

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο & Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
'Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις'

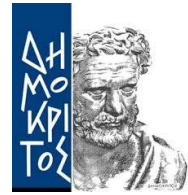
**«Διεργασίες επιμετάλλωσης χαλκού σε φωτοβολταϊκές
διατάξεις με βάση το πυρίτιο, μέσω της τεχνικής
screen-printing»**

Διπλωματική εργασία της Νταπέι Τζόρτζια

Επιβλέπων καθηγητής : Δημήτρης Δαβάζογλου

Αθήνα 2014

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο & Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
'Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις'

*«Διεργασίες επιμετάλλωσης χαλκού σε φωτοβολταϊκές διατάξεις με βάση το πυρίτιο,
μέσω της τεχνικής screen-printing»*

Διπλωματική εργασία της Νταπέι Τζόρτζια

Επιβλέπων καθηγητής : Δημήτρης Δαβάζογλου

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 19^η Δεκεμβρίου 2014.

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....

.....

.....

Αθήνα 2014

Ευχαριστίες

Αναμφισβήτητα δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, χωρίς την πολύτιμη συμβολή ορισμένων ανθρώπων, τους οποίους και θα ήθελα να ευχαριστήσω. Πρωτίστως θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα της όλης εργασίας, τον κ. Δημήτρη Δαβάζογλου, για την αμέριστη υποστήριξη, την καίρια καθοδήγηση και το φιλικό περιβάλλον, που μου προσέφερε από την πρώτη στιγμή της συνεργασίας μας. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ και στον μεταδιδακτορικό ερευνητή του ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ‘Δημόκριτος’, κ. Γ. Παπαδημητρόπουλο, για την αμέριστη επιστημονική και ηθική υποστήριξη. Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τους τεχνικούς υπαλλήλους του καθαρού χώρου του ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, καθώς και τον κ. Θ. Σπηλιώτη για την ευγενική τους βοήθεια κατά την υλοποίηση των δειγμάτων. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ανθρώπους από το ινστιτούτο, ερευνητικό ή και μη προσωπικό, στους οποίους οφείλεται αυτή η γλυκιά αίσθηση που μου άφησε η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, κ. Βασιλοπούλου, κ. Κωστή, Αναστασία, Έφη, Ειρήνη, Μαρίνο, Αντρέα, σας ευχαριστώ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	v
Abstract.....	vi

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Βασικές αρχές Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Η ηλιακή ενέργεια.....	2
1.3 Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις (Φ.Δ.).....	2
1.3.1 Τύποι φωτοβολταϊκών διατάξεων.....	3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Επιμετάλλωση φωτοβολταϊκών διατάξεων

2.1 Επαφές μέσω φωτολιθογραφίας.....	9
2.2 Τεχνική θαμμένων επαφών.....	9
2.3 Τεχνική screen-printing.....	10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ενδιάμεσα στρώματα στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού

3.1 Οι προδιαγραφές ενός φράγματος διάχυσης.....	13
3.2 Φράγματα διάχυσης ανάμεσα στο πυρίτιο και στον χαλκό.....	14
3.2.1 Φράγματα βολφραμίου (W-barrier).....	15
3.2.2 Φράγματα νιτριδίου του τιτανίου (TiN-barrier).....	15
3.3 Αυτο-οργανωμένα ατομικά στρώματα (Self Assembled Monolayers - SAMS).....	15
3.3.1 Αυτο-οργανωμένα στρώματα με βάση το MPTMS.....	17
3.3.2 Αυτο-οργανωμένα στρώματα με βάση το MDPA.....	18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων

4.1 Χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapor Deposition – CVD).....	19
4.2 Ιοντοβολή (Sputtering).....	22
4.3 Ανάπτυξη μονοστρωμάτων από διάλυμα	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μέθοδοι χαρακτηρισμού επαφών μετάλλου-ημιαγωγού και φωτοβολταϊκών διατάξεων

5.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός.....	23
5.1.1 Θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού.....	23
5.1.2 Μετρήσεις χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης (καμπύλες I-V).....	26
5.2 Μορφολογικός και ποιοτικός χαρακτηρισμός.....	27
5.2.1 Οπτικό μικροσκόπιο.....	27
5.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM).....	27
5.2.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Forced Microscopy-AFM).....	28
5.2.4 Scotch tape test.....	29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Τα προς μελέτη δείγματα

6.1 Οι πρώτες ύλες.....	31
6.1.1 Υποστρώματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου.....	31
6.1.2 Υποστρώματα κρυσταλλικού πυριτίου.....	32
6.1.3 Εναποτιθέμενα λεπτά υμένια.....	32
6.2 Κωδικοποίηση ονομάτων.....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Δοκιμές για επιμετάλλωση με screen-printing

7.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	35
7.2 Ανάλυση και σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	41
7.2.1 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με επαφή από ασήμι.....	42
7.2.2 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με επαφή από χαλκό.....	42
7.3 Μικροσκοπική και στοιχειομετρική ανάλυση ενδεικτικών δειγμάτων.....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Επαφές μετάλλου σε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο

8.1 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με SAM από MPTMS και χαλκό.....	51
8.1.1 Διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων pSi/MPTMS/Cu.....	51
8.1.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις επαφών pSi/MPTMS/Cu.....	52

8.1.3 Υπολογισμός φράγματος δυναμικού Φ_b των επαφών pSi/MPTMS/Cu.....	54
8.1.4 Μορφολογικός και ποιοτικός χαρακτηρισμός των επαφών pSi/MPTMS/Cu.....	56
8.2 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με ασήμι.....	59
8.2.1 Διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων pSi/Ag.....	59
8.2.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις επαφών pSi/Ag.....	59
8.2.3 Υπολογισμός φράγματος δυναμικού Φ_b των επαφών pSi/Ag.....	61
8.2.4 Ποιοτικός χαρακτηρισμός των επαφών pSi/Ag.....	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Εφαρμογές επαφών χαλκού σε φωτοβολταϊκές διατάξεις

9.1 Διεργασίες παρασκευής των ηλιακών κελιών.....	65
9.2 Διασύνδεση ηλιακών κελιών και τοποθέτηση στην τελική διάταξη.....	67
9.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός επαφών cSi/W/Cu των ηλιακών κελιών.....	69

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

Μελέτη ανάπτυξης SAMs από MDPA για επιμετάλλωση αλουμινίου

10.1 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με αλουμίνιο και SAMs από MDPA.....	71
10.2 Διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων pSi/Al/MDPA.....	72
10.3 Μικροσκοπική και μορφολογική ανάλυση των δειγμάτων.....	72
10.3.1 Εικόνες από AFM.....	73
10.3.2 Εικόνες από το SEM.....	75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη

11.1 Συνοπτική παρουσίαση συμπερασμάτων.....	77
11.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη.....	78

Βιβλιογραφία.....	81
--------------------------	-----------

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν οι δυνατότητες επιμετάλλωσης χαλκού σε φωτοβολταϊκές διατάξεις με βάση το πυρίτιο, μέσω της τεχνικής screen-printing. Προς αυτή την κατεύθυνση εκτελέστηκαν δοκιμές σε υποστρώματα πολυκρυσταλλικού και μονοκρυσταλλικού πυριτίου, με ενδιάμεσα στρώματα βολφραμίου, νιτριδίου του τιτανίου και αυτοοργανωμένων ατομικών στρωμάτων από οργανικές ενώσεις. Οι συνθήκες επεξεργασίας των μεταλλικών παστών προσδιορίστηκαν ύστερα από αρκετές δοκιμές και η ποιότητα των μεταλλικών επαφών ελέγχθηκε. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των επαφών μετάλλου-ημιαγωγού πραγματοποιήθηκε μέσω των χαρακτηριστικών καμπύλων ρεύματος-τάσης, ενώ ο ποιοτικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός τους, πραγματοποιήθηκε μέσω εικόνων SEM, AFM, οπτικού μικροσκοπίου και κατάλληλων δοκιμασιών μηχανικής αντοχής. Κατέστη δυνατή η δημιουργία μίας ολοκληρωμένης διάταξης ηλιακών κελιών σε σύνδεση εν σειρά, από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο και επαφές χαλκού. Τέλος, έγινε ανάπτυξη αυτοοργανωμένου ατομικού στρώματος της οργανοφωσφορικής ένωσης MDPA στην επιφάνεια αλουμινίου, ώστε να λειτουργήσει ως συνδετικό στρώμα ανάμεσα στο αλουμίνιο και το χαλκό.

