ενισχύοντας το φαινόμενο του αναπροσανατολισμού του κρυστάλλου.

Σημειώνεται ότι σε κανένα από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X δεν εντοπίστηκαν κορυφές που να αντιστοιχούν σε κρυσταλλογραφικά επίπεδα Zn ή In.

Στην Εικ. 5. 75 συνοψίζονται η ένταση της κορυφής, το εύρος της κορυφής στο μέσο (FWHM) και η γωνία Bragg, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO σε In.



Εικ. 5. 75: Η γωνία Bragg, το Εύρος της Κορυφής στο Μέσο (FWHM) και η Ένταση της Κορυφής, για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του ZnO, σε συνάρτηση με το In κ.β.% ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO.

Από την εικόνα αυτή είναι φανερό ότι η αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης προκαλεί μείωση της έντασης της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) του ZnO και αύξηση του εύρους αυτής (FWHM). Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει ότι με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης του υμενίου ZnO σε In κ.β.% μειώνεται η κρυσταλλικότητά του, υποβιβάζεται η ποιότητά του, ενώ παράλληλα μειώνεται το μέγεθος των κόκκων του ZnO.

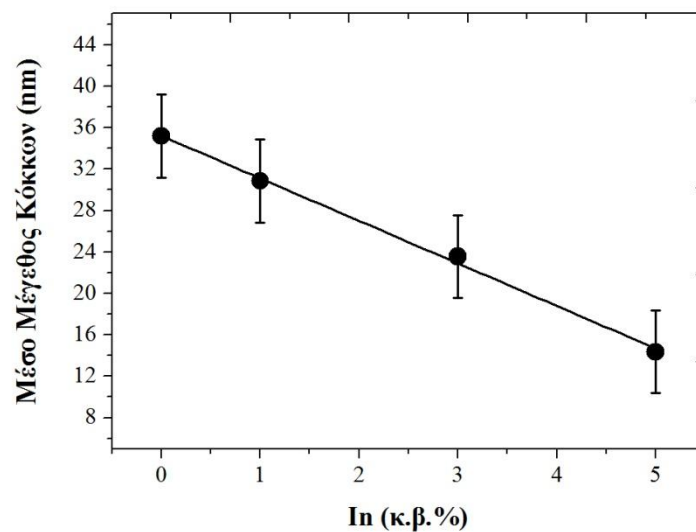
Το μέσο μέγεθος των κόκκων μπορεί να εκτιμηθεί από τα δεδομένα της περίθλασης των ακτίνων-X, με τη βοήθεια της εξίσωσης του Sherrer (σχ. (5.1)).

Στην Εικ. 5. 76 φαίνεται το μέσο μέγεθος των κόκκων του ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου ZnO σε In. Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή το μέγεθος των κόκκων των προσμειγμένων με In υμενίων ZnO είναι εμφανώς μικρότερο από το μέγεθος των κόκκων του καθαρού υμενίου ZnO. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι η μείωση αυτή του μέσου μεγέθους των κόκκων είναι σχεδόν γραμμική με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης.

Ερευνητές που έχουν αναπτύξει υμένια In:ZnO με άλλες τεχνικές έχουν παρατηρήσει αντίστοιχα αποτελέσματα [5. 84], [5. 85], [5. 83]. Παρ' όλα αυτά δεν υπάρχει κάποια τεκμηριωμένη αιτιολόγηση του φαινομένου.

Όσον αφορά στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διερεύνησης, είναι προφανές ότι η μείωση αυτή του μεγέθους των κόκκων είναι αποτέλεσμα της αντικατάστασης των ιόντων Zn, από τα μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας ιόντα In, που οδηγεί στην επιβράδυνση της ανάπτυξης του κρυστάλλου. Η καταστολή αυτή της ανάπτυξης του κρυστάλλου πιθανόν να οφείλεται στα ακόλουθα φαινόμενα:

- Η εισδοχή των ιόντων In στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO, έχει σαν αποτέλεσμα την διαστολή του πλέγματος, η οποία μπορεί να αυξήσει την ενέργεια του πλέγματος, μειώνοντας την ενέργεια ανάπτυξης των κόκκων [5. 86].
- Τα ενσωματωμένα ιόντα In στο πλέγμα, αποτελούν εμπόδια στην κίνηση των ορίων των κόκκων και κατά συνέπεια επιβραδύνουν την ανάπτυξη αυτών [5. 87].
- Η επιβράδυνση αυτή της ανάπτυξης των κόκκων, δεν αποκλείεται να οφείλεται και στην ύπαρξη μιας δεύτερης νανο-φάσης In_2O_3 [5. 88] που έχει κατακρημνιστεί στα όρια των κόκκων και η οποία όμως δεν μπόρεσε να εντοπιστεί με τις παρούσες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικ. 5. 76: Το κατ' εκτίμηση μέσο μέγεθος των κόκκων του ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης του υμενίου σε In.

Επιπρόσθετα, από την Εικ. 5. 75 είναι φανερό ότι η αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης προκαλεί μετατόπιση της γωνίας περίθλασης, της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002), σε μικρότερες γωνίες. Η προσθήκη του In τείνει να επαναφέρει την γωνία περίθλασης της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) του In:ZnO πιο κοντά στην θεωρητική τιμή του ZnO (34.42°).

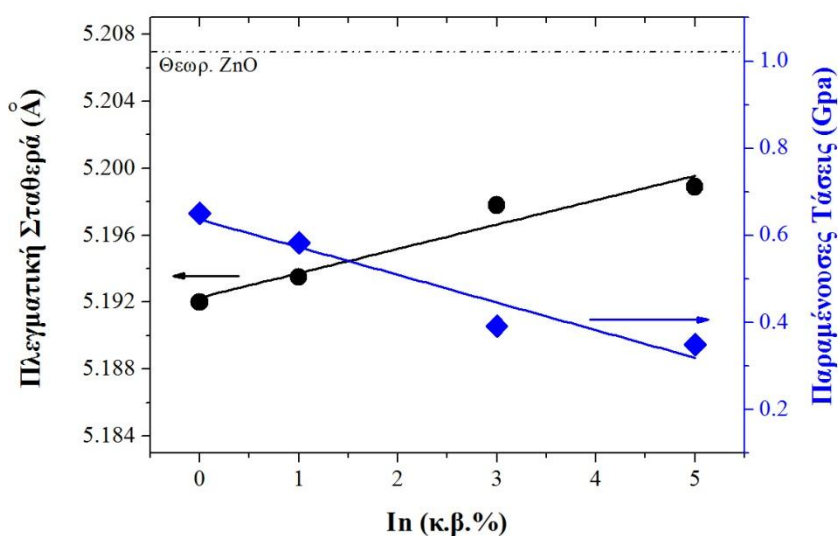
Όπως αναφέρεται στην υποπαράγραφο 5.1.3.1, τα υμένια που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού με την μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO, παρουσία αντιδρώντος αερίου O_2 , εμφανίζουν γωνίες περίθλασης της κορυφής του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) του ZnO, μεγαλύτερες από την θεωρητική του κρυστάλλου ZnO (34.42°). Αυτό σημαίνει ότι πριν από τη διαδικασία της πρόσμειξης, τα υμένια ZnO βρίσκονταν ήδη υπό εσωτερικές εφελκυστικές τάσεις και η πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ήταν μικρότερη από την αντίστοιχη θεωρητική τιμή του ZnO, πιθανότατα λόγω των κενών θέσεων O_2 , στο πλέγμα του εναποτεθειμένου ZnO.

Η μετατόπιση αυτή, της γωνίας περίθλασης λόγω της πρόσμειξης του ZnO με In, είναι αποτέλεσμα την ύπαρξης εσωτερικών τάσεων στο υμένιο του ZnO, οι οποίες μπορούν να υπολογιστούν με βάση το διαξονικό μοντέλο παραμόρφωσης και με τη βοήθεια των σχ. (5.2)-(5.6) [5. 89].

Στην Εικ. 5. 77 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πλεγματικές σταθερές και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε In.

Όπως συμπεραίνεται από την εικόνα αυτή, η πλεγματική σταθερά του ZnO αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του Zn^{+2} (74 pm) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του In^{+3} (81 pm), το οποίο και εισέρχεται στο κρυσταλλικό πλέγμα [5. 90]. Έτσι, κατά την αντικατάσταση των ιόντων Zn από τα αντίστοιχα ιόντα In το μήκος του c-άξονα του κρυστάλλου ZnO γίνεται μεγαλύτερο πλησιάζοντας την τιμή της πλεγματικής σταθεράς του bulk ZnO (5.2066 Å).

Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η εισαγωγή του In στο πλέγμα του ZnO διογκώνει τον κρύσταλλο, αντισταθμίζοντας την συρρίκνωση που είχε υποστεί αυτός, λόγω των κενών θέσεων O_2 που υπάρχουν εξ' αιτίας της διαδικασίας εναπόθεσης.

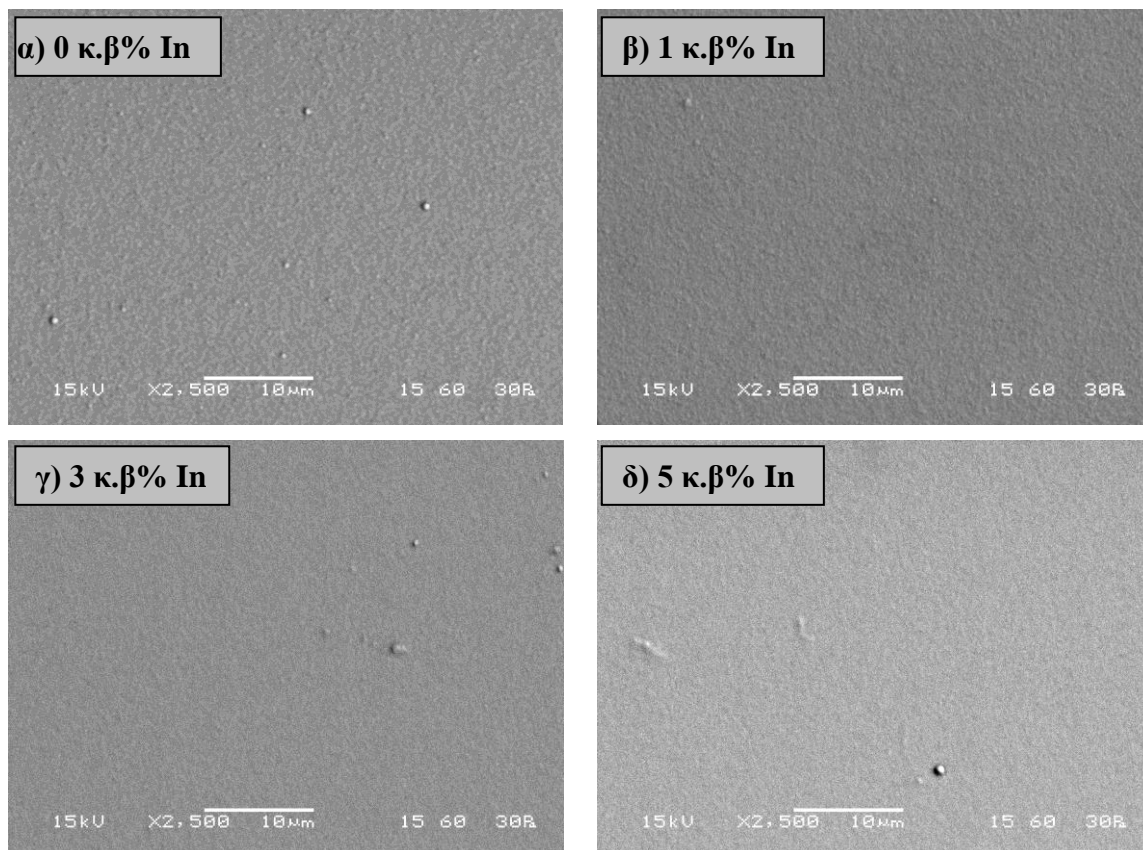


Εικ. 5. 77: Η πλεγματική σταθερά και οι παραμένουσες τάσεις των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε In.

Όσον αφορά τις παραμένουσες εσωτερικές τάσεις στα υμένια In:ZnO (Εικ. 5. 77), αυτές εξακολουθούν να είναι εφελκυστικές, ωστόσο, όπως αναμενόταν με βάση τα παραπάνω, μειώνονται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης των υμενίων ZnO σε In.

Στις Εικ. 5. 78α, β, γ, δ παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων In:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε In κ.β.%, με τη βοήθεια της

ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Από τις εικόνες αυτές συμπεραίνεται ότι η χρήση σύνθετου κεραμικού στόχου (ZnO και In_2O_3) για την εναπόθεση προσμειγμένων υμενίων ZnO με In οδηγεί στην ανάπτυξη υμενίων με πολύ ομοιόμορφη επιφάνεια χωρίς την παρουσία σταγονιδίων.



Εικ. 5. 78: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που απεικονίζουν τη μορφολογία της επιφάνειας των $\text{In}:\text{ZnO}$ σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε In α) 1 κ.β.% In , 3 κ.β.% In , 5 κ.β.% In .

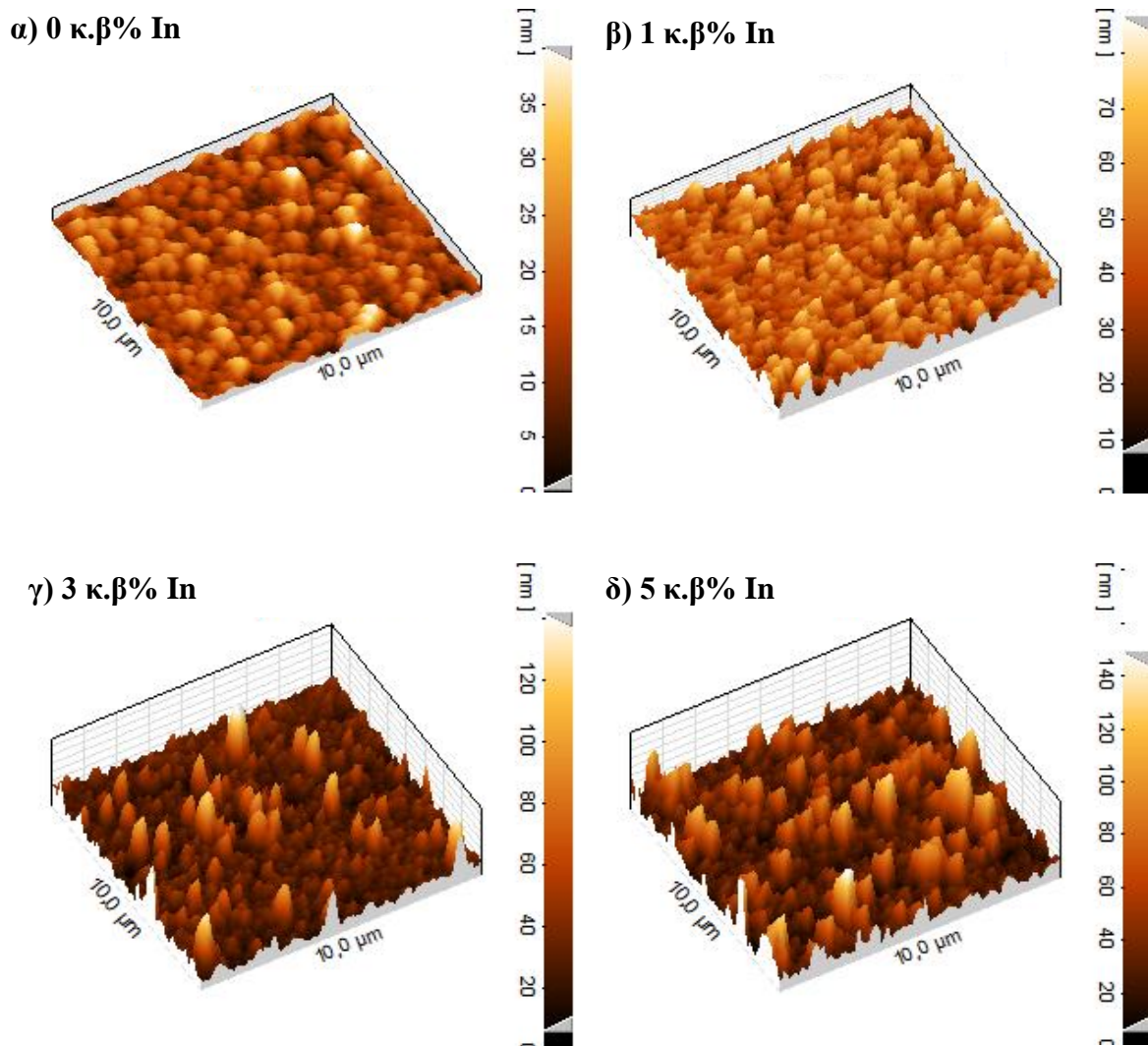
Η διαφορά στην μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων $\text{Al}:\text{ZnO}$ και $\text{In}:\text{ZnO}$ πιθανότατα να οφείλεται στους ακόλουθους παράγοντες:

- Στην διαφορετική ατομική περιεκτικότητα των σύνθετων κεραμικών στόχων σε Al και In . Το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξης και για τα δυο στοιχεία είναι το ίδιο (1, 3, 5 κ.β.%), ωστόσο η ατομική περιεκτικότητα του στόχου στην περίπτωση του In είναι μικρότερη λόγω του μεγαλύτερου ατομικού βάρους του συγκεκριμένου στοιχείου ($A.B.(\text{Al})=27$, $A.B.(\text{In})=115$). Για παράδειγμα στην περίπτωση του ποσοστού πρόσμειξης 5 κ.β.%, η αντίστοιχη ατομική περιεκτικότητα για το Al είναι 6.88 κ.α.% ενώ για το In είναι 1.8 κ.α.%. Το αυξημένο αυτό ατομικό ποσοστό πρόσμειξης σε Al , έχει σαν αποτέλεσμα την

ύπαρξη και δεύτερης κρυσταλλικής φάσης στο στόχο (παρ. 5.1.3.1), η οποία προκαλεί ανομοιομορφία στην αποδόμηση του υλικού.

- Στην διαφορετική ποιότητα (από άποψη ομοιογένειας) των στόχων, η οποία είναι καθοριστική, όπως και φάνηκε, στην ποιότητα του τελικού υμενίου.

Οι εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (Εικ. 5. 79α, β, γ, δ), που αναπαριστούν το ανάγλυφο της επιφάνειας των υμενίων In:ZnO δείχνουν ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση του ανάγλυφου της επιφάνειας των υμενίων, με το ποσοστό πρόσμειξης αυτών με In.

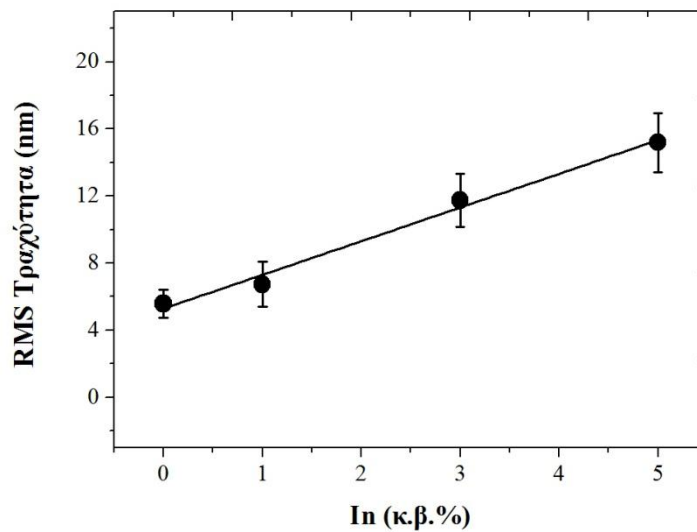


Εικ. 5. 79: Το ανάγλυφο της επιφάνειας των υμενίων In:ZnO με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε In (α) 0 κ.β.% In, β) 1 κ.β.% In, γ) 3 κ.β.% In, δ) 5 κ.β.% In.

Τα υμένια ZnO χωρίς πρόσμειξη In παρουσιάζουν ομοιόμορφη και λεία επιφάνεια. Η ομοιομορφία αυτή της επιφάνειας φαίνεται να διατηρείται και για προσθήκη μικρού

ποσοστού In της τάξης του 1 κ.β.%. Η περαιτέρω προσθήκη In (3 και 5 κ.β.%) έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη βελονοειδών σχηματισμών στην επιφάνεια των υμενίων. Η ανάπτυξη των βελονοειδών αυτών σχηματισμών πιθανόν να οφείλεται στην τυχαία κατανομή του In στα υμένια ZnO, η οποία εμποδίζει την τακτική ανάπτυξη των κόκκων.

Όπως είναι και λογικά επαγόμενο, η ύπαρξη αυτών των βελονοειδών σχηματισμών, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης τραχύτητας των υμενίων In:ZnO, με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης σε In (Εικ. 5. 80).

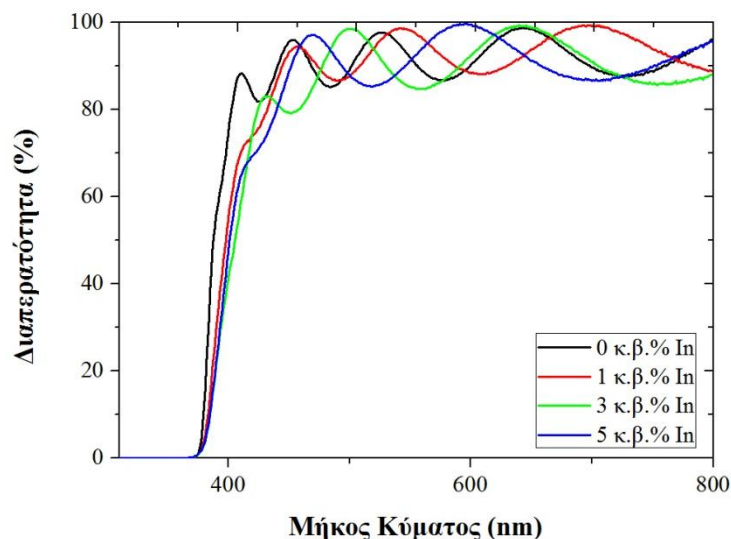


Εικ. 5. 80: Η RMS τραχύτητα των υμενίων In:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος επί της εκατό ποσοστό πρόσμειξής τους σε In.

Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες του υμενίου In:ZnO είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την εφαρμογή την οποία προορίζεται. Στην Εικ. 5. 81 παρουσιάζεται η επί τις εκατό διαπερατότητα, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας για τα προσμειγμένα υμένια με 1, 3, 5 κ.β.% In και το καθαρό υμένιο ZnO.

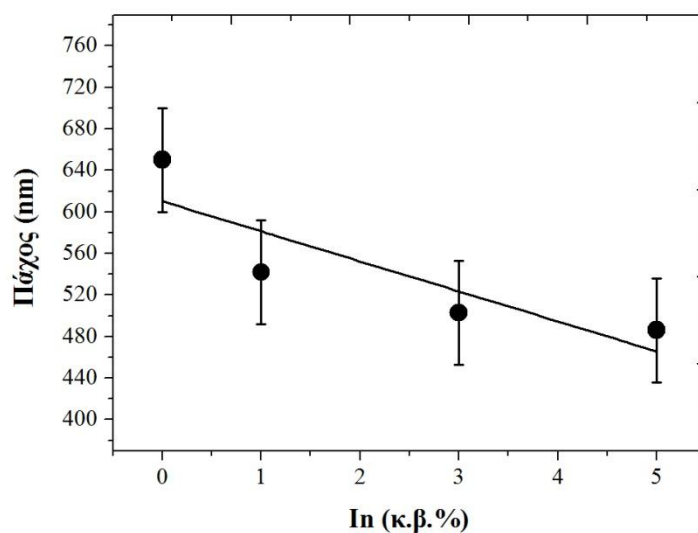
Όπως φαίνεται από την Εικ. 5. 81 η διαπερατότητα των προσμειγμένων με In υμενίων ZnO βρίσκεται στα ίδια υψηλά επίπεδα, με την αντίστοιχη του καθαρού υμενίου ZnO. Η παρατήρηση αυτή είναι ιδιαίτερα αξιοσημείωτη, δεδομένου ότι η υψηλή διαπερατότητα του In:ZnO είναι απαραίτητα για τη χρήση του υμενίου αυτού, ως παράθυρο της ηλιακής κυψέλης.



Εικ. 5. 81: Το φάσμα της διαπερατότητας εναποτεθειμένων υμενίων In:ZnO για διάφορα ποσοστά πρόσμιξης.

Στην Εικ. 5. 82 εμφανίζεται το πάχος των υμενίων In:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμιξής τους σε In.

Το πάχος (t) των υμενίων In:ZnO υπολογίζεται είτε από τα δυο μέγιστα είτε από τα δύο ελάχιστα των κροσσών συμβολής, που εμφανίζονται στο φάσμα της διαπερατότητας των αντίστοιχων υμενίων, σύμφωνα με τις σχ. (5.7), (5.8).

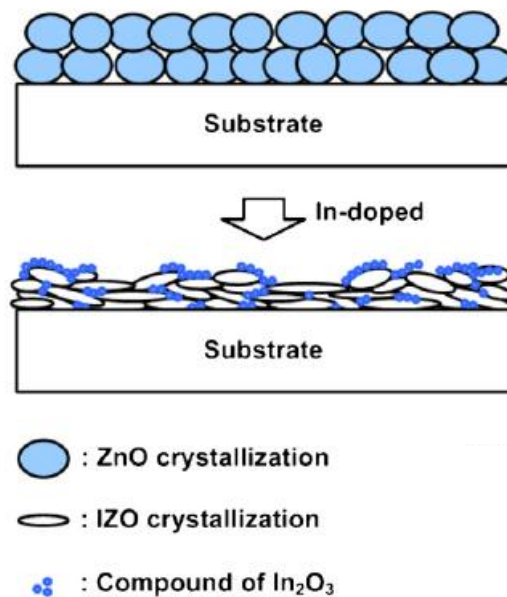


Εικ. 5. 82: Το πάχος των υμενίων In:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμιξής τους με In.

Όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 82 το πάχος των υμενίων In:ZnO μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξής τους σε In. Η μείωση αυτή του πάχους των υμενίων

πιθανότατα οφείλεται στην μείωση του μεγέθους των κόκκων και στην μείωση της κρυσταλλικότητας των υμενίων όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Ο K.J. Chen κ.α. [5. 88] εναπόθεσαν υμένια In:ZnO σε γυαλί με τη μέθοδο της διάλυσης και ζελατινοποίησης και παρατήρησαν και αυτοί μείωση του πάχους των υμενίων με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης σε In. Το αποτέλεσμα αυτό το συσχέτισαν με την ύπαρξη της νανο-φάσης In_2O_3 στα όρια των κόκκων, που αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης In και μειώνει την κρυσταλλικότητα των υμενίων. Ακόμη πρότειναν έναν μηχανισμό κρυστάλλωσης των In:ZnO υμενίων που αναπαρίσταται στην ακόλουθη εικόνα (Εικ. 5. 83). Η κρυστάλλωση του υμενίου ZnO γίνεται με την ανάπτυξη κοκκώδης διακριτής δομής. Η προσθήκη του In στο πλέγμα οδηγεί στην αλληλοεπικάλυψη των κόκκων μεταξύ τους και στην ανάπτυξη της φάσης In_2O_3 στα όρια αυτών. Λόγω της πρόσμειξης του ZnO με In, το In:ZnO υμενίου έχει μικρότερο πάχος και πυκνότερη δομή με μικρότερα κενά, από ότι το αντίστοιχο του ZnO.

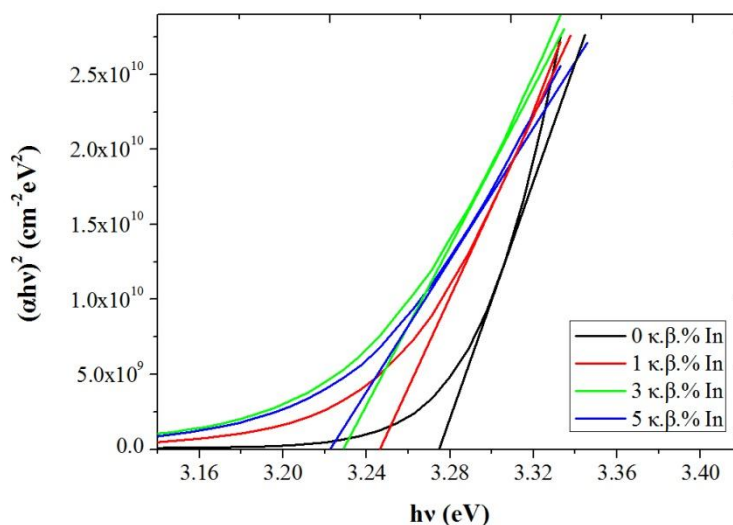


Εικ. 5. 83: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού κρυστάλλωσης των υμενίων In:ZnO.

Δεδομένου ότι το In:ZnO είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος, το ενεργειακό του χάσμα (E_g) μπορεί να εκτιμηθεί από τα διαγράμματα Tauc με τη βοήθεια των σχ. (5.9), (5.10).

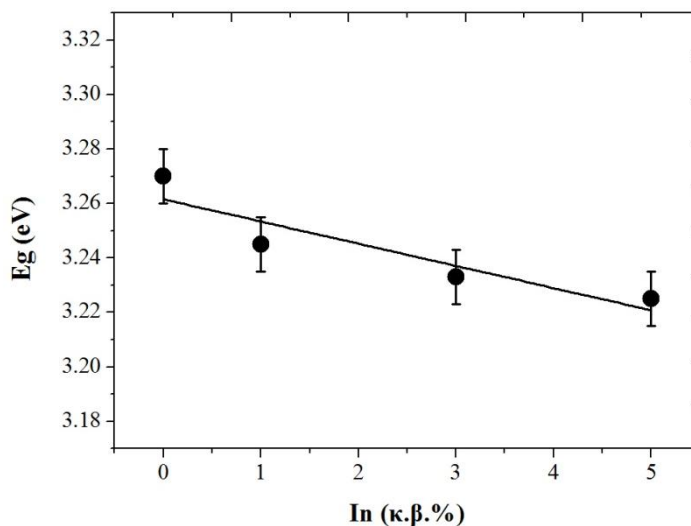
Για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος του υμενίου, χαράσσεται το διάγραμμα του $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$) και φέρεται η εφαιπτόμενη στην καμπύλη όπως φαίνεται στην Εικ. 5. 84. Το σημείο τομής της

εφαπτόμενης αυτής με τον άξονα τον x, όπου η απορρόφηση είναι μηδενική ($\alpha = 0$), είναι η τιμή του ενεργειακού χάσματος του υμενίου.



Εικ. 5. 84: $(\alpha h\nu)^2$ σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$), για τα υμένια In:ZnO με διάφορα ποσοστά πρόσμειξης.

Η διακύμανση του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης των υμενίων In:ZnO με In παρουσιάζεται στην Εικ. 5. 85.