Abstract

In this present work we studied the possibilities of copper metallization for photovoltaic devices based on silicon, through screen-printing technique. In this respect, tests were performed on multy-crystalline and crystalline silicon substrates, with intermediate layers of tungsten, titanium nitride and self assembled monolayers of organic compounds. The processing conditions of metal pastes were determined after several tests and the quality of metal contacts was tested. The electrical characterization of metal-semiconductor contacts made via the current-voltage characteristics , while the quality and morphological characterization, performed through images from SEM, AFM, optical microscope and suitable mechanical strength tests. It was possible to create an integrated array of solar cells in series connection, from crystalline silicon and copper contacts. Finally, a self assembled monolayer from the organophosphate compound MDPA, developed onto the aluminum surface to act as a bonding layer between the aluminum and copper.

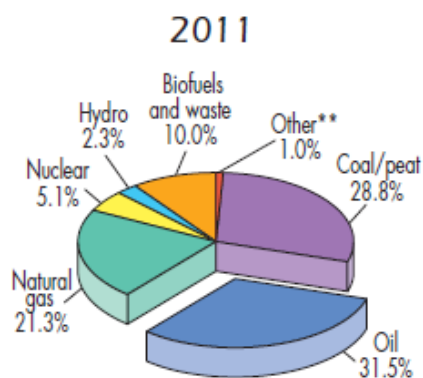
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Βασικές αρχές Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

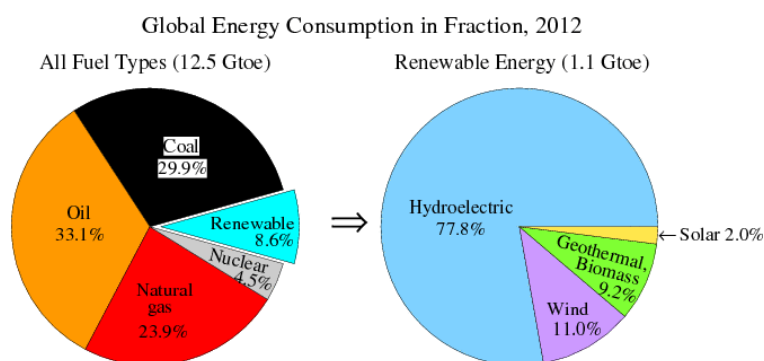
Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια σύντομη αναφορά στην ηλιακή ενέργεια, το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, καθώς και στις ανάγκες που οδήγησαν στην ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών κελιών. Εν συντομία, θα παρουσιαστεί η βασική δομή ενός φωτοβολταϊκού κελιού και τέλος θα γίνει μια αναφορά στις σύγχρονες τάσεις και καινοτομίες στην έρευνα για την ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

1.1 Εισαγωγή

Οι απαιτήσεις για ενέργεια στην σύγχρονη κοινωνία αυξάνονται συνεχώς με ραγδαίο ρυθμό. Ως εκ τούτου, η πρόσβαση σε οικονομικά προσιτές μορφές ενέργειας είναι ζωτικής σημασίας για την διατήρηση του βιοτικού μας επιπέδου. Στις μέρες μας, η βασική πηγή ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα (~80%) (Εικόνα 1.1). Η πυρηνική ενέργεια, η οποία προσφέρει περίπου το 5% της παγκόσμιας ενέργειας, έχει εμφανίσει αρκετά προβλήματα, με βασικότερα τις επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία καθώς και το αυξημένο κόστος παραγωγής.



Εικόνα 1.1: Παγκόσμια διάθεση πρωτογενούς ενέργειας [iea, 2013].



Εικόνα 1.2: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας [eia].

Ο παγκόσμιος πληθυσμός αναμένεται να διπλασιαστεί μέχρι το τέλος του 21^{ου} αιώνα, και αυτό έρχεται σε σύγκρουση με την ταχεία εξάντληση των ορυκτών καυσίμων. Κατά συνέπεια, η αναζήτηση εμπορικά διαθέσιμης ενέργειας, σε επάρκεια αλλά και περιβαλλοντικά καθαρή, αποτελεί άμεση ανάγκη. Η ηλιακή ενέργεια δύναται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην διασφάλιση επαρκών προμηθειών ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο για το 21^ο αιώνα, προσφέροντας και το πλεονέκτημα των περιορισμένων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Σήμερα, η φωτοβολταϊκή ενέργεια αντιστοιχεί σε λιγότερο από το 1% της παραγόμενης ενέργειας (Εικόνα 1.2) και περισσότερα από 98% των παραγόμενων ηλιακών κελιών βασίζονται στο πυρίτιο υπό την μορφή μονοκρυσταλλικού, πολυκρυσταλλικού ή και άμορφου πυριτίου [Hilali M., 2005]. Το κρυσταλλικό πυρίτιο αποτελεί την κινητήρια δύναμη της βιομηχανίας των φωτοβολταϊκών από το 1954 και είναι το δεύτερο σε αφθονία στοιχείο στον φλοιό της Γης. Οι βασικοί παράγοντες που οδήγησαν στην επιτυχημένη πορεία του πυριτίου είναι η δυνατότητα για επεξεργασία και μορφοποίηση που προσφέρει, καθώς και η αξιοπιστία και οι εξαιρετικές επιδόσεις που εμφανίζει. Αν και το κόστος των φωτοβολταϊκών κελιών, τα τελευταία χρόνια, έχει μειωθεί κατά έναν συντελεστή 10, αποτελεί σημαντική ανάγκη η περαιτέρω μείωση ώστε να είναι ανταγωνιστικά ως προς τις παραδοσιακές πηγές ενέργειας.

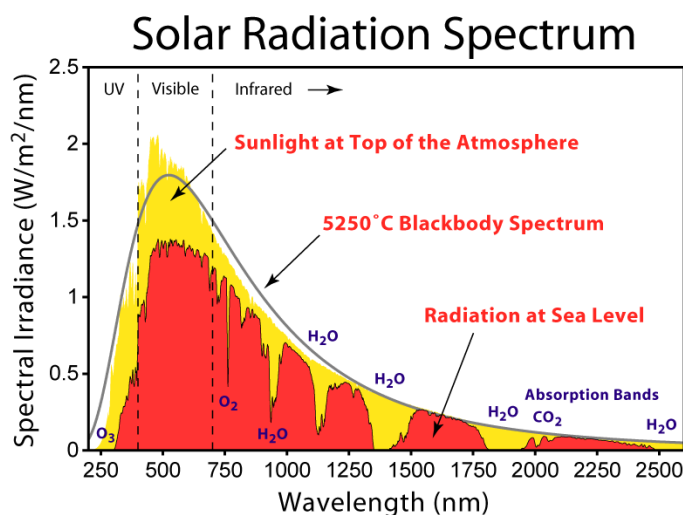
Στη βιομηχανική κλίμακα οι φωτοβολταϊκές διατάξεις, ως επί το πλείστον, φέρουν επαφές που έχουν δημιουργηθεί με την τεχνική screen-printing αντί για επαφές με φωτολιθογραφία, ώστε να

κρατηθεί χαμηλό το κόστος παραγωγής. Ωστόσο, οι επαφές μέσω screen-printing συντελούν στην εμφάνιση σημαντικών απωλειών στη λειτουργία των κελιών και επίσης προκαλούν μεγάλη διασπορά στις αποδόσεις των εμπορικά διαθέσιμων διατάξεων.

Στην κατεύθυνση αυτή κινείται το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Έχει σκοπό να παρέχει πληροφορία σχετικά με την τεχνική δημιουργίας επαφών screen-printing, να βοηθήσει στην κατανόηση των μηχανισμών απωλειών που σχετίζονται με τις “τυπωμένες” επαφές, να συμβάλει στην βελτίωση της τεχνικής screen-printing και πιο συγκεκριμένα να προτείνει συνθήκες και τρόπους για την αποτελεσματικότερη επιμετάλλωση με πάστες χαλκού.

1.2 Η ηλιακή ενέργεια

Ο Ήλιος είναι ένας τεράστιος σφαιρικός θερμοπυρηνικός αντιδραστήρας με διάμετρο $1,39 \cdot 10^6$ km και απέχει κατά μέσο όρο $1,5 \cdot 10^8$ km από τη Γη. Η ενέργεια που εκπέμπεται από τον Ήλιο είναι κυρίως με την μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και το μήκος κύματος της κυμαίνεται από 30m στην περιοχή των ραδιοκυμάτων έως 10^{-10} m στην περιοχή των ακτινών-X. Καθώς τα ηλιακά φωτόνια περνούν μέσα από την ατμόσφαιρα της Γης, το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα αλλάζει λόγω της επιλεκτικής απορρόφησης ορισμένων μηκών κύματος από τα στρώματα της γήινης ατμόσφαιρας [Faidah A., 1988]. Για παράδειγμα οι ακτίνες-X και άλλες πιο μεγάλου μήκους κύματος ακτινοβολίες, απορροφώνται στα υψηλά στρώματα της ιονόσφαιρας από το άζωτο, το οξυγόνο και άλλα στοιχεία της ατμόσφαιρας, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό της υπεριώδους ακτινοβολίας απορροφάται από το όζον. Για μήκη κύματος μεγαλύτερα από 2,5 μ m, ένας συνδυασμός από οπισθοσκέδαση ακτινοβολίας και ισχυρή απορρόφηση από μόρια CO₂ και H₂O, έχει σαν αποτέλεσμα να φτάνει πολύ μικρό ποσοστό ενέργειας στο έδαφος της Γης. Έτσι, από την σκοπιά της επίγεια εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας, μόνο τα μήκη κύματος μεταξύ 0,29 και 2,5 μ m λαμβάνονται υπόψη (Εικόνα 1.3).



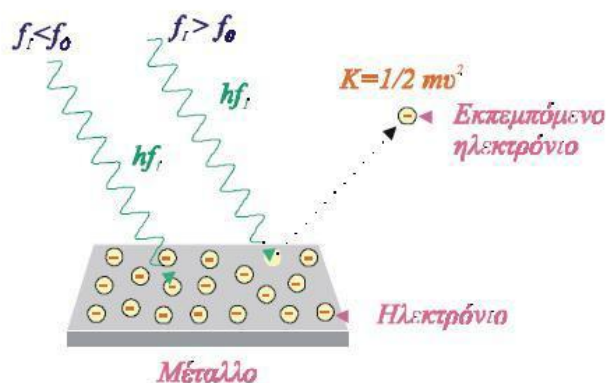
Εικόνα 1.3: Φάσμα εκπεμπόμενης ηλιακής ακτινοβολίας

1.3 Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις (Φ.Δ.)

Τα φωτοβολταϊκά κελιά είναι οι διατάξεις που εκμεταλλεύονται την ηλιακή ακτινοβολία για την παραγωγή ενέργειας. Διατάξεις τέτοιου τύπου πρωτοεμφανίστηκαν την δεκαετία του 1950 από τα εργαστήρια της Bell Telephone και της RCA Laboratories στις Ηνωμένες Πολιτείες της

Αμερικής [Faidah A., 1988]. Τα κελιά αυτά εμφάνισαν εξαιρετική παρουσία ως πηγές τροφодοσίας σε εξωγήινα συστήματα μιας και σχεδόν όλοι οι δορυφόροι είναι εφοδιασμένοι με ηλιακά κελιά. Στα μέσα του 1970, ξεκίνησαν οι προσπάθειες για χρήση ηλιακών κυττάρων για επίγειες εφαρμογές και έκτοτε, το μεγαλύτερο μέρος της αγοράς των ηλιακών κελιών προορίζεται για επίγειες εφαρμογές, παρόλο που οι διαστημικές εφαρμογές παραμένουν σε υψηλό επίπεδο. Η διαρκής προσπάθεια, τις τελευταίες δύο δεκαετίες, για την επίτευξη φωτοβολταϊκών κελιών με ολοένα και αυξανόμενη απόδοση, είχαν ως αποτέλεσμα την παραγωγή διατάξεων με βάση το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο και το GaAs με αποδόσεις άνω του 20% και 25%, αντίστοιχως. Ωστόσο, το κόστος αυτών των διατάξεων ήταν και παραμένει αρκετά υψηλό και αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη νέων τεχνικών με μειωμένο κόστος παραγωγής, όπως οι τεχνολογίες λεπτών υμενίων, παχιών φιλμ καθώς και διατάξεις από άμορφο πυρίτιο.

Η άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας στα ηλιακά κελιά, είναι αποτέλεσμα του φωτοβολταϊκού φαινομένου, το οποίο ορίζεται ως η παραγωγή ηλεκτρεγερτικής δύναμης που προκύπτει από την απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας σε ένα ανομοιογενές σύστημα. Το βασικό στοιχείο από το οποίο αποτελείται ένα ηλιακό κύτταρο είναι ένα υλικό, απορροφητικό στο ηλιακό φάσμα, στο οποίο δημιουργούνται φορείς κινητικότητας κατά την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και ένα εσωτερικό φράγμα δυναμικού καθορίζει τη συλλογή των παραγόμενων φορέων στην περιοχή την οποία παράγονται και γίνονται φορείς πλειονότητας.



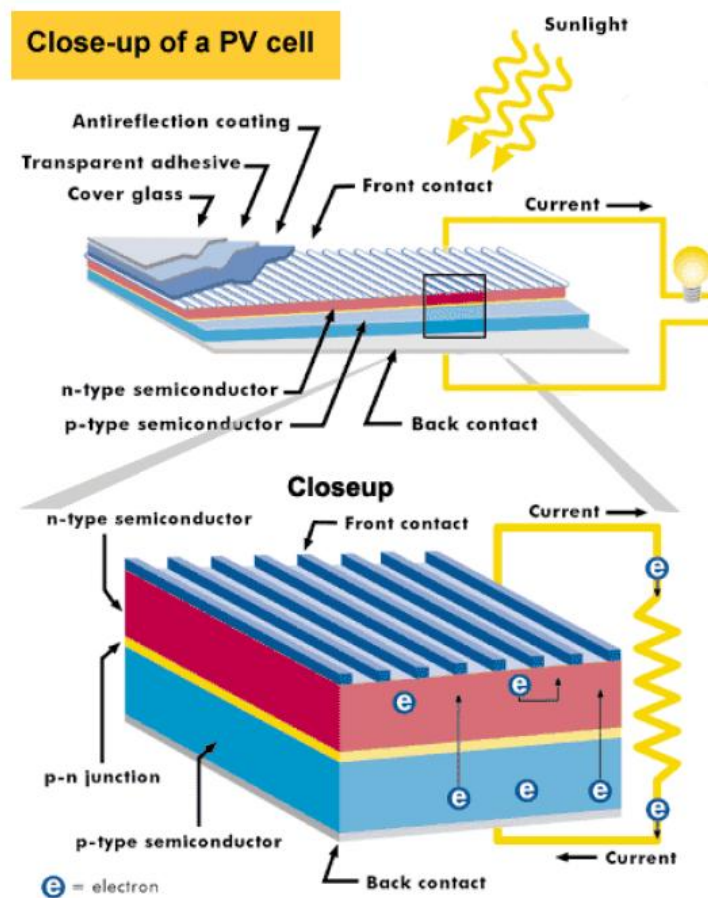
Εικόνα 1.4: Φωτοβολταϊκό φαινόμενο [Καραλέξη Ε., 2012].

Υπάρχουν τέσσερις μέθοδοι για την δημιουργία τέτοιων εσωτερικών φραγμάτων δυναμικού. Ο πρώτος αφορά προσθήκη μικρών ποσοτήτων προσμίξεων σε ένα καθαρό υλικό, έως ότου παραχθεί ένα κελί ομοεπαφής ή μια p-n επαφή (για παράδειγμα πυριτικά ηλιακά κελιά). Μια άλλη μέθοδος περιλαμβάνει δύο διαφορετικά υλικά ημιαγωγών σε επαφή, δημιουργώντας τα λεγόμενα κελιά ετεροεπαφής. Η τρίτη μέθοδος περιλαμβάνει την επαφή μεταξύ ενός ημιαγωγίου υλικού και ενός μετάλλου, όπου έχουμε την δημιουργία επαφής Schottky. Η τελευταία μέθοδος αφορά την προσθήκη ενός πολύ λεπτού στρώματος από κάποιο μονωτικό υλικό μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού, δημιουργώντας την επαφή μετάλλου-μονωτή-ημιαγωγού (MIS, metal-insulator-semiconductor) [Faidah A., 1988].