Εικ. 5. 85: Το ενεργειακό χάσμα των υμενίων In:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξης σε In.

Το υπολογισμένο ενεργειακό χάσμα όλων των υμενίων In:ZnO είναι κοντά στην θεωρητική τιμή του ενεργειακού χάσματος του ZnO που είναι 3.3 eV. Ωστόσο, από την

Εικ. 5. 85 παρατηρείται μείωση του ενεργειακού χάσματος, με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξη σε In, του υμενίου ZnO. Η μείωση αυτή του ενεργειακού χάσματος, πιθανότατα οφείλεται στην εισαγωγή εντοπισμένων ενεργειακών καταστάσεων εντός του χάσματος του ZnO, τα οποία αποτελούν νέα κέντρα επανασύνδεσης με μικρότερη ενέργεια εκπομπής [5. 91].

Ακόμη πιστεύεται, ότι η μείωση του ενεργειακού χάσματος του υμενίου In:ZnO σε σχέση με το καθαρό υμένιο ZnO, σχετίζεται και με τη αύξηση της πλεγματικής σταθεράς του κρυστάλλου ZnO, λόγω της πρόσμειξής του με In (Εικ. 5. 77). Η αύξηση της πλεγματικής σταθεράς, μειώνει τις αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ατόμων, συνεπάγοντας την μείωση του ενεργειακού χάσματος.

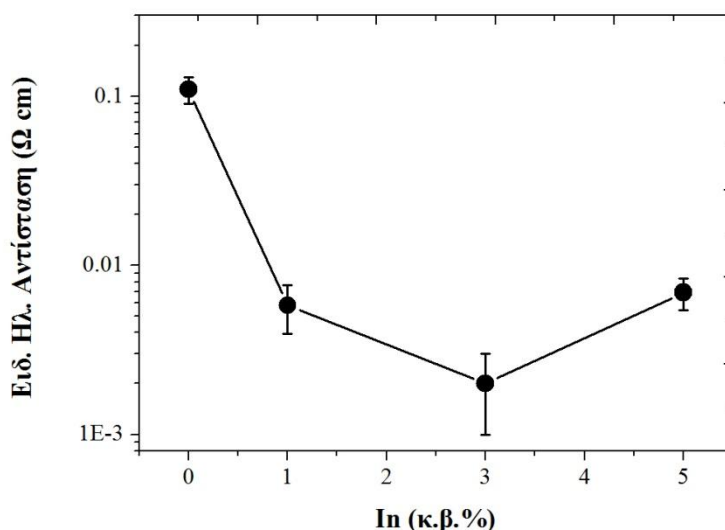
Ωστόσο, για ποσοστό πρόσμειξης 5 κ.β.% In, η τιμή του ενεργειακού χάσματος μειώνεται ελαφρώς και φαίνεται να εξομαλύνεται. Αυτό το φαινόμενο, πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης σε In, εισάγει δότες ηλεκτρονίων στην δομή του ZnO, οι οποίοι καταλαμβάνουν ενεργειακές καταστάσεις στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας. Δεν αποκλείεται, μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμειξης του ZnO με In, να οδηγούσε στην αύξηση του ενεργειακού χάσματος με βάση τη θεωρία του Burstein – Moss, όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση του προσμειγμένου ZnO με Al.

Ακόμη, πιθανό είναι το επιπρόσθετο ποσοστό In, να κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων ZnO, σχηματίζοντας κάποια δεύτερη νανο-φάση, η οποία όμως δεν εντοπίστηκε με τις παρούσες τεχνικές. Η νανο-φάση αυτή, λειτουργεί πλέον ως ενδοκρυσταλλική ατέλεια και όχι ως πρόσμειξη, που εισάγει δότες ηλεκτρονίων στο πλέγμα του ZnO.

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση (ρ) των υμενίων ZnO και In:ZnO υπολογίστηκε με την τεχνική Van der Pauw τεσσάρων σημείων. Στην Εικ. 5. 86 εμφανίζεται η ειδική ηλεκτρική αντίσταση (ρ) των υμενίων In:ZnO σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό πρόσμειξής τους σε In (κ.β.%). Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση δεν μεταβάλλεται γραμμικά με την συγκέντρωση του In. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του In:ZnO υμενίου, μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης μέχρι την τιμή του 3 κ.β.%, όπου και λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της ($2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$).

Η μείωση αυτή οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων, λόγω των ύπαρξης δοτών ηλεκτρονίων που προέρχονται από την εισαγωγή του In στο πλέγμα του ZnO. Κατά την εισαγωγή του στο πλέγμα του ZnO το τρισθενές ιόν του In (In^{+3}), είτε αντικαθιστά το δισθενές ιόν του Zn (Zn^{+2}), προσδίδοντας έτσι ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο στον κρύσταλλο, είτε θα τοποθετηθεί σε θέση παρεμβολής, ενδοπλεγματικά στον κρύσταλλο ως In^{+3} , προσφέροντας τρία ηλεκτρόνια. Η ηλεκτρονιακή δομή του In είναι $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^1$, έχοντας τρία ηλεκτρόνια στην στοιβάδα σθένους ($5s^2 p^1$). Από αυτά τα δυο ($5s^2$) είναι ισχυρά δεσμευμένα στο τροχιακό τους, ενώ το ένα (p^1) είναι ελεύθερο να συνεισφέρει ευκολότερα, στην αύξηση της αγωγιμότητας του υμενίου.



Εικ. 5. 86: Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων Al:ZnO σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμειξής τους σε In.

Η περαιτέρω όμως αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης (5 κ.β.% In), οδηγεί σε αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου, είτε λόγω μείωσης της συγκέντρωσης των φορέων είτε/και της ευκινησίας αυτών.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων $-X$ και από τις εικόνες της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (Εικ. 5. 74, Εικ. 5. 79), η προσθήκη του In σε ποσοστό μεγαλύτερο του 3 κ.β.%, επηρεάζει σημαντικά τις δομικές ιδιότητες του υμενίου ZnO. Ακόμη, το μέγεθος των κόκκων του υμενίου μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης (Εικ. 5. 76) και επομένως αυξάνεται ο αριθμός των ορίων των κόκκων που δημιουργούνται. Συνεπώς, η ευκινησία των ελεύθερων ηλεκτρονίων δυσχεραίνεται, από την σκέδασή τους στα όρια των κόκκων.

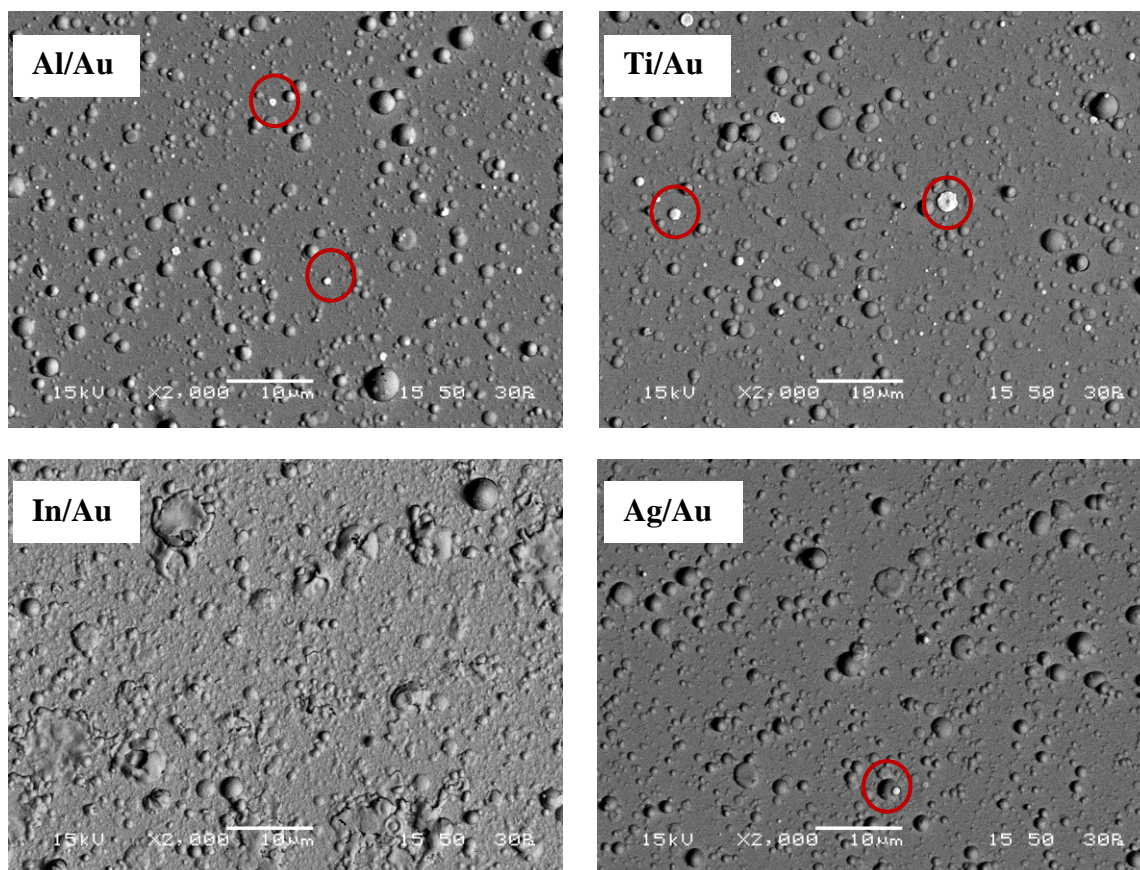
Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι για ποσοστό πρόσμειξης μεγαλύτερο του 3 κ.β.% In, η αύξηση των ορίων των κόκκων, των ατελειών της δομής του ZnO και κατά συνέπεια η σκέδαση των ηλεκτρονίων σε αυτά, παίζει πιο καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση της τιμής της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου, απ' ότι η αύξηση του αριθμού των ελεύθερων φορέων.

Ακόμη, η αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων λόγω πρόσμειξης είναι αυτοπεριοριζόμενη, διότι πέρα από κάποιο ποσοστό πρόσμειξης, η αύξηση των ελεύθερων φορέων μειώνει την ευκινησία αυτών λόγω αλληλοσκέδασης. Συνεπώς, υπάρχει ένα σημείο εξισορρόπησης μεταξύ της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων και της ευκινησίας αυτών, για το οποίο μπορεί να επιτευχθεί η ελάχιστη τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου In:ZnO.

5.3 Εναπόθεση εμπρόσθιας μεταλλικής επαφής

Έχοντας ως στόχο την ανάπτυξη της εμπρόσθιας ωμικής επαφής της ηλιακής κυψέλης εναποτίθενται μεταλλικές επαφές Al/Au, Ti/Au, In/Au και Ag/Au στα ήδη προσμεμιγμένα υμένια 1κ.β.% Al:ZnO και 3κ.β.% In:ZnO. Τα υμένια αυτά επιλέχθηκαν διότι παρουσίασαν καλή κρυσταλλικότητα σε συνδυασμό με υψηλή διαπερατότητα και χαμηλή ειδική ηλεκτρική αντίσταση, με βάση τη διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε. Τα συγκεκριμένα μέταλλα (Al, Ti, In, Ag) επιλέχθηκαν να διερευνηθούν ως μεταλλικές επαφές, διότι παρουσιάζουν έργο εξόδου (Al 4.06-4.74, Ti 4.33, In 4.09, Ag 4.06-4.26) [5. 92] \leq από την θεωρητική τιμή του έργου εξόδου του ZnO (~4.5 [5. 93]). Συνεπώς κρίνεται ότι τα μέταλλα αυτά συγκεντρώνουν τις μεγαλύτερες πιθανότητες να δημιουργήσουν ωμική επαφή με τα ημιαγώγιμα υμένια Al:ZnO και In:ZnO. Η εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος ευγενούς μετάλλου (π.χ. Au) στην εκάστοτε μεταλλική επαφή, κρίνεται απαραίτητη, δεδομένου ότι εμποδίζει την ανάπτυξη επιφανειακού οξειδίου του μετάλλου. Η ύπαρξη επιφανειακού οξειδίου στην μεταλλική επαφή, θα προκαλούσε μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη διεπιφάνεια [5. 94].

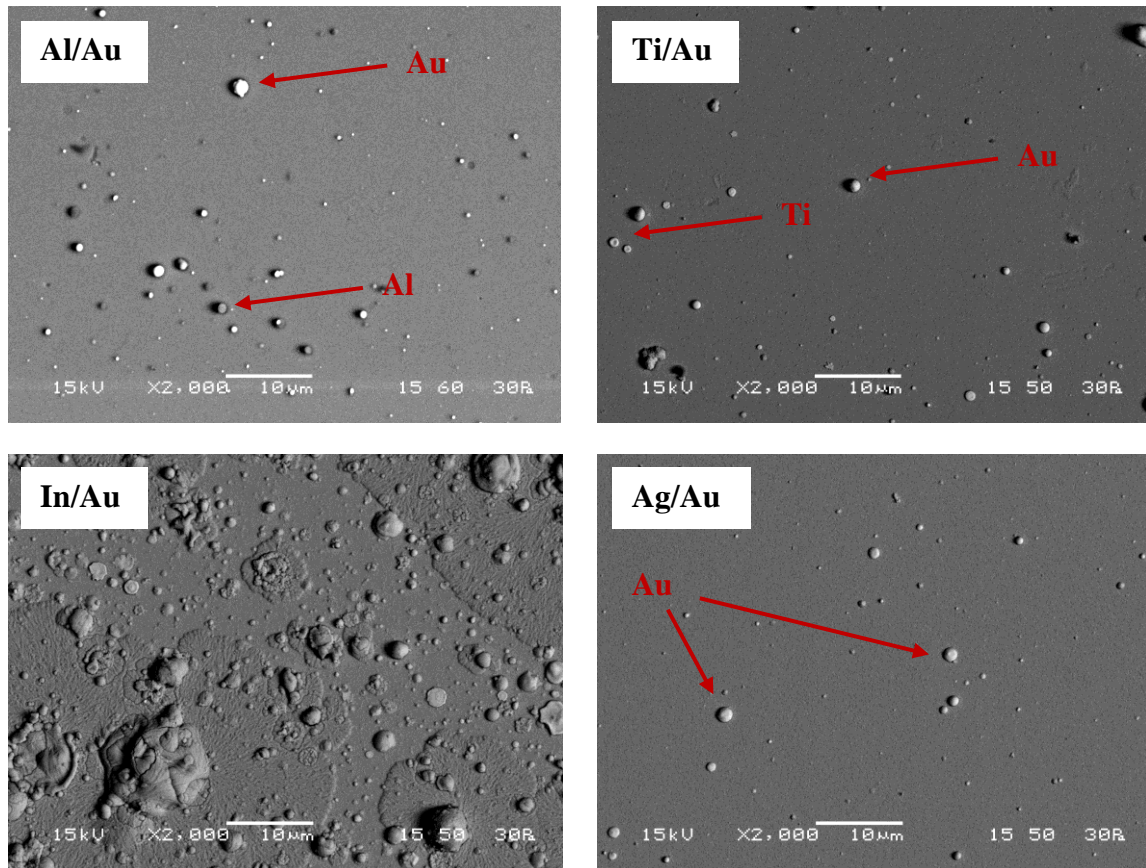
Στην Εικ. 5. 87 παρουσιάζονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των εναποτεθειμένων μεταλλικών επαφών (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au), στο προεμιγμένο υμένιο 1 κ.β.% Al:ZnO.



Εικ. 5. 87: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των εναποτεθειμένων μεταλλικών επαφών (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au), στο προσμεμιγμένο υμένιο 1 κ.β.%Al:ZnO.