1.3.1 Τύποι φωτοβολταϊκών διατάξεων

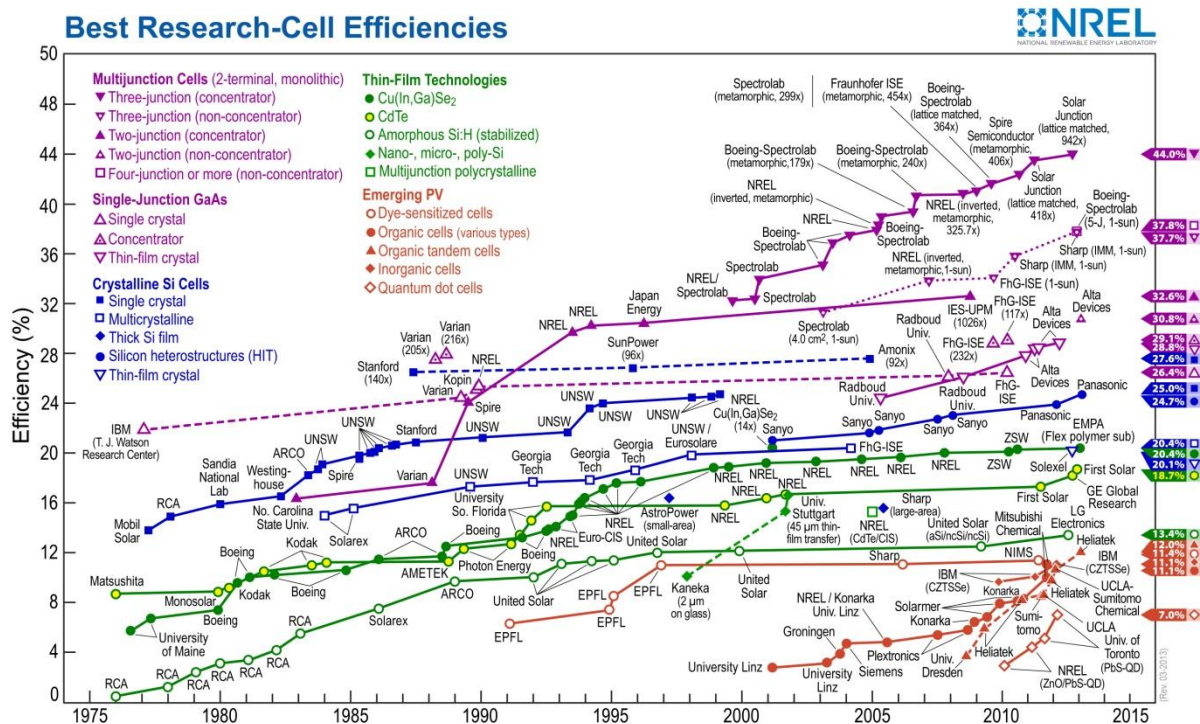
Για την καλύτερη κατανόηση των τύπων, των εμπορικά και μη, διαθέσιμων φωτοβολταϊκών διατάξεων θα ήταν χρήσιμη η παρουσίαση της βασικής δομής ενός φωτοβολταϊκού κελιού. Για παράδειγμα, σε ένα συνηθισμένο φωτοβολταϊκό κελί με βάση το πυρίτιο, τα βασικότερα στοιχεία δομής είναι δύο στρώματα ημιαγωγίου υλικού τα οποία εν γένει αποτελούνται από κρυστάλλους πυριτίου. Το κρυσταλλικό πυρίτιο αυτό καθαυτό δεν είναι πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, αλλά όταν προστίθενται σε αυτό προσμίξεις, δημιουργούνται οι προϋποθέσεις

για την ροή ρεύματος. Η δημιουργία των δύο στρωμάτων πυριτίου, γίνεται συνήθως προσθέτοντας στην πίσω μεριά του πυριτίου άτομα βορίου, το οποίο δημιουργεί δεσμούς με το πυρίτιο αναπτύσσοντας θετικά φορτία (p) και στην μπροστά μεριά του πυριτίου άτομα φώσφορου, το οποίο δημιουργεί δεσμούς με το πυρίτιο αναπτύσσοντας αρνητικά φορτία (n). Η επιφάνεια μεταξύ των ημιαγωγών τύπου p και τύπου n που δημιουργείται ονομάζεται p-n επαφή. Όταν το ηλιακό φως προσπίπτει στο ηλιακό κελί, η ενέργειά του απελευθερώνει ηλεκτρόνια και στα δύο στρώματα, τα οποία λόγω των διαφορετικών φορτίσεων των δύο στρωμάτων, προσπαθούν να μετακινηθούν από το στρώμα τύπου-p στο στρώμα τύπου-n. Η κίνηση των ηλεκτρονίων εμποδίζεται από το ηλεκτρικό πεδίο της p-n επαφής και η συλλογή τους μπορεί να γίνει μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, που ενώνει την n με την p περιοχή. Με τον τρόπο αυτό γίνεται η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε μια φωτοβολταϊκή διάταξη (Εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση δομής και λειτουργίας ενός ηλιακού κελιού [Δαμιανίδης Μ.,2011].

Τα ηλιακά κελιά έχουν συνήθως τετράγωνο σχήμα πλευράς περίπου 10 εκατοστών και η παραγόμενη ισχύς κάθε ενός κελιού είναι σχετικά μικρή. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται συνδεσμολογίες σε σειρά και παράλληλα, πλήθους φωτοβολταϊκών κελιών, δημιουργώντας τα λεγόμενα φωτοβολταϊκά πάνελ. Η απόδοση των φωτοβολταϊκών κελιών, εκφράζεται μέσω του ποσοστού της ηλιακής ενέργειας που μετατρέπεται σε ηλεκτρική και εξαρτάται από την τεχνολογία και τα υλικά που χρησιμοποιούνται [Δαμιανίδης Μ.,2011]. Σε ερευνητικό επίπεδο έχουν αναφερθεί αποδόσεις έως και 44% αν και τα εμπορικά διαθέσιμα φωτοβολταϊκά πάνελ έχουν μέγιστη απόδοση της τάξης του 17-19% (Εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6: Πίνακας καταγραφής της χρονικής εξέλιξης των αποδόσεων διαφόρων τύπων ηλιακών κελιών [NREL].

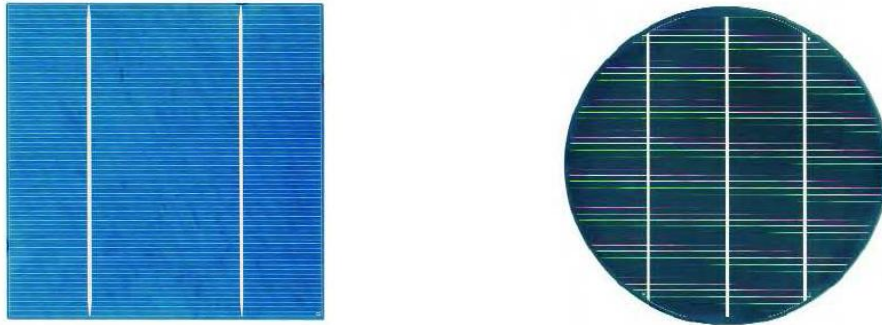
Ένας αρχικός διαχωρισμός που μπορεί να γίνει στις φωτοβολταϊκές διατάξεις είναι με βάση το υλικό που χρησιμοποιείται για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με αυτή την κατηγοριοποίηση έχουμε φωτοβολταϊκά κελιά από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, κελιά που κατασκευάζονται με την τεχνολογία λεπτών υμενίων από άμορφο πυρίτιο καθώς και από άλλες ενώσεις, όπως Κάδμιο-Τελλούριο, Χαλκό-Ινδίο/Γάλλιο-Δισεληνίουχο, κελιά από Γάλλιο-Αρσενικούχο και τέλος εργαστηριακά μελετώνται και τα κελιά με πρώτες ύλες οργανικά/πολυμερή.

Στην παρούσα εργασία, κατά κύριο λόγο, μελετήθηκαν δείγματα υποψήφια για φωτοβολταϊκές εφαρμογές με βάση το πολυκρυσταλλικό και το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο. Για το λόγο αυτό θα γίνει μια σύντομη αναφορά στα χαρακτηριστικά και τις βασικές ιδιότητες τέτοιου είδους διατάξεων.

Τα κελιά με βάση το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο είναι φθηνά στην παραγωγή αλλά λιγότερο αποδοτικά. Όπως προκύπτει ετυμολογικά, το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο είναι η μορφή εκείνη του πυριτίου, η οποία χαρακτηρίζεται από ποικιλία σε μέγεθος κρυστάλλων στο κρυσταλλικό του πλέγμα και εμφανίζει μικρής έκτασης ομοιομορφία και περιοδικότητα. Τα wafers πολυκρυσταλλικού πυριτίου κόβονται από τετραγωνισμένους ράβδους πυριτίου απαιτώντας πολύ μικρότερη ακρίβεια και μειωμένο κόστος σε σχέση με τα wafers μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Η απόδοσή τους κυμαίνεται από 13 έως 16% και είναι εύκολα διαχωρίσιμα λόγω του χρώματός τους, συνήθως είναι μπλε όταν έχουν αντανάκλαστική επίστρωση ή γκρι-ασμή χωρίς αντανάκλαστική επίστρωση.

Αντίστοιχα, τα κελιά με βάση το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο εμφανίζουν υψηλότερο κόστος παραγωγής αλλά χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις της τάξης του 15 έως 18%. Τα wafer μονοκρυσταλλικού πυριτίου κόβονται από κυλίνδρους πυριτίου, οι οποίοι παράγονται μέσω της διεργασίας ανάπτυξης μονοκρυσταλλικού πυριτίου γνωστή ως διαδικασία “Czochralski”.

Παρόλο τις υψηλές αποδόσεις των φωτοβολταϊκών διατάξεων με βάση το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, δεν χρησιμοποιούνται συχνά στην κατασκευή φωτοβολταϊκών πάνελ λόγω του αυξημένου κόστους παραγωγής και της αδυναμίας αποδοτικής εκμετάλλευσης των επιφανειών των διατάξεων όταν τοποθετούνται το ένα δίπλα στο άλλο, λόγω του κυκλικού σχήματος των wafers. Το χρώμα τους είναι βαθύ μπλε όταν φέρουν αντανάκλαστική επιφάνεια ή σκούρο γκρι όταν δεν έχουν αντανάκλαστική επιφάνεια.

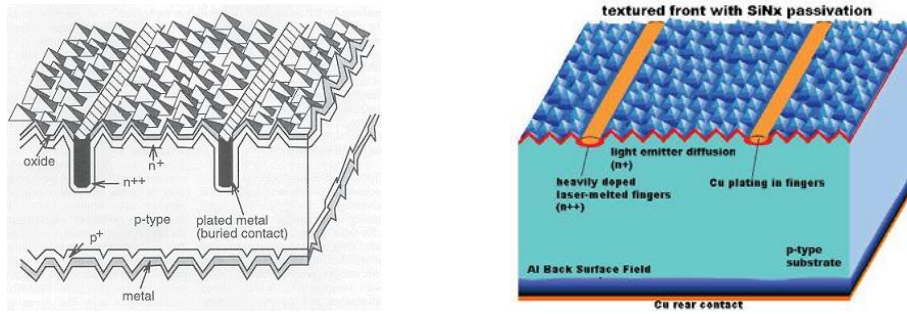


Εικόνα 1.7: Εικόνα ηλιακών κελιών από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (αριστερά) και από κρυσταλλικό πυρίτιο (δεξιά) [Δαμιανίδης Μ.,2011].

Μία άλλη κατηγοριοποίηση των φωτοβολταϊκών διατάξεων μπορεί να γίνει με βάση την τεχνική παρασκευής των μεταλλικών επαφών. Σύμφωνα με αυτή τους την ιδιότητα τα φωτοβολταϊκά κελιά χωρίζονται σε κελιά με θαμμένες επαφές (buried contact solar cell-BCSC), σε κελιά που έχουν υποστεί διαμόρφωση εκπομπού με laser και οι επαφές δημιουργούνται σε ειδικά διαμορφωμένα αυλάκια (laser doped selective emitter-LDSE), καθώς και σε κελιά όπου οι επαφές δημιουργούνται με την εμπορικά φιλική μέθοδο του screen-printing (screen sprinted solar cell-SPSC).

Εν συντομία, η τεχνική των θαμμένων επαφών αρχικά προτάθηκε ως χαμηλού κόστους διεργασία επιμετάλλωσης ηλιακών κελιών, η οποία συνδυάζει την παθητικοποίηση του εκπομπού. Το κύριο χαρακτηριστικό της τεχνολογίας αυτής είναι η εμφύτευση των στενών επαφών στην μπροστά μεριά του κελιού, οι οποίες είναι θαμμένες κάτω από την επιφάνεια (20 με 50 μm βάθος), μειώνοντας με τον τρόπο αυτό σε μεγάλο βαθμό, τις απώλειες λόγω σκίασης της επιφάνειας του εκπομπού. Η μείωση των απωλειών από την σκίαση του εκπομπού επιτρέπει την μείωση της απόστασης μεταξύ των γραμμών ώστε η συλλογή των φορέων να είναι πιο εύκολη. Στη βιομηχανία έχουν σημειωθεί αποδόσεις έως και 20.5% σε τέτοιου είδους κελιά [Mai L., 2010].

Αντίστοιχα, η τεχνική διαμόρφωσης εκπομπού και η δημιουργία επαφών σε αυλάκια μέσω laser, αποτελεί μία τεχνική παρόμοια με εκείνη των θαμμένων επαφών, εμφανίζοντας μικρές απώλειες λόγω σκίασης του εκπομπού, με την διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή οι επαφές είναι πιο ρηχές (1-2 μm βάθος) και εμφυτεύονται με χρήση laser. Η μέθοδος με το laser έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούνται διεργασίες με υψηλές θερμοκρασίες και λιθογραφίες. Η δέσμη του laser σαρώνει τις προς επιμετάλλωση περιοχές και λιώνει τοπικά την επιφάνεια του πυριτίου δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες για την πρόσφυση των μεταλλικών επαφών. Πειραματικά αναφέρονται αποδόσεις της τάξης του 17.5% για τέτοιου είδους κελιά [Mai L., 2010].



Εικόνα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση δομής θαμμένων επαφών αριστερά και δομής με διαμόρφωση εκπομπού δεξιά [Mai L., 2010].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επικεντρώνασθε στα ηλιακά κελιά, όπου η επιμετάλλωση γίνεται μέσω της άμεσης αποτύπωσης των επαφών με την τεχνική screen-printing (screen-printed solar cell-SPSC). Για τον λόγο αυτό σε επόμενο κεφάλαιο θα γίνει εκτενής αναφορά στα στάδια και τις δυνατότητες της τεχνικής αυτής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Επιμετάλλωση φωτοβολταϊκών διατάξεων

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μία παρουσίαση των κύριων τεχνικών επιμετάλλωσης φωτοβολταϊκών διατάξεων και κυρίως της τεχνικής screen-printing. Η επιμετάλλωση ενός ηλιακού κελιού σχετίζεται άμεσα με την απόδοσή του και παράλληλα μπορεί να επηρεάσει ουσιαστικά το κόστος παραγωγής του. Στα πλαίσια μιας εμπορικά συμφέρουσας λύσης, η τεχνική screen-printing διαδραματίζει πρωταγωνιστικό ρόλο και η αναζήτηση μετάλλων συμβατών με την τεχνική, όπως ο χαλκός, κεντρίζει το ενδιαφέρον των επιστημόνων.

2.1 Επαφές μέσω φωτολιθογραφίας

Η παραγωγή ηλιακών κελιών με επαφές μέσω φωτολιθογραφίας αποτελεί την πιο αποδοτική τεχνική, δίνοντας την δυνατότητα για την ακριβή πρόβλεψη της τελικής συμπεριφοράς του κελιού. Στην τεχνική αυτή, η αντίσταση επαφής μετάλλου-πυριτίου είναι γενικά αρκετά χαμηλή (της τάξης του $10^{-5} \Omega/\text{cm}^2$), με αρκετά στενές γραμμές επιμετάλλωσης (~8μm) και χωρίς φαινόμενα σκίασης από τις επαφές. Επίσης, τέτοιου είδους κελιά εμφανίζουν τους υψηλότερους παράγοντες πλήρωσης (fill factor-FF), καθώς και την βέλτιστη επίδοση. Ωστόσο, το μειονέκτημα της τεχνικής έγκειται στην χρονοβόρα και υψηλού κόστους διεργασία της φωτοευαίσθητης αποτύπωσης μέσω μάσκας και επιμετάλλωσης από εξάχνωση. Τα μειονεκτήματα αυτά της τεχνικής οδήγησαν στην περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη άλλων απλούστερων τεχνικών επιμετάλλωσης ηλιακών κελιών. Επίσης, συχνά αναφέρονται κελιά στα οποία έχει συνδυαστεί η ανάπτυξη του μπροστινού πλέγματος επαφών μέσω φωτολιθογραφίας και αποτύπωση των πίσω επαφών μέσω της τεχνικής screen-printing, τα οποία εμφανίζουν υψηλές αποδόσεις [Mai L., 2010].