Η μορφολογία της επιφάνειας των μεταλλικών επαφών φαίνεται να είναι παρόμοια, με την παρουσία πολλών σωματιδίων σε αυτές, με εξαίρεση την μεταλλική επαφή In/Au, που θα συζητηθεί ακολούθως. Η ύπαρξη πολλών σωματιδίων στις επιφάνειες των μεταλλικών επαφών συσχετίζεται άμεσα με τα προϋπάρχοντα σωματίδια στην επιφάνεια του υμενίου 1 κ.β.% Al:ZnO, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.2.1. Η στοιχειακή ανάλυση που έγινε με τη βοήθεια του μικροαναλυτή στοιχείων EDAX στα ανοιχτόχρωμα σωματίδια, έδειξε ότι πιθανότατα να είναι σωματίδια Au.

Στην Εικ. 5. 88 παρουσιάζονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των εναποτεθειμένων μεταλλικών επαφών (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au), στο προσμεμιγμένο υμένιο 3 κ.β.% In:ZnO. Σε αντίθεση με την Εικ. 5. 87, η μορφολογία της επιφάνειας των μεταλλικών επαφών είναι σχετικά ικανοποιητική, παρουσία μερικών σωματιδίων. Εξαίρεση αποτελεί η μεταλλική επαφή In/Au, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση.



Εικ. 5. 88: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των εναποτεθειμένων μεταλλικών επαφών (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au), στο προεμεμειγμένο υμένιο 3 κ.β.% In:ZnO.

Η διαφοροποίηση αυτή της μορφολογίας της επιφάνειας της μεταλλικής επαφής In/Au πιστεύεται ότι οφείλεται στην μικρή θερμοκρασία τήξης και στον μικρό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας που έχει το In, σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα (Πιν. 5. 6). Όταν η δέσμη του laser προσπίπτει στην επιφάνεια του στόχου του In οδηγεί στην τήξη του υλικού και στην συνέχεια στην εκτόξευση τηγμένων σωματιδίων που προσπίπτουν στο υπόστρωμα. Η πρόσπτωση των τηγμένων αυτών σωματιδίων In στο υμένιο 3 κ.β.% In:ZnO οδηγεί στο αποτέλεσμα που απεικονίζεται στην Εικ. 5. 88.

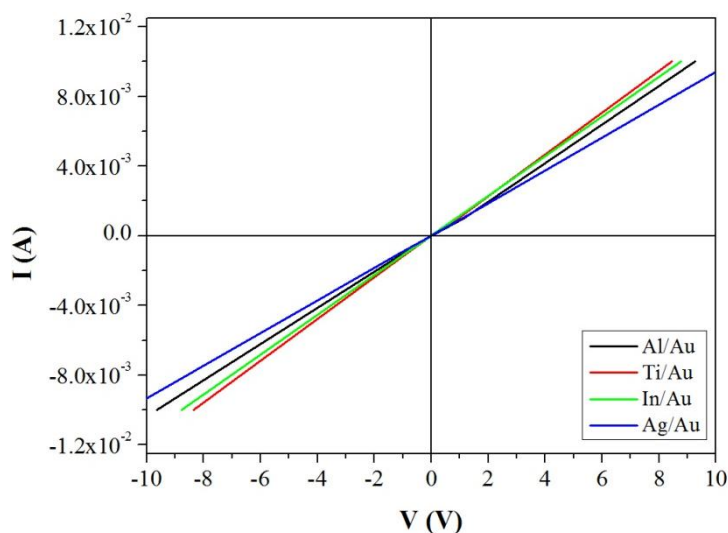
Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιείται στα επιμέρους σωματίδια στις επιφάνειες των μεταλλικών επαφών δείχνει αυξημένα ποσοστά σε Al, Ti, In, Ag, και Au αντιστοίχως. Συνεπώς πιστεύεται ότι τα σωματίδια αυτά πρόκειται για εκτοξευμένα σταγονίδια από τον εκάστοτε στόχο που προσπίπτουν και εναποτίθενται στην επιφάνεια των επαφών.

Πιν. 5. 6: Θερμοκρασία τήξης και συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας μετάλλων.

Μέταλλο	Θερμοκρασία τήξης T_m (K)	Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας κ (W/cmK, $T=300K$)
Al	933	2.4
Ti	1943	0.3
In	429	0.87
Ag	1234	4.3
Au	1338	3.2

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Στην Εικ. 5. 89 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος – Τάσης των ετεροεπαφών Al/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, Ti/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, In/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, Ag/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO σε ορθή και ανάστροφη πόλωση. Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή, οι χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος - Τάσης για όλες τις επαφές μετάλλου - ημιαγωγού είναι ευθείες, κάτι που υποδηλώνει ότι είναι ωμικές.

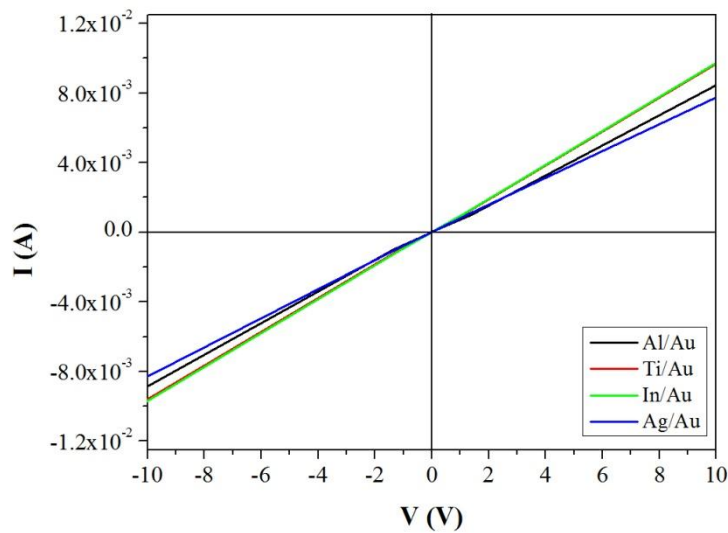


Εικ. 5. 89: Χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος – Τάσης των ετεροεπαφών Al/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, Ti/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, In/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO, Ag/Au με 1 κ.β.%Al:ZnO.

Στην Εικ. 5. 90 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος – Τάσης των ετεροεπαφών Al/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, Ti/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, In/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, Ag/Au με 3 κ.β.%In:ZnO σε ορθή και ανάστροφη πόλωση. Όπως φαίνεται

από την εικόνα αυτή, οι χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος - Τάσης για όλες τις επαφές μετάλλου - ημιαγωγού είναι ευθείες. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση έτσι και εδώ, το γεγονός ότι η χαρακτηριστική καμπύλη I-V της επαφής είναι ευθεία, υποδηλώνει ότι όλες οι επαφές μετάλλου ημιαγωγού είναι ωμικές.

Επιπρόσθετα, από την κλίση της εκάστοτε ευθεία μπορεί να υπολογιστεί ο παράγοντας $1/R$ από τον οποίο υπολογίζεται η συνολική αντίσταση ($R_{ολ}$) του συστήματος σε κάθε περίπτωση ($R_{ολ}=R_{\eta\mu\alpha\gamma\omega\gamma\acute{o}\upsilon}+R_{\delta\iota\epsilon\pi\iota\phi\acute{\alpha}\nu\epsilon\iota\alpha\varsigma} +R_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\upsilon}$). Για όλες τις περιπτώσεις που διερευνήθηκαν, η συνολική αντίσταση του συστήματος βρέθηκε να κυμαίνεται στο εύρος 800-1200 Ω .



Εικ. 5. 90: Χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος – Τάσης των ετεροεπαφών Al/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, Ti/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, In/Au με 3 κ.β.%In:ZnO, Ag/Au με 3 κ.β.%In:ZnO.

Κεφάλαιο 6

6 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, εναποτέθηκαν υμένια ZnO σε υπόστρωμα γυαλιού υψηλής περιεκτικότητας σε Na και διερευνήθηκε η επίδραση του μήκους κύματος του laser (Nd:YAG (532nm), excimer (248nm)), το είδος του προς αποδόμηση στόχου (κεραμικός (ZnO) και μεταλλικός στόχος (Zn)), η πίεση του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο, η θερμοκρασία του υποστρώματος και η πυκνότητα ενέργειας του laser στις δομικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων.

Πιο συγκεκριμένα, για τα υμένια που εναποτέθηκαν από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου (Zn) με τη χρήση Nd: YAG laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 532 nm παρουσία αντιδρώντος αερίου O₂ και θερμοκρασία υποστρώματος 300 °C, παρατηρήθηκε ότι:

- Με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου από 5 σε 50 Pa, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO άλλαξε από (101) σε (002).
- Η αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου, βελτίωσε την κρυσταλλικότητα του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO, αυξάνοντας παράλληλα το μέσο μέγεθος των κόκκων αυτού. Ακόμη μείωσε την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO και λόγω αυτού οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις στα εναποτεθειμένα υμένια μετέβηκαν από θλιπτικές σε εφελκυστικές με την αύξηση της πίεσης.
- Τα εναποτεθειμένα υμένια ZnO σε όλες τις πιέσεις O₂ που διερευνήθηκαν, παρουσίαζαν σωματίδια στην επιφάνειά τους, και μέση τραχύτητα στα 20 nm.
- Η διαπερατότητα όλων των υμενίων ZnO ήταν 70%, το πάχος τους βρέθηκε να μειώνεται με την αύξηση της πίεσης του O₂ στο θάλαμο από 500 σε 250 nm, ενώ το ενεργειακό τους χάσμα αυξήθηκε από 3.24 σε 3.28 eV.
- Το υμένιο του ZnO που εναποτέθηκε σε πίεση αντιδρώντος αερίου 30 Pa εμφάνισε την μικρότερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση (10 Ωcm).

Για τα υμένια που εναποτέθηκαν από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου (Zn) με τη χρήση excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm και διερευνήθηκε η

επίδραση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου O_2 (5-50 Pa) στο θάλαμο και της θερμοκρασίας του υποστρώματος (100 και 300 °C), συμπεραίνεται ότι:

- Όλα τα εναποθεθειμένα υμένια ZnO ήταν προσανατολισμένα στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο της εξαγωνικής δομής του βουρτσιτή
- Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος (από 100 σε 300 °C) και της πίεσης του αντιδρώντος αερίου (από 5 σε 50 Pa) βελτίωσε την κρυσταλλικότητα των υμενίων ZnO , αυξάνοντας το μέσο μέγεθος των κόκκων αυτών.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος αύξησε την γωνία περίθλασης του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) του ZnO , αυξάνοντας τις παραμένουσες εφελκυστικές τάσεις στο υμένιο. Ωστόσο, η αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο μέχρι την τιμή των 30 Pa, αύξησε την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου ZnO , ενώ η περεταίρω αύξησή της πίεσης προκάλεσε μείωση.
- Η μορφολογία της επιφάνειας των εναποθεθειμένων υμενίων ήταν καλή, χωρίς την παρουσία σωματιδίων, για όλο το εύρος πιέσεων που διερευνήθηκε. Η τραχύτητα των υμενίων παρουσίασε μικρή αύξηση με την αύξηση της πίεση του O_2 και της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Παρ' όλα αυτά κυμάνθηκε σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα από 2-8nm.
- Η διαπερατότητα των υμενίων ZnO ήταν υψηλή (95%), ανεξάρτητα από την πίεση του αερίου στο θάλαμο και την θερμοκρασία του υποστρώματος. Τα υμένια ZnO εμφάνισαν ελάχιστη τιμή του πάχους στα 30 Pa που ήταν αντίστοιχα 400 nm και 200 nm για θερμοκρασία υποστρώματος 300 και 100 °C αντίστοιχα. Όσον αφορά το ενεργειακό χάσμα των υμενίων, αυτό βρέθηκε να είναι ανεξάρτητο από την θερμοκρασία του υποστρώματος και να αυξάνεται ελαφρά με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο.
- Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO παρουσίασε σημαντική αύξηση με την μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος (από 0.04-2 Ωcm σε 25-55 Ωcm), ενώ η αύξηση της πίεσης του O_2 οδήγησε σε αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και για τις δυο θερμοκρασίες υποστρώματος που διερευνήθηκαν.

Θέλοντας να συνοψίσουμε την επίδραση του μήκους κύματος και του είδους του laser που χρησιμοποιήθηκε για την αποδόμηση του μεταλλικού στόχου, στις τελικές ιδιότητες του εναποτεθειμένου υμενίου ZnO, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι:

- Η χρήση excimer laser (248 nm) έναντι Nd-YAG (532 nm), οδήγησε στην ανάπτυξη υμενίων καλύτερης κρυσταλλικότητας και μεγαλύτερου μέσου μεγέθους κόκκων, κυρίως για τα υμένια που εναποτέθηκαν στις υψηλότερης πιέσεις O₂ (>30 Pa).
- Παράλληλα μείωσε σημαντικά τον αριθμό των σωματιδίων στην επιφάνεια των υμενίων και συνεπώς μείωσε και την επιφανειακή τραχύτητα αυτών.
- Αύξησε την διαπερατότητα και το πάχος των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO, ενώ δεν επηρέασε σημαντικά το ενεργειακό τους χάσμα.
- Τέλος μείωσε αρκετά την ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων.

Κατά την εναπόθεση υμενίων ZnO από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO με τη χρήση excimer laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 248 nm, υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης αντιδρώντος αερίου (O₂) στο θάλαμο και υπό σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος 300 °C, παρατηρήθηκε ότι:

- Για όλες τις πιέσεις O₂ που διερευνήθηκαν (5-50 Pa), τα εναποτεθειμένα υμένια ZnO ήταν καλά κρυσταλλωμένα και προσανατολισμένα στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο της εξαγωνικής δομής του βουρτσιτίτη.
- Το μέσο μέγεθος των κόκκων των εναποτεθειμένων υμενίων ήταν ~36nm και φάνηκε να μην εξαρτάται σημαντικά από την πίεση του O₂ στο θάλαμο, ενώ όλα τα υμένια βρέθηκε να εμπεριέχουν παραμένουσες εφελκυστικές τάσεις.
- Η επιφάνεια των υμενίων ήταν ομοιόμορφη χωρίς την παρουσία σταγονιδίων και η τραχύτητα αυτών ήταν μικρή, παρουσιάζοντας ελαφρά αύξηση από 4 σε 10 nm με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου από 5 σε 50 Pa.
- Όλα τα υμένια ZnO εμφάνισαν υψηλή διαπερατότητα, 95%. Το πάχος των υμενίων μειώθηκε από 920nm σε 650nm, με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου από 5 σε 50Pa. Όσον αφορά το ενεργειακό χάσμα των υμενίων ZnO αυτό εμφάνισε αύξηση από 3.25 σε 3.28 eV με την αύξηση της πίεσης του O₂

- Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO βρέθηκε να εξαρτάται άμεσα από την πίεση του αντιδρώντος αερίου, παρουσιάζοντας ελάχιστη τιμή (0.11 Ωcm) για το υμένιο που εναποτέθηκε σε πίεση O_2 20 Pa.