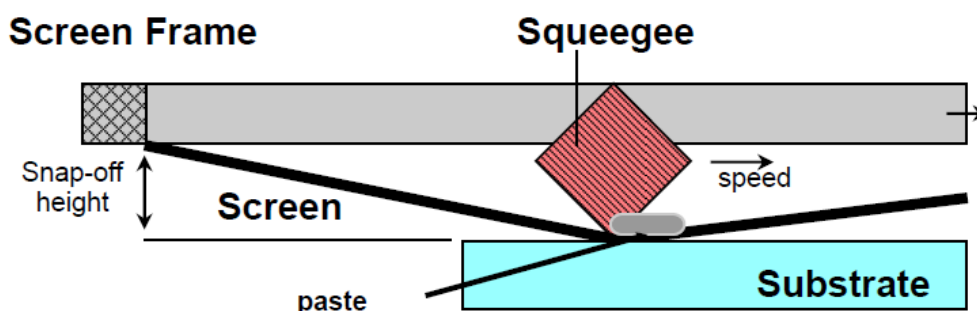
2.2 Τεχνική θαμμένων επαφών

Η τεχνική των θαμμένων επαφών (buried contact-BC) αναπτύχθηκε από το University of New South Wales, στην προσπάθεια να ξεπεραστούν περιορισμοί της τεχνικής επιμετάλλωσης screen-printing, όπως η αδυναμία ανάπτυξης λεπτών γραμμών, η επίτευξη μεγαλύτερων λόγων κάλυψης (aspect ratio), η ανάγκη για καλή μεταλλική αγωγιμότητα και χαμηλή αντίσταση επαφής. Τα αυλάκια που δημιουργούνται για την επιμετάλλωση, δημιουργούνται είτε μηχανικά είτε με χρήση laser. Η δημιουργία της επαφής επιτυγχάνεται μέσω ηλεκτρολυτικής Ni/Cu επιμετάλλωσης και θερμικής θωράκισης. Το πλεονέκτημα της τεχνικής των θαμμένων επαφών είναι ότι οι αγωγίμες επαφές δημιουργούνται σε ειδικά διαμορφωμένα βαθιά αυλάκια, μειώνοντας έτσι τις απώλειες λόγω αντιστάσεων και επανασύνδεσης κοντά στις επαφές. Κελιά τέτοιου τύπου εμφανίζουν υψηλούς παράγοντες πλήρωσης (fill factor-FF), μεγαλύτερη τάση ανοικτού κυκλώματος (open-circuit voltage) και υψηλά ρεύματα. Επίσης, η τεχνική αυτή επιτρέπει την επαφή μεταξύ ελαφρώς ντοπαρισμένων εκπομπών, μειώνοντας έτσι την επιφανειακή επανασύνδεση των φορέων και ενισχύοντας την λεγόμενη “απόκριση στο μπλε” του κελιού. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται ηλιακά κελιά με θαμμένες επαφές, τα οποία έχουν υποστεί διαμόρφωση μέσω laser, επιφανειακή τροποποίηση, ελαφρύ ντοπάρισμα εκπομπού και παθητικοποίηση οξειδίου, τα οποία εμφανίζουν αποδόσεις 19.8% σε επιφάνεια 12 cm^2 [Mai L., 2010].

2.3 Τεχνική screen-printing

Η τεχνική screen-printing είναι επίσης γνωστή και ως ‘thick film’ ή ‘screen and fire’ διεργασία, η οποία γεννήθηκε στον χώρο των γραφιστικών τεχνών. Η τεχνική αυτή βρήκε πολλές εφαρμογές κυρίως λόγω των πλεονεκτημάτων της, όπως η χαμηλού κόστους εκτέλεση, η αξιοπιστία και ο αυτοματισμός. Υιοθετήθηκε από την βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής για την παραγωγή resistors, capacitors, conductors και άλλων κυκλωτικών στοιχείων, πάνω σε οποιοδήποτε υπόστρωμα. Ωστόσο, βρήκε και πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία των φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των εμπρός πλεγμάτων επιμετάλλωσης, της πίσω μεταλλικής επαφής, του back surface field (BSF) και των αντιανακλαστικών επιφανειών. Πλέον, η τεχνική screen-printing είναι η πιο αποδοτικά αποδεκτή μέθοδος επιμετάλλωσης φωτοβολταϊκών διατάξεων σε βιομηχανικό επίπεδο.

Η τεχνική αποτύπωσης επαφών μέσω διαπερατού πλαισίου, όπως θα μπορούσε να αποδοθεί ο όρος ‘screen-printing’ στα ελληνικά, αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Σε σύγκριση με τις τεχνικές επιμετάλλωσης που αναφέρθηκαν παραπάνω, η τεχνική screen-printing πλεονεκτεί κυρίως ως προς την ταχύτητα, την συμβατότητα με τη βιομηχανική παραγωγή και ασφαλώς το μειωμένο κόστος της διεργασίας. Ο βιομηχανικός εξοπλισμός της τεχνικής είναι απλός, πλήρως αυτοματοποιημένος, οικονομικός και μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί σε μια γραμμή παραγωγής, εμφανίζοντας αποδόσεις που αγγίζουν τις 1.000 αποτυπώσεις δισκιδίων την ώρα. Παράλληλα, τα παραγόμενα χημικά απόβλητα έχουν ελαφριές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και είναι δυνατή η ελεγχόμενη διαχείριση τους στις εκάστοτε εγκαταστάσεις παραγωγής [Hilali M., 2005]. Αναμφισβήτητα η τεχνική αυτή είναι μια οικονομικά συμφέρουσα επιλογή για την μαζική παραγωγή ηλιακών κελιών, η οποία προσφέρει υψηλής ποιότητας επαφές και δύναται να πετύχει παράγοντες πλήρωσης μεγαλύτερους από 0.77, στα παραγόμενα κελιά. Στην εικόνα 2.1 απεικονίζεται σχηματικά η διάταξη που χρησιμοποιείται στην τεχνική screen-printing, επισημαίνοντας τα βασικά μέρη της διάταξης.



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής screen-printing.

Η τεχνική screen-printing ουσιαστικά αφορά την μεταφορά μιας πάστας από το επιθυμητό υλικό πάνω σε ένα συγκεκριμένο υπόστρωμα, μέσω ενός διαπερατού πλέγματος, και την θερμική επεξεργασία της πάστας ώστε να αποκτήσει ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά. Γενικά, υπάρχουν αρκετές συνθήκες και ρυθμιστικοί παράγοντες που σχετίζονται με την εφαρμογή της τεχνικής στην παραγωγή ηλιακών κελιών, οι οποίες είναι επιθυμητό να μπορούν να ελέγχονται και να ρυθμίζονται ώστε να είναι δυνατή η αυτοματοποίηση της παραγωγής. Οι συνθήκες αυτές αφορούν τις παραμέτρους της διάταξης αποτύπωσης, τα χαρακτηριστικά του διαπερατού πλαισίου, του υποστρώματος, της πάστας του υλικού αποτύπωσης καθώς και τις συνθήκες της θερμικής επεξεργασίας μετά την αποτύπωση.

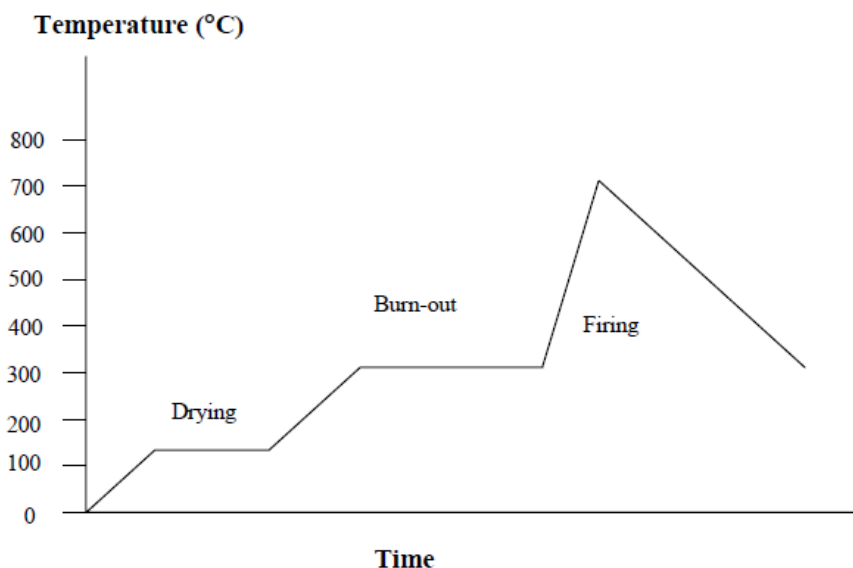
Ουσιαστικά, κατά την διάρκεια της αποτύπωσης, η πάστα του υλικού αποτύπωσης απλώνεται πάνω στο πλαίσιο, με τη χρήση μιας επίπεδης σπάτουλας (squeegee). Η κίνηση αυτή προκαλεί μείωση στο ιξώδες της πάστας και έτσι επιτυγχάνεται η αποτύπωσή της, μέσω του πατερναρισμένου διαπερατού πλέγματος, πάνω στο υπόστρωμα. Καθώς η σπάτουλα απομακρύνεται από το πλέγμα, αυτό αποκολλάται από το υπόστρωμα και το ιξώδες της πάστας επανέρχεται στο αρχικό του. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση του πλέγματος από το υπόστρωμα είναι το είδος της πάστας και το ιξώδες της, το πάτερν της αποτύπωσης, το τέντωμα του πλέγματος στο πλαίσιο, η ταχύτητα κίνησης της σπάτουλας και η απόσταση του πλέγματος από το υπόστρωμα [Mette A.,2007].

Το βασικότερο μειονέκτημα της τεχνικής screen-printing είναι το αυξημένο κόστος των μεταλλικών παστών που χρησιμοποιούνται, αφού εμπεριέχουν μικρο-σωματίδια, κυρίως από ασήμι, υψηλής καθαρότητας ειδικά σχεδιασμένα για διεργασίες σε ηλιακά κελιά. Ωστόσο, η τεχνική screen-printing, αποτελεί την πιο ευρέως διαδεδομένη τεχνική επιμετάλλωσης στα πυριτικά ηλιακά κελιά, κυρίως λόγω των εξής πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν:

- Χαμηλές αντιστάσεις επαφής μετάλλου-πυριτίου
- Χαμηλές αντιστάσεις κατά μήκος των μεταλλικών γραμμών
- Αμελητέα επίδραση των επαφών στο υπόστρωμα πυριτίου
- Σαφήνεια των σχηματιζόμενων γραμμών
- Αυξημένη ικανότητα συγκόλλησης των επαφών
- Καλή πρόσφυση των επαφών
- Χαμηλό κόστος

Επίσης, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που χρειάζεται να αναφερθεί σχετικά με την τεχνική screen-printing, είναι η θερμική διεργασία που πραγματοποιείται ώστε να επιτευχθεί η στοιχειομετρική τροποποίηση και η σταθεροποίηση των μεταλλικών παστών. Ύστερα από την αποτύπωση του επιθυμητού πάτερν στο υπόστρωμα, η μεταλλική πάστα υπόκειται στις θερμικές διεργασίες του στεγνώματος και του ψησίματος, ή όπως χρησιμοποιείται και στην διεθνή βιβλιογραφία, στις διεργασίες του drying και του firing. Και οι δύο διεργασίες εκτελούνται εντός ειδικά διαμορφωμένων φούρνων με θερμαινόμενες λάμπες. Ανάμεσα στο drying και το firing, παρεμβάλλεται χρονικά μια ακόμα διεργασία, η οποία αναφέρεται ως burn out και αφορά την θερμοκρασιακή σταθεροποίηση πριν την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας για το firing. Παρατηρώντας την χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας για τις θερμικές διεργασίες, μπορούμε να επισημάνουμε τις βασικές μεταβολές που πραγματοποιούνται στην σύσταση και τη μορφολογία της μεταλλικής πάστας. Αρχικά, κατά την διεργασία του drying, η αύξηση της θερμοκρασίας είναι σχετικά μικρή. Στη φάση αυτή πραγματοποιείται κυρίως, η εξάτμιση όλων των διαλυτών που εμπεριέχονται στην σύνθεση της πάστας, οι οποίοι προκαλούν φυσαλίδες και σπασίματα στις επαφές σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, μεσολαβεί η διεργασία του burn out, όπου η θερμοκρασία αυξάνεται λίγο ακόμα και συντελείται η απομάκρυνση των οργανικών συνδετικών συστατικών της πάστας. Τέλος, η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα κατά την διαδικασία του firing, όπου γίνεται η θωράκιση της μεταλλικής πάστας και πλέον το επιθυμητό πάτερν προσκολλάται στο υπόστρωμα. Είναι επιθυμητή η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας κατά το firing, γιατί στο στάδιο αυτό γίνεται η τήξη των υαλωδών στοιχείων της πάστας και η συγχώνευση και συσσωμάτωση των μεταλλικών σωματιδίων που εμπεριέχονται σε αυτή, καθώς η ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας δεν επιτρέπει τη διάχυση των προσμίξεων της πάστας στο υπόστρωμα και η θωράκιση του μετάλλου είναι πιο αποδοτική. Ένα συχνό πρόβλημα που εμφανίζεται κατά την θερμική επεξεργασία της μεταλλικής πάστας, είναι η εμφάνιση ρωγμών, κυρίως κατά την απότομη εισαγωγή του υποστρώματος στον φούρνο για το drying, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό επιφανειακού σκληρού στρώματος στην πάστα, το οποίο δεν επιτρέπει την εξάτμιση των διαλυτών.

Για παράδειγμα, στην εικόνα 2.2 φαίνεται ένα διάγραμμα της θερμοκρασίας σε κάθε διεργασία συναρτήσει του χρόνου, το οποίο αφορά επαφές από πάστα ασημιού πάνω σε πυρίτιο. Στο διάγραμμα αυτό είναι φανερή η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται το drying, η μικρή αύξηση της θερμοκρασίας κατά το burn out και τέλος, η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας κατά το firing.



Εικόνα 2.2: Διάγραμμα της χρονικής εξέλιξης της θερμοκρασίας κατά την θερμική επεξεργασία των μεταλλικών παστών.

Οι διεργασίες που περιγράφηκαν παραπάνω είναι εξαιρετικά σημαντικές όσο αναφορά την επιμετάλλωση φωτοβολταϊκών κελιών μέσω της τεχνικής screen-printing. Η δημιουργία κατάλληλων επαφών σε ένα κελί, μπορεί να επηρεάσει την σειριακή αντίσταση, την αντίσταση παράλληλης σύνδεσης, καθώς και το ρεύμα διαρροής, το οποίο με την σειρά του μπορεί να υποβαθμίσει τον παράγοντα πλήρωσης (fill factor) του ηλιακού κελιού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ενδιάμεσα στρώματα στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού

Στην προσπάθεια δημιουργίας σταθερών αλλά και αποδοτικών επαφών μετάλλου-ημιαγωγού, συχνά χρησιμοποιούνται ενδιάμεσα στρώματα από κάποιο υλικό, είτε ως φράγματα κατά της διάχυσης του μετάλλου στον ημιαγωγό είτε ως συνδεδεμένα στοιχεία της δημιουργούμενης επαφής. Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να γίνει μια σύντομη παρουσίαση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων, των φραγμάτων διάχυσης ή diffusion barriers, που χρησιμοποιούνται στην επιμετάλλωση υποστρωμάτων πυριτίου, καθώς και των αυτο-οργανωμένων ατομικών στρωμάτων ή self-assembled monolayers, τα οποία βρίσκουν εφαρμογές ως συνδεδεμένα στρώματα στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού.

3.1 Οι προδιαγραφές ενός φράγματος διάχυσης

Όπως εύκολα προκύπτει ετυμολογικά, ο πρωταρχικός σκοπός που οφείλει να εκτελεί ένα φράγμα διάχυσης είναι η παρεμπόδιση της αμοιβαίας ανάμειξης δύο χημικών ειδών μεταξύ τους. Η επίτευξη αυτού του σκοπού συντελείται μέσω διάφορων μηχανισμών, από τους οποίους προκύπτει μια κατηγοριοποίηση των φραγμάτων διάχυσης σε παθητικά φράγματα (passive barriers), θυσιαζόμενα φράγματα (sacrificial barriers), φράγματα πλήρωσης (stuffed barriers) και άμορφα φράγματα διάχυσης (amorphous diffusion barriers). Για παράδειγμα, ένα παθητικό φράγμα διάχυσης αποτελεί την ιδανική περίπτωση, μιας και δεν αντιδρά με κανένα από τα στρώματα που διαχωρίζει. Ενώ αντίστοιχα ένα θυσιαζόμενο φράγμα θα αντιδράσει είτε με το ένα ή και τα δύο στρώματα που διαχωρίζει και θα καταναλωθεί [Seemant R., 2006].