Για τα υμένια ZnO που αναπτύχθηκαν από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn σε σύγκριση με αυτά που αναπτύχθηκαν από την αποδόμηση κεραμικού στόχου ZnO, για τις ίδιες συνθήκες πίεσης O_2 (5-50 Pa) και θερμοκρασίας υποστρώματος (300 °C), θα μπορούσε να ειπωθεί ότι:

- Όλα τα εναποτεθειμένα υμένια ZnO ήταν καλά κρυσταλλωμένα και προσανατολισμένα στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο της εξαγωνικής δομής του βουρσίτη. Και στις δυο περιπτώσεις (μεταλλικός και κεραμικός στόχος) τα υμένια βρέθηκε να είναι υπό εφελκυστική καταπόνηση. Ωστόσο το μέσο μέγεθος των κόκκων των υμενίων ZnO στην περίπτωση του κεραμικού στόχου δεν φάνηκε να επηρεάζεται τόσο από την πίεση του αντιδρώντος αερίου, σε σύγκριση με το αντίστοιχο των υμενίων που εναποτέθηκαν από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου που βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης.
- Η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων βρέθηκε να είναι παρόμοια με λίγα σωματίδια σε αυτή. Στην περίπτωση του κεραμικού στόχου, η μέση τραχύτητα των υμενίων ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του μεταλλικού στόχου.
- Και στις δυο περιπτώσεις τα υμένια εμφάνισαν υψηλή διαπερατότητα, 95%, ενώ το πάχος των υμενίων που προέκυψαν από την αποδόμηση του κεραμικού στόχου ήταν μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο των υμενίων που αναπτύχθηκαν από την αποδόμηση του μεταλλικού στόχου. Το ενεργειακό χάσμα των υμενίων βρέθηκε να αυξάνει με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου και για τους δυο στόχους που διερευνήθηκαν.
- Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων ZnO που εναποτέθηκαν σε γυαλί από την αποδόμηση μεταλλικού στόχου Zn, βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου, ενώ στην περίπτωση του κεραμικού στόχου, το υμένιο ZnO εναποτέθηκε υπό πίεση O_2 20 Pa, ήταν αυτό που παρουσίασε την ελάχιστη τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης.

Κατά τη διερεύνηση της επίδρασης της πυκνότητας ενέργειας του laser (excimer 248 nm) που χρησιμοποιήθηκε για την αποδόμηση του κεραμικού στόχου ZnO, στις

ιδιότητες του τελικού υμενίου ZnO, υπό σταθερές συνθήκες πίεσης (20 Pa) και θερμοκρασίας υποστρώματος (300 °C), διαπιστώθηκε ότι:

- Για όλες τις πυκνότητες ενέργειας του laser που διερευνήθηκαν (1.2-2.8 J/cm²), τα εναποτεθειμένα υμένα ZnO προσανατολισμένα στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο της εξαγωνικής δομής του βουρτσίτη.
- Η κρυσταλλικότητα των υμενίων βρέθηκε να βελτιώνεται με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser. Το μέσο μέγεθος των κόκκων των υμενίων παρουσίασε μικρή αύξηση χωρίς όμως να επηρεάζεται σημαντικά από την πυκνότητα ενέργειας του laser. Όλα τα υμένα βρέθηκε να είναι υπό εφελκυστική καταπόνηση.
- Η αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser μείωσε το αριθμό των σωματιδίων στην επιφάνεια των υμενίων ZnO και την επιφανειακή τραχύτητα αυτών από 35 σε 4 nm (για πυκνότητα ενέργειας laser 2.4 J/cm²).
- Η διαπερατότητα των υμενίων βελτιώθηκε με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser. Όσον αφορά το πάχος των υμενίων ZnO, αυτό παρουσίασε πτωτική τάση από 950 σε 550 nm με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser από 1.2 σε 2.4 J/cm², ενώ το ενεργειακό τους χάσμα βρέθηκε να αυξάνεται από 3.25 σε 3.28 eV για το ίδιο εύρος
- Η αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser μέχρι την τιμή 2.1 J/cm² αύξησε την ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων, η τιμή της οποίας εξομαλύνθηκε για περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του laser.

Η πρόσμειξη των υμενίων ZnO με Al και In προκάλεσε σημαντικές αλλαγές στις δομικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υμενίου. Συμπερασματικά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι:

- Και για τα δυο στοιχεία πρόσμειξης που διερευνήθηκαν, η πρόσμειξη του ZnO σε ποσοστό μεγαλύτερο του 3 κ.β.% μειώνει την κρυσταλλικότητα των εναποτεθειμένων υμενίων. Η προσθήκη του Al στο πλέγμα του ZnO μετατοπίζει την γωνία περίθλασης του (002) κρυσταλλογραφικού επιπέδου σε μεγαλύτερες γωνίες αυξάνοντας την παραμένουσες εφελκυστικές τάσεις του υμενίου. Αντιθέτως, η προσθήκη In στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO μετατοπίζει την γωνία περίθλασης σε μικρότερες τιμές, προκαλώντας μείωση των παραμενουσών εφελκυστικών τάσεων στο εναποτεθειμένο υμένιο ZnO.

- Τα προσμειγμένα υμένα ZnO με Al εμφάνισαν πολλά σωματίδια στην επιφάνειά τους και η επιφανειακή τους τραχύτητα βρέθηκε να αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης (από 5 σε 90 nm). Αντιθέτως τα προσμειγμένα με In υμένα ZnO ήταν ομοιόμορφα χωρίς σωματίδια στην επιφάνειά τους και η μέση τραχύτητά τους βρέθηκε να αυξάνεται λιγότερο (από 5 σε 15 nm) με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης.
- Με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης σε Al, η διαπερατότητα των υμενίων Al:ZnO παρουσίασε μείωση, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση πρόσμειξης του ZnO με In, όπου παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα (95%). Το πάχος των προσμειγμένων υμενίων ZnO μειώθηκε με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης και με τα δυο στοιχεία. Όσον αφορά το ενεργειακό τους χάσμα, αυτό βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης σε Al και να μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμειξης σε In.
- Η μικρότερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων Al:ZnO και In:ZnO βρέθηκε για ποσοστά πρόσμειξης 1 και 3 κ.β.% αντίστοιχα.

Τέλος, όλες οι μεταλλικές επαφές (Al/Au, Ti/Au, In/Au, Ag/Au) που εναποτέθηκαν στα προσμειγμένα υμένα 1 κ.β.% Al:ZnO και 3 κ.β. % In:ZnO παρουσίασαν ωμική συμπεριφορά. Οι επιφάνειες των μεταλλικών επαφών που εναποτέθηκαν στο υμένο 1 κ.β.% Al:ZnO είχαν αρκετά σωματίδια, πιθανότατα λόγω των προϋπαρχόντων σωματιδίων στο υμένο. Αντιθέτως, οι επιφάνειες των μεταλλικών επαφών που εναποτέθηκαν στο προσμειγμένο υμένο 3 κ.β.% In:ZnO είχαν ελάχιστα σωματίδια των αποδομούμενων την εκάστοτε φορά μετάλλων. Εξαιρέση αποτελεί η επιφάνεια της μεταλλικής επαφής In/Au που είχε πολλά σωματίδια και περιοχές τιγμένου μετάλλου.

Κεφάλαιο 7

7 Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύχθηκε η εμπρόσθια ωμική επαφή μιας ηλιακής κυψέλης CIS/CIGS, βασισμένη στην τεχνολογία φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων. Πιο συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η επίδραση του μήκους κύματος του laser, της πυκνότητας ενέργειας του laser, του είδους του στόχου, της θερμοκρασίας του υποστρώματος και της πίεσης του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο, στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO. Ακόμη μελετήθηκε η επίδραση του είδους και του ποσοστού πρόσμειξης των υμενίων ZnO στις ίδιες ιδιότητες. Τέλος, εναποτέθηκαν τέσσερις διαφορετικές μεταλλικές επαφές, στην επιφάνεια ήδη εναποτεθειμένων υμενίων ZnO και διερευνάται το είδος της ετεροεπαφής μετάλλου – ημιαγωγού (Ωμική επαφή ή Schottky).

Για την πληρέστερη κατανόηση των θεμάτων αυτών και την περαιτέρω ανάπτυξή τους, θα μπορούσαν να προταθούν οι ακόλουθες ερευνητικές μελέτες:

- Εναπόθεση υμενίου ZnO σε υπόστρωμα ZnSe/χαλκοπυρίτης/Mo/Glass για την ολοκλήρωση της ανάπτυξης της ηλιακής κυψέλης.
- Εκτενέστερη μελέτη της αλληλεπίδρασης του laser με τον εκάστοτε προς αποδόμηση στόχο και της επίδρασης αυτού στις ιδιότητες του τελικού υμενίου ZnO.
- Πραγματοποίηση μετρήσεων Hall ή Mott – Schottky, ώστε να κατανοηθεί πληρέστερα η επίδραση των παραμέτρων που διερευνήθηκαν, στην ευκινησία και στην συγκέντρωση των φορέων φορτίου.
- Μελέτη της επίδρασης της απόστασης στόχου-υποστρώματος στις τελικές ιδιότητες των υμενίων ZnO.
- Διερεύνηση της πρόσφυσης των εναποτεθειμένων μεταλλικών επαφών στο υμένιο ZnO.
- Μέτρηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης της διεπιφάνειας μετάλλου-ημιαγωγού.

- Επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης των μεταλλικών επαφών στην ειδική ηλεκτρική αντίσταση της διεπιφάνειας μετάλλου-ημιαγωγού.

Κεφάλαιο 8

8 Βιβλιογραφία

8.1 Κεφάλαιο 1

- [1. 1]: H. Kim, C.M 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
- [1. 2]: K.K. Kim, J.H. Song, H.J. Jung, W.K. Choi, S.J.Park, J.H. Song J. Appl. Phys. 87 (2000) 3573
- [1. 3]: B. Lin, Z. Fu, Y. Jia Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 943
- [1. 4]: D. L. Raimondi, E. Kay J. Vac. Sci. Techn.7 (1970) 96
- [1. 5]: F.S. Hickernell J. Appl. Phys. 44 (1973) 1061
- [1. 6]: W. Tang and D.C. Cameron Thin Solid Films 238 (1994) 83
- [1. 7]: C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen J. Appl. Phys. 85 (1999) 2595
- [1. 8]: G. H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kouroggi, M. Ohtsu Thin Solid Films 386 (2001) 117
- [1. 9]: T. Shiosaki, S. Ohnishi, A. Kawabata J. Appl. Phys. 50 (1979) 3113
- [1. 10]: C. Galli, J.E. Cooker Appl. Phys. Lett. 16 (1970) 439
- [1. 11]: A.S. Riad, S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim Physica B 296 (2001) 319
- [1. 12]: R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado J. Crystal. Growth 247 (2003) 497
- [1. 13]: S.H. Lim, J. Washburn, Z. Lilietalk-Weber, D. Shindo J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 2601
- [1. 14]: T.Y oshida, D.Komatsu, N.Shimokawa, H.Minoura Thin Solid Films 451 (2004) 166
- [1. 15]: T. Mahalingama, V.S. Johna, M. Rajaa, Y.K. Sub, P.J. Sebastianc Solar Energy Materials & Solar Cells 88 (2005) 227
- [1. 16]: V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd Appl. Surf. Science 86 (1995) 99

- [1. 17]: I. Ozerov, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marin, M. Sentis Appl. Surf. Science 212 (2003) 349
- [1. 18]: Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications” Elsevier Ltd. (2006) p. 87
- [1. 19]: Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, Beom Jun Jin, Seongil Im Appl. Surf. Sci. 154 (2000) 458
- [1. 20]: Ohshima, R.K. Thareja, T. Ikegami, K. Ebihara Surf. Coat. Tech. 169 (2003) 517

8.2 Κεφάλαιο 2

- [2. 1]: Jenny Nelson “The Physics of Solar Cells” Imperial College press (2003) p. 1-16
- [2. 2]: Harrison W.A. “Solid State Theory” Dover Publications Inc. (1980)
- [2. 3]: Sze S.M. “Semiconductor Devices 2nd Edition” John Wiley & Sons Inc (2002)
- [2. 4]: Kwok K. Ng. “Complete guide to semiconductor devices”, McGraw-Hill, Inc. (2002)
- [2. 5]: Neamen D. A. “Semiconductor Physics and Devices 3rd Edition” McGraw-Hill, NInc. (2003)
- [2. 6]: Brennan K. F.- Brown A. S. “Theory of Modern electronic Semiconductor Devices”, John Wiley & Sons, Inc, (2002)
- [2. 7]: Sze S.M. “Semiconductor Devices 2nd 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]: P. Nubile Solid State Electron. 38 (1995) 139
- [2. 10]: Shah, A., Torres, P., Tscharnner, R., Wyrsh, N. and Keppner, H. Science, 285 (1999) 692
- [2. 11]: S. O. Kasap “Principles of Electronic Materials and Devices” McGraw-Hill College (2001) p. 465-586
- [2. 12]: Robert F. Pierret R “Advanced Semiconductor Fundamentals” Person Education Inc. (1987) 134–168
- [2. 13]: Peter Würfel “Physics of Solar Cells” WLWY-CCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005) p. 109-133
- [2. 14]: CRC Handbook on Chemistry and Physics Version 2008, p. 12-114.

- [2. 15]: Eduardo Lorenzo “Solar Electricity: Engineering of Photovoltaic Systems”
Institute of Solar Energy, Polytechnic University of Madrid, Spain (1994) p. 87-110.
- [2. 16]: A. Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock Mat. Sci. Eng. R 40 (2003) 1
- [2. 17]: Goetzberger, A. and Hebling C. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62 (2000) 1
- [2. 18]: Birkmire, R.W. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 65 (2001) 17
- [2. 19]: Goetzberger, A., Luther, J., and Willeke, G. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74 (2002) 1
- [2. 20]: Shah, A., Torres, P., Tscharnner, R., Wyrsh, N. and Keppner H. Science 285 (1999) 692
- [2. 21]: Schock, H.-W., and Noufi R. Prog. Photovolt.: Res. Appl. 8 (2000) 151
- [2. 22]: Kojima T., Koyanagi T., Nakamura K., Yanagisawa T., Takahisa K., Nishitani M., and Wada T. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 50 (1998) 87
- [2. 23]: Green M.A., Emery K., King D.L., Igari S., and Warta W. Prog. Photovolt.: Res. Appl.9 (2002) 55
- [2. 24]: Dieter Schmid, Martin Ruckh, Hans Werner Schock Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 41/42 (1996) 281-294
- [2. 25]: Biilent M. Başol, Vijay K. Kapur, Craig R. Leidholm, Arvind Halani, Kristen Gledhill Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 43 (1996) 93
- [2. 26]: Vijay K. Kapur, Ashish Bansal, Phucan Le, Omar I. Asensio Thin Solid Films, 431–432 (2003) 53
- [2. 27]: Karsten Otte, Liudmila Makhova Alexander Braun, Igor Kononov Thin Solid Films, 511–512 (2006) 613
- [2. 28]: Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S. and Negami, T. Thin Solid Films, 387 (2001) 118
- [2. 29]: Guillemoles, J.F., Kronik, L., Cahen, D., Rau, U., Jasenek, A., and Schock, H.-W. J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 4849
- [2. 30]: Schmid, D., Ruckh, M., and Schock, H.W., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 41/42 (1996) 281
- [2. 31]: K. Orgassa, H. W. Schock, J. H. Werner Thin Solid Films, 431-432, (2003) 387
- [2. 32]: Powder Diffraction Files, Card 40-1487, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, PA
- [2. 33]: Birkmire, R.W., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 65 (2001) 17

- [2. 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
- [2. 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
- [2. 36]: Jehad A. M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan and R. Noufi Prog. Photovolt: Res. Appl., 12 (2004) 39
- [2. 37]: Yasutoshi Ohtake, Katsumi Kushiya, Mitsuru Ichikawa, Akira Yamada, Makoto Konagai Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) pp. 5949-5955
- [2. 38]: M.M. Islam, S.Ishizuka, A.Yamada, K.Sakurai, S.Niki, T.Sakurai, K.Akimoto Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 970
- [2. 39]: Marianna Kemell, Frédéric Dartigues, Mikko Ritala, Markku Leskelä Thin Solid Films, 434 (2003), 20
- [2. 40]: Sylvie Fay, Jérôme Steinhauser, Nuno Oliveira, Evelyne Vallat-Sauvain, Christophe Ballif Thin Solid Films, 515, (2007) 8558
- [2. 41]: Y. Hagiwara, T. Nakada, A. Kunioka Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67 (2001) 267
- [2. 42]: Chopra, S. Major and D. K. Pandya Thin Solid Films, 102 (1983) 1
- [2. 43]: M.A. Martinez, J. Herrero, M.T. Gutierrez Sol. Energy Mater. Sol. Cells 45 (1997) 75,
- [2. 44]: R.E.I. Schropp, A. Madan J. Appl. Phys. 66 (1989) 2027
- [2. 45]: N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, M. Terheggen, L. Vaillant Roca Thin Solid Films, 431 (2003) 364
- [2. 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
- [2. 47]: A. Flat, A.G. Milnes Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 23 (1979) 289
- [2. 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
- [2. 49]: Han-Ki Kim, Ji-Myon Leeb Superlattices and Microst. 42 (2007) 255
- [2. 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

8.3 Κεφάλαιο 3

- [3. 1]: D. R. Lide (Ed.), “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 73rd Edition, CRC Press, New York, (1992)
- [3. 2]: T. Kogure, Y. Bando, J. Electron Microsc. 47 (1993) 7903.
- [3. 3]: C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, Science 137 (1962) 993
- [3. 4]: U. Ozgur J. Appl. Phys. **98** (2005) 041301
- [3. 5]: D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, KIp, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner Materials Today 7 2004 34
- [3. 6]: Look D.C., Hemsley J.W.; Sizelove J.R. Phys. Rev. Lett. **82** (1999)2552
- [3. 7]: H. Kato J. Cryst. Growth **237** (2002) 538
- [3. 8]: W.Walukiewicz, Phys. Rev. B 50 (1994) 5221
- [3. 9]: U. Ozgur et al J. Appl. Phys. **98** (2005) 041301
- [3. 10]: D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park, Phys. Stat. Sol. (a) 201 (2004) 2203
- [3. 11]: S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 293.]
- [3. 12]: K-K. Kim, H-S. Kim, D-K. Hwang, J-H. Lim, and S-J. Park Appl. Phys. Lett. 83, 63 (2003)
- [3. 13]: Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications”, Elsevier Ltd, (2006) p. 1-20.
- [3. 14]: A. Dal Corso, Posternak Michel, Resta Raffaele, Baldereschi Alfonso Phys. Rev. B 50 (1994) 10715
- [3. 15]: B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, A. V. Rodina Phys. Stat. Sol. (b) 241 (2004) 231
- [3. 16]: H. Yoshikawa, S. Adachi Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6237
- [3. 17]: N. Ashkenov, B. M. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wanger, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar J. Appl. Phys. 93 (2003) 126
- [3. 18]: X.W. Sun, H. S. Kwok, J. Appl. Phys. 86 (1999) 408
- [3. 19]: H. Yoshikawa, S. Adachi Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6237]

- [3. 20]: S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 293
- [3. 21]: Yoshikawa, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6237
- [3. 22]: Adachi, “Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors”, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, (2005)
- [3. 23]: D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, J. Appl. Phys. 91 (2002) 890
- [3. 24]: L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu, L. X. Fan, Nanotech. 16 (2005) 985
- [3. 25]: Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv.Mater. 15 (2003) 353
- [3. 26]: Z. L. Wang, J. Phys. Cond. Matter 16 (2004) R829
- [3. 27]: D. J. Sirbuly, M. Law, H. Q. Yan, P. D. Yang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15190
- [3. 28]: J. Nause, Comp. Semicond. 11 (2005) 29
- [3. 29]: F.K. Shan, Y.S. Yu Thin Solid Films 435 (2003) 174
- [3. 30]: F. Paraguay D.a, W. Estrada L.a, D.R. Acosta N.b, E. Andradeb, M. Miki-Yoshidac Thin Solid Films 350 (1999) 192
- [3. 31]: D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, R. L. Jones, J. R. Sizelove, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 811.
- [3. 32]: H. Kim, C.M 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
- [3. 33]: K.K. Kim, J.H. Song, H.J. Jung, W.K. Choi, S.J.Park, J.H. Song J. Appl. Phys. 87 (2000) 3573
- [3. 34]: B. Lin, Z. Fu, Y. Jia Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 943
- [3. 35]: D. L. Raimondi, E. Kay J. Vac. Sci. Techn.7 (1970) 96
- [3. 36]: F.S. Hickernell J. Appl. Phys. 44 (1973) 1061
- [3. 37]: W. Tang and D.C. Cameron Thin Solid Films 238 (1994) 83
- [3. 38]: C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen J. Appl. Phys. 85 (1999) 2595
- [3. 39]: G. H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kouroggi, M. Ohtsu Thin Solid Films 386 (2001) 117
- [3. 40]: T. Shiosaki, S. Ohnishi, A. Kawabata J. Appl. Phys. 50 (1979) 3113

- [3. 41]: C. Galli, J.E. Cooker Appl. Phys. Lett. 16 (1970) 439
- [3. 42]: A.S. Riad, S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim Physica B 296 (2001) 319
- [3. 43]: R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado J. Crystal. Growth 247 (2003) 497
- [3. 44]: S.H. Lim, J. Washburn, Z. Lilietaik-Weber, D. Shindo J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 2601
- [3. 45]: T.Y. Oshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura Thin Solid Films 451 (2004) 166
- [3. 46]: T. Mahalingam, V.S. Johna, M. Rajaa, Y.K. Sub, P.J. Sebastianc Solar Energy Materials & Solar Cells 88 (2005) 227
- [3. 47]: V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd Appl. Surf. Science 86 (1995) 99
- [3. 48]: I. Ozerov, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marin, M. Sentis Appl. Surf. Science 212 (2003) 349
- [3. 49]: A. Ohtomo and A. Tsukazaki, Semicond. Sci. and Technol. 20 (2005) S1–S12
- [3. 50]: S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip and Y.W. Heo J. Vac. Sci. Technol B 22 (2004) 932
- [3. 51]: U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoc J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301
- [3. 52]: S.B. Ogale, “Thin films and heterostructures for oxide electronics”, Springer Science, New York, (2005)
- [3. 53]: Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications” Elsevier Ltd. (2006) p. 87
- [3. 54]: D.B. Christey and G.K. Hubler, “Pulsed laser deposition of thin films”, John Wiley & Sons Inc. (1994)
- [3. 55]: Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, Beom Jun Jin, Seongil Im Appl. Surf. Sci. 154–155 (2000) 458
- [3. 56]: Ohshima, R.K. Thareja, T. Ikegami, K. Ebihara Surf. Coat. Tech. 169 (2003) 517
- [3. 57]: Robert Eason, “Pulsed laser deposition of thin films”, JOHN WILEY & SONS 2007, p. 131-161, 177-215, 239-260
- [3. 58]: Antonis Koubenakis, Julien Venturini, Savas Georgiou Appl. Surf. Sci. 197 (2002) 77
- [3. 59]: H.-G. Rubahn “Laser Applications in Surface Science and Technology”, JOHN WILEY & SONS, 1999

- [3. 60]: Dieter Bauerle, “Laser processing and chemistry”, third edition, Springer
- [3. 61]: Chen, K. R., Leboeuf, J. N., Wood, R. F., Geohegan, D. B., Donato, J. M., Liu, C. L., and Poretzky, A. A. *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 1111
- [3. 62]: P.E. Dyer, A. Issa and P.H. Key, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 186.
- [3. 63]: Wang Zhaoyang, Hu Lizhong *Vacuum* 83 (2009) 906
- [3. 64]: Li, Y., Yao, X., and Tanabe K. *Phys. C* 304 (1998) 239
- [3. 65]: X.M. Fan, J.S. Lian, Z.X. Guo, H.J. Lu, *J. Cryst. Growth* 279 (2005) 447
- [3. 66]: Pechen, E. V., Varlashkin, A. V., Krasnosvobodtsev, S. I., Brunner, B., and Renk, K. F. *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2292
- [3. 67]: Holzapfel, B., Roas, B., Schultz, L., Bauer, P., and Saemann-Ischenko G. *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 3178
- [3. 68]: Trajanovic, Z., Choopun, S., Sharma, R. P., and Venkatesan, T. *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3461
- [3. 69]: Strikovskiy, M. D., E. B. Klyuenkov, S. V. Gaponov, J. Schubert, and C. A. Copetti *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1146
- [3. 70]: Greer, J. A., and Tabat, M. D. *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(3) (1995a) 1175
- [3. 71]: Greer, J. A., and Tabat, M. D. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 338 (1995b) 151
- [3. 72]: Greer, J. A., Tabat, M. D., and Lu, C. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 121 (1997) 359

8.4 Κεφάλαιο 4

- [4. 1]: Ramanathan K, Contreras MA, Perkins CL, Asher S, Hasoon FS, Keane J, Young D, Romero M, Metzger W, Noufi R, Ward JS, Duda A. *Prog. Photovoltaics* 11 (2003) 225
- [4. 2]: Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas, Clay DeHart, John Scharf, Craig L. Perkins, Bobby To and Rommel Noufi *Prog. Photovoltaics* 16 2008 235
- [4. 3]: M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, C. Sun, L.S. Wen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (3) (2001) 963
- [4. 4]: K. Tominaga, H. Manabe, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, I. Nakabayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1074
- [4. 5]: Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications” Elsevier Ltd. (2006) p. 267-283

- [4. 6]: <http://www.wisegeek.com/what-are-rotary-pumps.htm>
- [4. 7]: Μ. Σταματάκη, “Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με την μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους”, Διπλωματική εργασία, Δ.Π.Μ.Σ “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2006)
- [4. 8]: http://www.cbem.ic.ac.uk/EM_Faculty/Equipment/Rotary_Pump.htm
- [4. 9]: A. Chambers, R.K. Fitch, B.S. Halliday, Basic vacuum technology, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, (1995)
- [4. 10]: L. Doeswijk, G. Rijnders, D. Blank, Applied Physics A, 78 (2004) 263.
- [4. 11]: Αγ. Γιαννουδάκος, “Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του Χρωμίου και του Νικελίου με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Πλάσματος που επάγεται από Ακτινοβολία Laser”, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 1999

8.5 Κεφάλαιο 5

- [5. 1]: N. Jianno, L. McConville, N. Shaikh, S. Pittal and P. G. Snyder Thin Solid Films. 220 (1992) 92
- [5. 2]: Chang-Feng Yu, Sy-Hann Chen, Wen-Jia Xie, Yung-Shao Lin, Cheng-Yu Shen, Sheng-Jhong Tsai, Che-Wei Sung, and Chyung Ay Microsc. Res. Techniq. 71 (2008) 1
- [5. 3]: S. Amirhaghia, V. Craciun, D. Craciuna, J. Elder, and I. W. Boyda Microelectronic Engineering 25 (1994) 321
- [5. 4]: S.M. Metev, V.P. Veiko, “Laser-Assisted Microtechnology”, 2nd edition, Springer, Berlin, (1998), p. 228
- [5. 5]: X.-H. Zhu, H.L.-W. Chan, C.-L. Choy, K.-H. Wong Appl. Phys. A 80 (2005) 591
- [5. 6]: N. Fujimura, T. Nishibara, S. Goto, J. Xu, T. Ito J. Cryst. Growth 130 (1993) 269
- [5. 7]: Y.E. Lee, J.B. Lee, Y.J. Kim, H.K. Yang, J.C. Park, H.J. Kim J. Vac.Sci. Technol. 14 (1996) 1943
- [5. 8]: C.R. Aita, A.J. Purdes, R.J. Lad, P.D. Funkenbuch, J. Appl. Phys. 51 (1980) 5533
- [5. 9]: J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, Z.-D. Gao J. Cryst. Growth 276 (2005) 507
- [5. 10]: S. S. Kim and B. T. Lee: Thin Solid Films 446 (2004) 307
- [5. 11]: S. Adachi, “Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors”, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, 2005

- [5. 12]: Koji Yamamotoa, Noboru Hasaka, Hideki Morita, Etsuji Ohmura, Precision Engineering xxx (2009) xxx–xxx
- [5. 13]: M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun and L. S. Wen, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 963
- [5. 14]: M.K. Puchert, P.Y. Timbrell, R.N. Lamb J.Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 2220
- [5. 15]: Mass J, Bhattacharya P, Katiyar RS. Mater Sci Eng B 103 (2003) 9
- [5. 16]: Ondo-Ndong R, Ferblantier G, Al Kalfioui M, Boyer A, FoucaranA. J Cryst Growth 255 (2003) 130
- [5. 17]: Bai Lin ZHU, Xing Zhong ZHAO, Sheng XU, Fu Hai SU, Guo Hua LI, Xiao Guang WU, Jun WU, Run WU, and Jing LIU, Japn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 2225
- [5. 18]: Jürgen M. Lackner, Thin solid films 494 (2006) 302
- [5. 19]: Can Wang, B.L. Cheng, S.Y. Wang, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, G.Z. Yang Thin Solid Films 485 (2005) 82
- [5. 20]: Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 122102
- [5. 21]: Norton, D. P., Park, C., Budai, J. D., Pennycook, S. J., and Prouteau, C. Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2134
- [5. 22]: H. Windischmann, J. Appl. Phys. 62 (1987) 1800. H. Windischmann, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 17 (1992)547
- [5. 23]: F.M. d’Heurle, Metall. Trans. 1 (1970) 725
- [5. 24]: Wang Zhaoyang, Hu Lizhong Vacuum 83 (2009) 906
- [5. 25]: Jae Hyung Jo, Tae-Bong Hur, Jin Sung Kwak, Dae Young Kwon, Yoon-Hwae Hwang and Hyung Kook Kim J. Korean Phys. Soc. 47 (2005) S300
- [5. 26]: C. Belouet, Appl. Surf. Sci. 96–98 (1996) 630
- [5. 27]: R. K. Singh, D. Bhattacharya and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2022
- [5. 28]: J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, J. Phys. E Sci. Instrum. **9** (1976) 1002
- [5. 29]: E. Dumont, B. Dugnoille, S. Bienfait, Thin Solid Films, **353** (1999) 93
- [5. 30]: Y. Nakata, G. Soumagne, T. Okada, M. Maeda, Appl. Surf. Sci. 127 (1998) 650
- [5. 31]: J. Tauc, R Grigorvici, A. Vancu., Phys. Status Solidi 15 (1966) 627
- [5. 32]: Linlin Sun, Wenjuan Cheng, Fangting Lin, Xueming Ma, Wangzhou Shi Phys. B 381 (2006) 109

- [5. 33]: S. M. Sze, Kwok K. Ng “Physics of Semiconductor Devices” John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2007) p. 16-27
- [5. 34]: H.Kim, J.S.Horwitz, S.B.Qadri, D.B.Chrisey Thin Solid Films 420 (2002) 107
- [5. 35]: Raid A. Ismail Z Bassam G. Rasheed Z Evan T. Salm Z Mukram Al-Hadethy J Mater Sci: Mater Electron 18 (2007) 397
- [5. 36]: B.J. Jin, H.S. Woo, S. Im, S.H. Bae, S.Y. Lee Appl. Surf. Sci. 169 (2001) 521
- [5. 37]: J.F. Chang, C.C. Shen, M.H. Hon Ceram. Int. 29 (2003) 245
- [5. 38]: B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im Mat. Sci. Eng. B-Solid 71 (2000) 301
- [5. 39]: Ji Nan Zeng, Juay Kiang Low, Zhong Min Ren, Thomas Liew, Yong Feng Lu Appl. Surf. Sci. 197 (2002) 362
- [5. 40]: F.K. Shan, G.X. Liu, W.J. Lee, G.H. Lee, I.S. Kim, B.C. Shin, Y.C. Kim J. Cryst. Growth 277 (2005) 284
- [5. 41]: S.J. Kang, H.H. Shin, Y.S. Yoon, J. Korean Phys. Soc. 51 (2007) 183
- [5. 42]: Y. Zhao, Y. Jiang, Y. Fang J. Cryst. Growth 307 (2007) 278
- [5. 43]: M. Sucheck, S. Christoulakis, C. Tibeica, M. Katharakis, N. Kornilios, T. Efthimiopoulos, E. Koudoumas Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5475–5480
- [5. 44]: G.K. Hubler, in: D.B. Chrisey, G.K. Hubler (Eds.), “Pulsed Laser Deposition of Thin Films”, Wiley, New York, (1994), p.340
- [5. 45]: Seong Jun Kang, Yang Hee Joung Hyun Ho Shin Z Yung Sup Yoon J Mater Sci: Mater Electron 19 (2008) 1073
- [5. 46]: B. L. Zhu, X.H. Sun, X. Z. Zhao, F. H. Su, G.H. Li, X. G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu Vacuum 82 (2008) 495
- [5. 47]: R. Delmdahl, R. Pätzel Appl Phys A 93 (2008) 611
- [5. 48]: S. Harilal, C.V. Bindhu, V.P.N. Nampoori, C.P. Vallabhan Appl.Phys. B 66 (1998) 633
- [5. 49]: Y. Gu J.Cryst. Growth 308 (2007) 1
- [5. 50]: Hu Changji, He Zhenhui, Fu Weichun and Zhong Qi J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 185303 (6pp)]
- [5. 51]: Steven K. Hau Hin-Lap Yip Nam Seob Baek, Jingyu Zou, Kevin O’Malley, and Alex K.-Y. Jen Appl.Phys.Let.92 (2008) 253301
- [5. 52]: Kao-Hua Tsai, Jing-Shun Huang, Meng-Yueh Liu, Cha-Hsin Chao, Chun-Yu Lee, Shih-Che Hung, and Ching-Fuh Lin J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B1188

- [5. 53]: A. Og. Dikovska, P. A. Atanasov, C. Vasileva, I. G. Dimitrov, T. R. Stoyanchov
J. Opt. Adv. Mat. 7 (2005) 1329
- [5. 54]: H.-A. Durand, J.-H. Brimaud, O. Hellman, H. Shibata, S. Sakuragi, Y. Makita,
D. Gesbert, P. Meyrueis, Applied Surface Science 86 (1995) 122
- [5. 55]: Linlin Sun, Wenjuan Cheng, Fangting Lin, Xueming Ma, Wangzhou Shi,
Physica B 381 (2006) 109
- [5. 56]: Y. Maa, G.T. Dua, T.P. Yanga, D.L. Qiub, X. Zhangb, H.J. Yanga, Y.T. Zhanga,
B.J. Zhaoa, X.T. Yanga, D.L. Liua J. Cryst. Growth, 255 (2003) 303
- [5. 57]: D. Bäuerle, “Laser Processing and Chemistry”, Springer-Verlag Berlin
Heidelberg New York (1996)
- [5. 58]: F. Claeysens, A. Cheesman, S.J. Henley and M.N.R. Ashfold J. Appl. Phys. 92
(2002) 6886
- [5. 59]: H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, B.K. Tay, H.H. Hng Thin Solid Films 458
(2004) 15
- [5. 60]: Yanfei Gua, Xiaomin Li, Junliang Zhaoa, Weidong Yu, Xiangdong Gao J. Cryst.
Growth 308 (2007) 1
- [5. 61]: Daniel Haško, Jaroslav Bruncko, Andrej Vincze, František Uherek Cent. Eur. J.
Phys. 7 (2009) 345
- [5. 62]: L.M. Doeswijkg, G. Rijnders, D.H.A. Blank Appl. Phys. A 78 (2004) 263
- [5. 63]: X.L. Tong, D.S. Jiang, L. Liu, M.Z. Luo Vacuum 82 (2008) 1411
- [5. 64]: Ngom, T. Mpahane, N. Manyala, O. Nemraoui, U. Buttner, J.B. Kana, A.Y.
Fasasi, M. Maaza, A.C. Beye Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4153
- [5. 65]: T. Ohnishi, H. Koinuma, M. Lippma Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 2466
- [5. 66]: Toshiki Tsubota, Michitaka Ohtaki, Koichi Eguchi and Hiromichi Arai J. Mater.
Chem., 7(1) (1997) 85
- [5. 67]: Z. B. Bahşı, M. H. Aslan, M. Ozer, and A. Y. Oral Cryst. Res. Technol. 44
(2009) 961
- [5. 68]: Hélène Serier, Manuel Gaudon, Michel Ménétrier Solid State Sci. 11 (2009)
1192
- [5. 69]: Yaodong Liu, Jianshe Lian Appl. Surf. Sci 253 (2007) 3727
- [5. 70]: Ki Cheol Park, Dae Young Ma, Kun Ho Kim Thin Solid Films 305 (1997) 201
- [5. 71]: Park KC, Ma DY, Kim KH. Thin Solid Films 305 (1997) 201
- [5. 72]: Kim H, Pique A. Thin Solid Films 798 (2000) 377

- [5. 73]: I G Dimitrov, A Og Dikovska, P A Atanasov, T R Stoyanchov and T Vasilev
Journal of Physics: Conference Series 113 (2008) 012044
- [5. 74]: E. López-Ponce, J. L. Costa-Krämer, M. S. Martín-González, F. Briones¹ J. F. Fernández, A. C. Caballero, M. Villegas, and J. de Frutos, *phys. stat. sol. (a)* 203 (2006) 1383
- [5. 75]: E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632
- [5. 76]: T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* 67 (1954) 775
- [5. 77]: B.E.Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist *Phys. Rev. B* 37 (1987) 102044
- [5. 78]: J. Hu, R.G. Gordon, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 880
- [5. 79]: Z. B. Bahşi, M. H. Aslan, M. Ozer, and A. Y. Oral *Cryst. Res. Technol.* 44 (2009) 961
- [5. 80]: Liu Yaodong, Lian Jianshe *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3727
- [5. 81]: Dong Hun Kim, Nam Gyu Cho, Ho Gi Kim and Won-Youl Choi *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) H939-H943
- [5. 82]: Satish S. Badadhe, I.S. Mulla *Sensors and Actuators B* xxx (2009) xxx-xxx
- [5. 83]: S S Shinde, P S Shinde, C H Bhosale and K Y Rajpure *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 105109
- [5. 84]: B. Szyszka, S. Jäger *J. Non-Cryst. Solids* 218 (1997) 74
- [5. 85]: Ju Young Lee, Bo Ra Jang, Jong Hoon Lee, Hong Seung Kim, Hyung Koun Cho, Jin Young Moon, Ho Seong Lee, Won Jae Lee, Jin Wook Baek *Thin Solid Films* 517 (2009) 4086
- [5. 86]: R. Ghosh and D. Basak, S. Fujihara, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 2689
- [5. 87]: Wei Lan, Yanping Liu, Ming Zhang, Bo Wang, Hui Yan, Yinyue Wang
Materials Letters 61 (2007) 2262
- [5. 88]: K.J. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, Z.S. Hu *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6308
- [5. 89]: M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun and L. S. Wen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 3
- [5. 90]: Ki Cheol Park, Dae Young Ma, Kun Ho Kim *Thin Solid Films* 305 (1997) 201
- [5. 91]: Mujdat Caglar, Saliha Ilcan, Yasemin Caglar, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5023
- [5. 92]: CRC Handbook on Chemistry and Physics Version 2008, p. 12-114
- [5. 93]: K. B. Sundaram and Ashamin Khan *J. Vac. Sci. Technol. A* 15(2) (1997) 0734

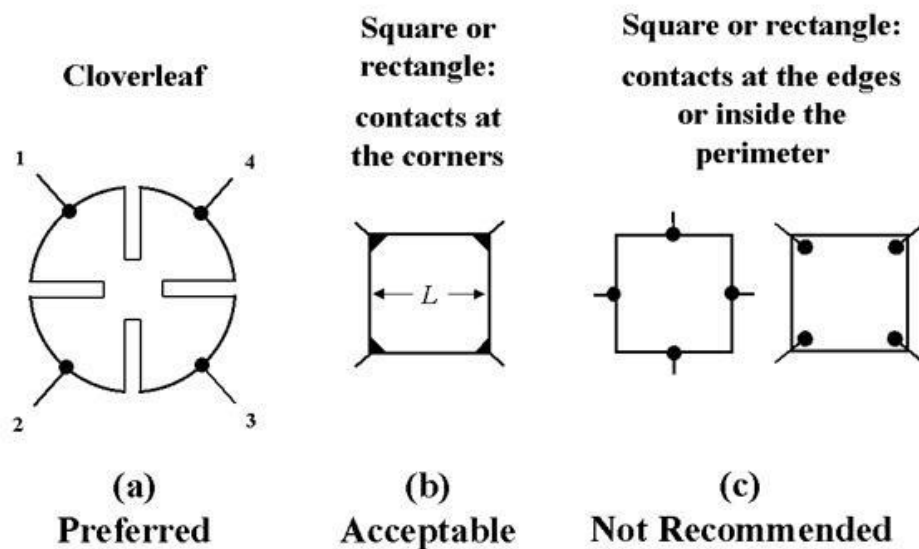
[5. 94]: Kim, H.K., Kim, K.K., Park, S.J., Seong, T.Y. and Adesida, I. J.Appl. Phys. 94 (2003) 4225

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Υπολογισμός της Ειδικής Ηλεκτρικής Αντίστασης Λεπού Υμενίου με τη Μέθοδο Van der Pauw

Η μέθοδος Van der Pauw είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για τον υπολογισμό της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ (Ωcm)) ημιαγωγικών και μη υλικών, καθώς και εναποτεθειμένων υμενίων. Η μέθοδος αυτή προτάθηκε για πρώτη φορά από τον L.J. Van der Pauw το 1958

Για να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος αυτή, απαιτείται το πάχος του δείγματος να είναι πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο πλάτος και μήκος του. Για να μην υπάρχουν σφάλματα στον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης, προτιμάται το δείγμα να είναι συμμετρικό. Στην Εικ. 1 παρουσιάζεται α) η ιδανική γεωμετρία του δείγματος, β) η αποδεκτή γεωμετρία του δείγματος και γ) η μη συνιστούσα γεωμετρία.



Εικ. 1: Συνιστώμενες και μη γεωμετρίες δειγμάτων για τον υπολογισμό της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης με τη μέθοδο Van der Pauw.

Μια σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Van der Pauw για ορθογώνιο δείγμα παρουσιάζεται στην Εικ. 2. Για τον υπολογισμό της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) απαιτείται να προσδιοριστεί η επιφανειακή αντίσταση (R_s). Ο Van der Pauw έδειξε ότι

υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές αντιστάσεις R_A και R_B , που συνδέονται με την αντίσταση R_s μέσω της εξίσωσης Van der Pauw:

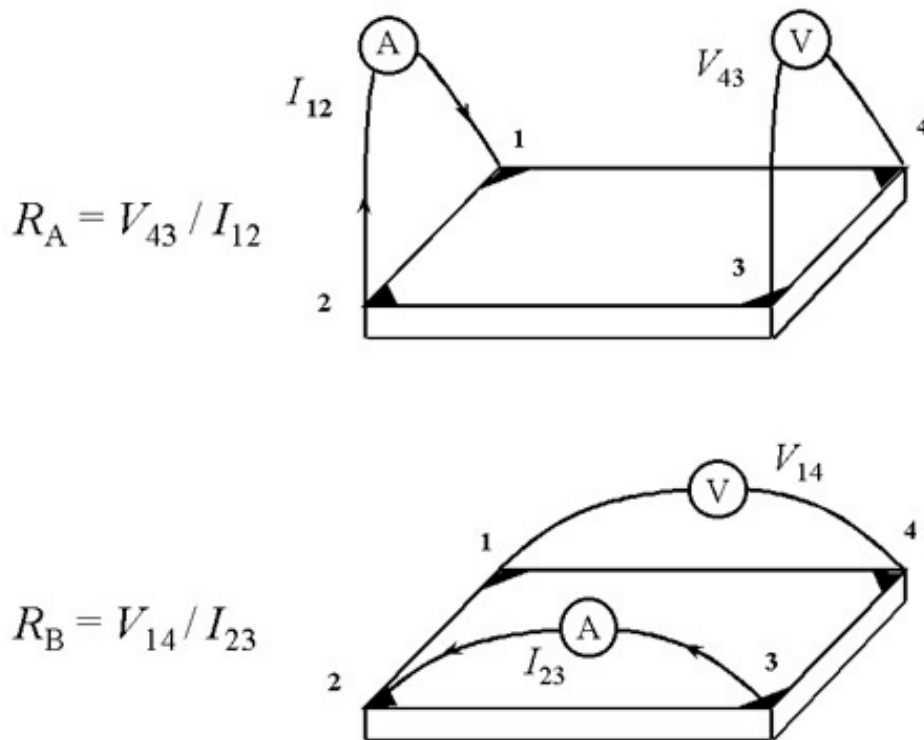
$$e^{\left(\frac{\pi R_A}{R_s}\right)} + e^{\left(\frac{\pi R_B}{R_s}\right)} = 1 \quad (1)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να λυθεί ως προς R_s με αναλυτικές μεθόδους.

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υλικού μπορεί τότε να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\rho = R_s \cdot d \quad (2)$$

όπου d το πάχος του υλικού.



Εικ. 2: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής Van der Pauw για τον υπολογισμό των δυο χαρακτηριστικών αντιστάσεων R_A και R_B .

Για να υπολογιστούν οι δύο αυτές χαρακτηριστικές αντιστάσεις R_A και R_B πραγματοποιούνται δύο σειρές μετρήσεων (Εικ. 2). Αρχικά επιβάλλεται ρεύμα στις επαφές 1, 2 και μετράται η τάση στις επαφές 3, 4 και υπολογίζεται η αντίσταση R_A από τον νόμο του Ohm με τον ακόλουθο τύπο:

$$R_A = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (3)$$

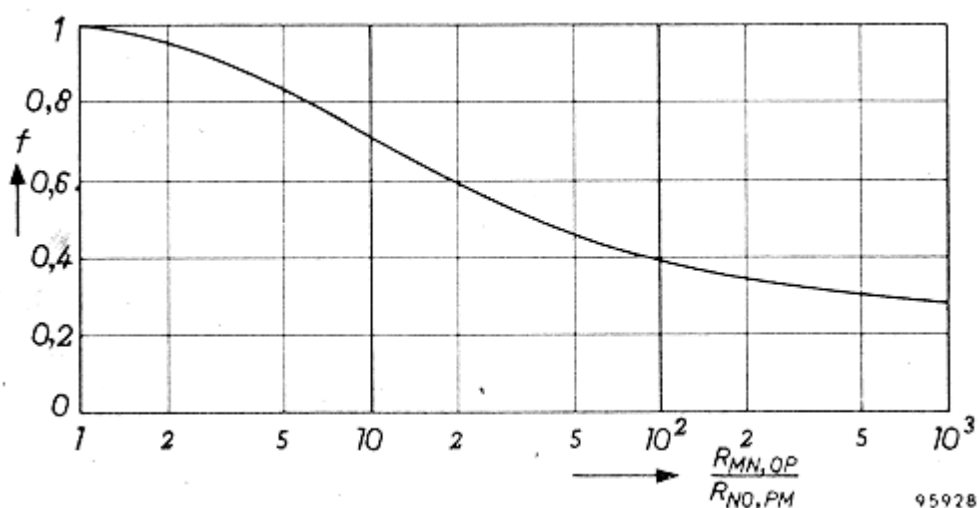
Στη συνέχεια επιβάλλεται ρεύμα στις επαφές 2, 3 και μετράται η τάση στις επαφές 1, 4 και η αντίσταση R_B υπολογίζεται από τον νόμο του Ohm ως ακολούθως:

$$R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (4)$$

Γενικώς είναι ιδιαίτερα δύσκολο να λυθεί αριθμητικά η εξίσωση (1) ώστε να υπολογιστεί η επιφανειακή αντίσταση R_s . Μια προσεγγιστική εξίσωση υπολογισμού της R_s δίδεται από την ακόλουθη σχέση

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{R_A + R_B}{2} \cdot f \quad (5)$$

Στην παραπάνω εξίσωση η παράμετρος f αποτελεί έναν συντελεστή διόρθωσης της επιφανειακής αντίστασης που σχετίζεται με τον λόγο των χαρακτηριστικών αντιστάσεων R_A/R_B . Η τιμή του συντελεστή αυτού υπολογίζεται γραφικά από την ακόλουθη εικόνα 3.



Εικ. 3: Γραφική αναπαράσταση του συντελεστή διόρθωσης f σε συνάρτηση με τον λόγο των χαρακτηριστικών αντιστάσεων. (L. J. Van der Pauw Philips Res. Rep. 13 (1958) 1)

Έχοντας λοιπόν υπολογιστεί η επιφανειακή αντίσταση R_s δύναται να υπολογιστεί και ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου ρ από τη σχ. 2.

Ωστόσο στην παρούσα εργασία η εξίσωση (1) λύθηκε αναλυτικά, με τη βοήθεια του προγραμματιστικού πακέτου MATLAB, με βάση την ακόλουθη υπολογιστική ρουτίνα:

Τίθεται ένα όριο σφάλματος $d=0.0005$, το οποίο αντιστοιχεί σε 0.05%.

Υπολογίζεται η αρχική τιμή του z_i ή $z_0 = 2 \ln(2)/[\pi(R_A + R_B)]$

Υπολογίζεται η i^{th} επανάληψη του $y_i = 1/e^{\pi z_{i-1} R_A} + 1/e^{\pi z_{i-1} R_B}$

Υπολογίζεται η i^{th} επανάληψη του z_i όπου

$$z_i = z_{i-1} - [(1 - y_i)/\pi]/[R_A/e^{\pi z_{i-1} R_A} + R_B/e^{\pi z_{i-1} R_B}]$$

Όταν ο όρος $(z_i - z_{i-1})/z_i$ είναι μικρότερος από d , σταματάει η επανάληψη και υπολογίζεται η επιφανειακή αντίσταση του υμενίου από τη σχέση $R_s = 1/z_i$.

Η ειδική αντίσταση του υμενίου ρ δίδεται από τη σχέση $\rho = R_s \cdot d$, όπου d είναι το πάχος του υμενίου.

Ακολούθως παρατίθεται και ο κώδικας στο MATLAB

function Vanderpauw

%This routine read an xls file with all data, calculate the two properly measured resistances from a Van der Pauw device, Ra (all data) and Rb(all data), takes the mean Ra and Rb, and applies the van der Pauw theorem to determine the resistivity ρ in Ωcm . If you use origin files save the file as asci and then import to xls.

global z y

d=0.0005;

N = xlsread('IVdata');% Oi stiles einai: I12, V34, I23, V14 se monades A kai V

I12=N(:,1);

V34=N(:,2);

I23=N(:,3);

V14=N(:,4);

V34./I12

Ra=mean(V34./I12)

Rb=mean(V14./I23)

th=input('Give thickness value (m unit) thickness=');

z=[];

*z(1)=2*log(2)./(pi.*(Ra+Rb));*

```
for i=2:1000
    y(i)=1/exp(pi.*z(i-1).*Ra)+1/exp(pi.*z(i-1).*Rb);
    z(i)=z(i-1)-[(1-y(i))./pi]./[Ra./exp(pi.*z(i-1).*Ra)+Rb./exp(pi.*z(i-1).*Rb)];
    calc(i)=(z(i)-z(i-1))/z(i);
    if calc(i)<d, break, end
end
%y
%z
%calc
Rs=1/z(i);
resistivity=Rs*th*10^2;
fprintf('The resistivity is %5f Ωcm ', resistivity)
```



Προσωπικά Στοιχεία

Όνοματεπώνυμο	Μαρία Γ. Τσούτσουβα
Ημερομ. γέννησης	10 Ιουνίου 1981
Υπηκοότητα	Ελληνική
Οικογεν. κατάσταση	Άγαμη
Διεύθυνση κατοικίας	Αγ. Κωνσταντίνου 6, Νέα Μάκρη, Αθήνα, 19005
Τηλέφωνο/Fax	22940-92004 ή 6977695966
e-mail	mtsoutsouva@metal.ntua.gr , mtsoutsouva@gmail.com

Ανώτατες Σπουδές

- Απρ. '06 – Ιουν. '10** Διδάκτωρ “Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας των Υλικών”, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.), Αθήνα
Διδακτορική διατριβή: “Ανάπτυξη και Ιδιότητες Επαφών σε Ηλεκτρονικές Διατάξεις-Τεχνολογία Φωτοβολταϊκών Λεπτών Υμενίων”
Επιβλέπων: Χ.Ν. Παναγόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών και Διευθυντής του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας, Ε.Μ.Π., Αθήνα
- Οκτ. '05 - Ιουν. '07** Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών”, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Ε.Μ.Π. Αθήνα
Μεταπτυχιακή εργασία: “Σύνθετες Πολυστρωματικές Επικαλύψεις”
Επιβλέπων: Χ.Ν. Παναγόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών και Διευθυντής του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας και Τεχνολογίας Υλικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα
- Σεπτ. '99 - Ιουν. '04** Διπλωματούχος Μηχανικός του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
Διπλωματική εργασία: “Μελέτη εντατικοπαραμορφωσιακής κατάστασης ρηγματωμένων στερεών σωμάτων με τη μέθοδο των ασυνεχών μετατοπίσεων”
Επιβλέπων: Γ. Εξαδάκτυλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και Διευθυντής του Εργαστηρίου Σχεδιασμός Εκμετάλλευσης Λατομείων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Υποτροφίες

Οκτ. '06 - '07 Μεταπτυχιακός Υπότροφος λόγω απόδοσης στις εξετάσεις των μαθημάτων του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών” του Ε.Μ.Π., Αθήνα

Εργασιακή Εμπειρία

Ιουλ. '03 Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.), Ηράκλειο Κρήτης (πρακτική εξάσκηση)
Ενασχόληση με τη διαδικασία προετοιμασίας και διεξαγωγής Αστρονομικών Παρατηρήσεων στο Αστεροσκοπείο του Σκίνακα.
Επιβλέπων: Ι. Παπαμαστοράκης. Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης, Διευθυντής Αστεροσκοπείου Σκίνακα, Ηράκλειο Κρήτης

Ιούν. '02 Εθνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών (Ε.Κ.Θ.Ε.), (Πρακτική εξάσκηση)
Συμμετοχή σε ερευνητική αποστολή στον Κορινθιακό Κόλπο με το Ωκεανογραφικό πλοίο «Αιγαίο» (Εφαρμογή Γεωφυσικών μεθόδων και δειγματοληψίες)
Κοκκομετρικές αναλύσεις στο εργαστήριο ιζηματολογίας.
Επιβλέπων: Δρ.Χ. Αναγνώστου, Γεωλόγος-Ιζηματολόγος, Διευθυντής Ερευνών

Διδακτική Εμπειρία

Σεπτ. '06 - Σήμερα Επικουρικό διδακτικό έργο - συμμετοχή στη διεξαγωγή των εργαστηριακών ασκήσεων και παραδόσεων των μαθημάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.:

- Τεχνολογία Επιφανειών,
- Στερεοποίηση – Χύτευση και μη Καταστροφικός Έλεγχος
- Βιομηχανικά Κράματα,
- Κονιομεταλλουργία

και του μεταπτυχιακού μαθήματος του Δ.Π.Μ.Σ. “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών” του Ε. Μ. Π. :

- Ιδιότητες Επιφανειών Διεπιφανειών

Σεπτ. '04 - Ιούν. '06 Συμμετοχή στη διεξαγωγή των εργαστηριακών ασκήσεων και παραδόσεων των προπτυχιακών μαθημάτων:

- Επιστήμη των Υλικών
- Τεχνολογίας των Υλικών
- Κεραμικά Υλικά

του 7^{ου} και 8ου εξαμήνου της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Συμμετοχή σε Ερευνητικά Προγράμματα

Ιαν. '06 - Δεκ. '08

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας και Τεχνολογίας των Υλικών, Ε.Μ.Π.

Ερευνητικό Πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 2003 Ο3ΕΔ248, με τίτλο “**Ανάπτυξη της Τεχνολογίας Φωτοβολταϊκών Βασισμένων σε Λεπτά Υμένια**” το οποίο εντάσσεται στο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα».

Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής με θέμα “Ανάπτυξη και Ιδιότητες Επαφών σε Ηλεκτρονικές Διατάξεις”

Επιστημονικός Υπεύθυνος: Χ.Ν. Παναγόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών και Διευθυντής του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας και Τεχνολογίας Υλικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα

Νοέμ. '04 - Ιούν. '06

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Ύαλου, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Επιστημονικός συνεργάτης στο Ευρωπαϊκό πρόγραμμα NMP2-CT-2004-505885 “Super high Energy Milling in the Production of Hard Alloys, Ceramics and Composite Materials (ACTIVATION)”

Ενασχόληση με την ανάπτυξη νανο-κεραμικών με βελτιωμένες ελαστικές και μηχανικές ιδιότητες καθώς και τη μοντελοποίηση τους.

Επιστημονικός Υπεύθυνος: Α. Τσετσέκου Επίκουρος Καθηγήτρια και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Κεραμικών και Τεχνολογία Ύαλου, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Απρ.-Ιούν. '03

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Γεωδαισίας και Γεωπληροφορικής, Πολυτεχνείο Κρήτης

Παρατηρητής στο πείραμα μέτρησης αποστάσεων σε γεωδαιτικούς δορυφόρους. Το πείραμα διεξήχθη στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος GAVDOS ‘Establishment of a European radar altimeter calibration and sea level monitoring site for Jason, Envisat and EURO-GLOSS’.

Επιστημονικός Υπεύθυνος: Σ. Μερτίκας Καθηγητής και Διευθυντής του Εργαστηρίου Γεωδαισίας και Γεωπληροφορικής του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Δημοσιεύσεις

Επιστημονικά Περιοδικά

- [1] M.G. Tsoutsouva, C.N. Panagopoulos and M. Kompitsas, “The effect of laser energy density on the structural, optical and electrical properties of pulsed laser deposited ZnO films” (Applied Surface Science Submitted 2010)
- [2] C.N. Panagopoulos, G. Plainakis, M.G. Tsoutsouva “Nanocrystalline Ni-W alloy coating on copper” (Surface and Coatings Technology Submitted 2010)

- [3] M.G. Tsoutsouva, C.N. Panagopoulos, D. Papadimitriou, I. Fasaki, M. Kompitsas, “ZnO Thin Films prepared by Pulsed Laser Deposition”, *Mat. Sci. Eng. B* (in press)
doi:10.1016/j.mseb.2010.03.059
- [4] C.N. Panagopoulos, M.G. Tsoutsouva, “Cathodic Electrolytic Deposition of ZnO on Mild Steel”, *Corros. Eng. Sci. Technol.* (in press) **doi:** 10.1179/147842209X12559428167409
- [5] C.N. Panagopoulos, E.P. Georgiou, M.G. Tsoutsouva, M. Krompa, “Composite Multilayered Coatings on Mild Steel”, *J. Coat. Technol. Res.* (in press) doi: 10.1007/s11998-010-9278-x
- [6] M.G. Tsoutsouva, S. Chaidouti, D. Papadimitriou, C.N. Panagopoulos, “Cathodic Deposition of ZnSe on Copper Substrates”, *J. Electrochem. Soc. Trans.* 25 (2010) 175

Πρακτικά συνεδρίων με κρίση

- [1] C.N. Panagopoulos, M.G. Tsoutsouva, D. Papadimitriou and M. Kompitsas, “Influence of laser beam focusing on the structural, optical and electrical properties of pulsed laser deposited ZnO films”, 3rd International Symposium on Transparent Conductive Materials, 17-21 October 2010, Crete, Greece
- [2] C.N. Panagopoulos, M.G. Tsoutsouva, E. Kyriakopoulou, A. Mponios, “Anticorrosive Properties of Stainless Steel” 4th Hellenic conference of metals, 4-5 November 2010, Salonika, Greece
- [3] M.G. Tsoutsouva, C.N. Panagopoulos, D. Papadimitriou, M. Kompitsas, “Thin film solar cell technology CIS/CIGS: “Growth of ZnO Thin Films by PLD and ECD ”, Proceedings, RENES 2010, p. 98, 10-12 May 2010, Athens, Greece
- [4] C.N. Panagopoulos, E. Douloufakis, M. G. Tsoutsouva, “Efflorescence on the Surface of Industrial Clays”, Proceedings, International Scientific Conference Material Science and Manufacturing Technology-MITECH 2009, p. 233, 24-27 June 2009, Prague, Czech Republic
- [5] M.G. Tsoutsouva, E. Tsioutsouloukli, A. Tsetsekou, “Stabilization of Nanoalumina Colloidal Slips”, Proceedings, 4th Hellenic Conference in Ceramics, p. 5, 8-9 December 2005, Athens, Greece

Σεμινάρια - Επιμόρφωση

- 7-9 Ιουν. '04** Participation at the International Conference Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology (AMIREG 2004), Chania, Greece
- 24-26 Ιουν. '04** Participation at the 7th National Congress on Mechanics (HSTAM 2004), Chania, Greece
- 6-7 Δεκ. '05** 3th Hellenic Conference in Metals, Patra, Greece
- 22-23 Οκτ. '09** 5th Hellenic Conference in Ceramics, Athens, Greece

Γνώσεις Ξένων Γλωσσών

- Αγγλικά First Certificate In English (grade B)
Γαλλικά D.E.L.F. 2,

Γνώσεις Πληροφορικής

Λειτουργικά Συστήματα Windows 95/98/2000/NT/XP
Γλώσσες Προγραμ. Fortran, C, Matlab

Πακέτα Microsoft Office, Origin Pro, AutoCAD, Corel Draw, MARK MENTAT

Βεβαίωση γνώσης Πληροφορικής και χειρισμού Ηλεκτρονικών Υπολογιστών αναγνωρισμένη από το Ελληνικό Δημόσιο.

Γνώσεις Χειρισμού Εξειδικευμένου Επιστημονικού Εξοπλισμού

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	Αναλυτής Z-Δυναμικού
Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD)	Κοκκομετρητής Laser
Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (AFM)	Προφیلόμετρο
Φασματοσκοπία RAMAN	Γαλβανοστάτης/Ποτενσιοστάτης
Διάταξη Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD)	Μηχανικές Δοκιμές
Ποροσίμετρο Υδραργύρου	Τριβόμετρο
Διαστολόμετρο	Ηλεκτρο-Οπτικές μετρήσεις σε φωτοβολταϊκές
Ψηφιακό ιξωδόμετρο τύπου GOUETTE	διατάξεις και άλλα

Μέλος Επαγγελματικών Ενώσεων

Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος (ΤΕΕ) – Αρ. Μητρώου 102623