Η διάχυση επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας και του συντελεστή διάχυσης (D), δίνεται από την εξίσωση 3.1:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q_d}{kT}} \quad (\text{εξ. 3.1})$$

όπου D_0 είναι ένας θερμοκρασιακός ανεξάρτητος προεκθετικός συντελεστής, Q_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης, k ο παράγοντας Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης στα όρια των κόκκων ενός υλικού είναι περίπου η μισή από την ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης στο πλέγμα του υλικού [Seemant R., 2006]. Ως εκ τούτου η διάχυση στα όρια των κόκκων ενός υλικού ξεκινάει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για την αντιμετώπιση αυτού του τύπου διάχυσης, μια λύση είναι είτε να γεμιστούν τα όρια των κόκκων με προσθήκη ατόμων άλλων υλικών, που εμποδίζουν την διάχυση, είτε να μειωθούν σημαντικά, ακόμα και να εξαλειφτούν, τα όρια των κόκκων. Η πρώτη προσέγγιση οδήγησε στην ανάπτυξη των φραγμάτων διάχυσης μέσω τεχνικών λεπτών υμενίων με επιθυμητή προδιαγραφή την εναπόθεση αυτών των φραγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Συνοπτικά οι προδιαγραφές που είναι επιθυμητό να πληρούν τα φράγματα διάχυσης είναι οι εξής:

- Το φράγμα διάχυσης θα πρέπει να είναι θερμοδυναμικά σταθερό με το υπόστρωμα και το υλικό που έχει σκοπό να διαχωρίσει, κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας της διάταξης. Δεν θα πρέπει να αντιδρά με τα δύο υλικά που έρχεται σε επαφή, υπό θερμική, μηχανική ή και ηλεκτρική καταπόνηση που μπορεί να υφίσταται στα διάφορα στάδια επεξεργασίας της διάταξης.

- Η πυκνότητα του φράγματος διάχυσης θα πρέπει να είναι κοντά στην πυκνότητα του ίδιου του υλικού όταν είναι σε μεγαλύτερο όγκο, προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν ατέλειες, κενά ή ανακατατάξεις στο πλέγμα του υλικού, οι οποίες μπορούν να βλάψουν την αποτελεσματικότητα του φράγματος.
- Ένα φράγμα διάχυσης πρέπει να έχει λογικές τιμές θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ώστε να αποφεύγονται παρασιτικά φαινόμενα χωρητικότητας και θέρμανσης.
- Η αντίσταση επαφής του φράγματος διάχυσης και των υλικών που έρχεται σε επαφή, πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη.
- Ένα φράγμα διάχυσης οφείλει να συμπεριφέρεται καλά κάτω από τις εφαρμοζόμενες μηχανικές και ηλεκτρικές καταπονήσεις κατά την διάρκεια της μετέπειτα επεξεργασίας.
- Η μικροδομή ενός φράγματος διάχυσης, θα έπρεπε ιδανικά να είναι σε άμορφη φάση σε θερμοκρασία δωματίου και να παραμένει άμορφο μετά την θερμική επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Ένα φράγμα διάχυσης θα πρέπει να έχει καλή συμβατότητα κυρίως με δομές, οι οποίες εμφανίζουν υψηλό λόγο διαστάσεων (aspect ratio).
- Τα φράγματα διάχυσης πρέπει να προσφύονται καλά στα υλικά τα οποία έρχονται σε επαφή.
- Οι τεχνικές εναπόθεσης των φραγμάτων διάχυσης θα πρέπει να είναι συμβατές με υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας και υποδομές.

3.2 Φράγματα διάχυσης ανάμεσα στο πυρίτιο και τον χαλκό

Ο χαλκός αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό επιμετάλλωσης για ηλεκτρονικές διατάξεις, κυρίως λόγω της μικρής ηλεκτρικής αντίστασης, καθώς και της υψηλής αντίστασης στην ηλεκτρομετανάστευση, σε σχέση με το αλουμίνιο και τα διάφορα κράματά του. Ωστόσο, η αλληλεπίδραση μεταξύ του χαλκού και του πυριτίου είναι έντονη και συνήθως επιζήμια για την ηλεκτρική απόδοση του πυριτίου, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες της τάξης των 200°C. Επιπλέον, ο χαλκός διαχέεται ταχύτατα στο πυρίτιο και στο οξείδιο του πυριτίου, γεγονός που επιδεινώνει την λειτουργικότητα της διάταξης. Για την αποφυγή τέτοιων φαινομένων κρίνεται απαραίτητη η εισαγωγή φραγμάτων ανάμεσα στο χαλκό και το πυρίτιο ώστε να αποφευχθεί η διάχυση του χαλκού. Όμως, ένα φράγμα δεν πρέπει μόνο να πετυχαίνει την αποφυγή της διάχυσης του χαλκού, αλλά επίσης να εμφανίζει και καλή πρόσφυση των εκατέρωθεν υλικών. Μέχρι πρόσφατα, τα πυρίμαχα μεταλλικά νιτρίδια έχουν βρει εφαρμογή ως φράγματα διάχυσης στην επιμετάλλωση με χαλκό, λόγω των υψηλών σημείων τήξης, της θερμικής σταθερότητας και της υψηλής αγωγιμότητας που εμφανίζουν. Μεταλλικά νιτρίδια όπως τα TiN, WN, ZrN, TaN και TiZrN έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως φράγματα διάχυσης [Lee C., 2007], [Bartsch J., 2010].

Η εξέλιξη των φραγμάτων διάχυσης για τον χαλκό, έχει μελετηθεί πρωταρχικά από τους T. Oku και συνεργάτες, οι οποίοι κατέγραψαν σε διαγράμματα το πάχος διάφορων φραγμάτων διάχυσης συναρτήσει της μέγιστης θερμοκρασίας ανόπτησης κατά την οποία τα φράγματα διάχυσης δεν είναι διαπερατά από τον χαλκό. Σύμφωνα με αυτή την μελέτη, η μελλοντική έρευνα στοχεύει στην ανάπτυξη λεπτότερων φραγμάτων τα οποία να είναι σταθερά σε επαρκώς υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, οι C.K. Hu και συνεργάτες, ανέπτυξαν μια σχέση αλληλεπίδρασης ανάμεσα στην αντίσταση, το πάχος των φραγμάτων διάχυσης και την ολική αντίσταση των διασυνδέσεων χαλκού [Lee C., 2007]. Η σχέση αυτή περιγράφεται από την εξίσωση 3.2:

$$p(Cu) = \frac{1.7 \left(\frac{\mu\Omega}{cm} \right)}{\left[\left(1 - \frac{B}{M_2} \right) \left(1 - 2 \frac{B}{M_1} \right) + \left(\frac{1.7}{p_b} \right) \left(\frac{B}{M_1} \right) \left(2 + \frac{M_1}{M_2} \right) \left(2 + \frac{M_1}{M_2} - 2 \frac{B}{M_2} \right) \right]} \quad (\text{εξ. 3.2})$$

όπου M_1 και M_2 είναι το μήκος και το πλάτος της μεταλλικής επαφής, B είναι το πάχος και p_b η αντίσταση του φράγματος διάχυσης. Σύμφωνα με την εξίσωση 3.1, εκτός από την επίδραση του πάχους του φράγματος επαφής, είναι προφανής και η επιρροή της αντίστασης του φράγματος στην ολική αντίσταση της επαφής. Επομένως, μια επιθυμητή αντίσταση επαφής μπορεί να επιτευχθεί με χρήση ενός φράγματος με χαμηλή αντίσταση. Για παράδειγμα, μεταξύ των TaN και TiN, το πρώτο είναι πιο αποδοτικό ως φράγμα διάχυσης στην επιμετάλλωση με χαλκό.

3.2.1 Φράγματα βολφραμίου (W-barrier)

Το βολφράμιο (W), αποτελεί ένα φράγμα διάχυσης για την επιμετάλλωση με χαλκό, το οποίο εμφανίζει καλύτερες αποδόσεις, συγκρινόμενο με άλλα μέταλλα όπως το τιτάνιο και το χρώμιο [Seemant R., 2006]. Το βασικό του χαρακτηριστικό είναι ότι είναι χημικά και θερμοδυναμικά σταθερό σε επαφή με τον χαλκό, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Μελέτες έχουν δείξει ότι δομές Cu/W/Si, συμπεριφέρονται καλά ακόμα και μετά από θερμοκρασιακή ανόπτηση στους 600°C, αν και αστοχούν για θερμοκρασίες γύρω στους 700°C. Εν γένει, ο χαλκός αναμειγνύεται με το βολφράμιο ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, γύρω στους 260°C, με αποτέλεσμα να μην είναι τόσο αποδοτικό το βολφράμιο ως φράγμα κατά της διάχυσης του χαλκού [Thomas O., 1989].

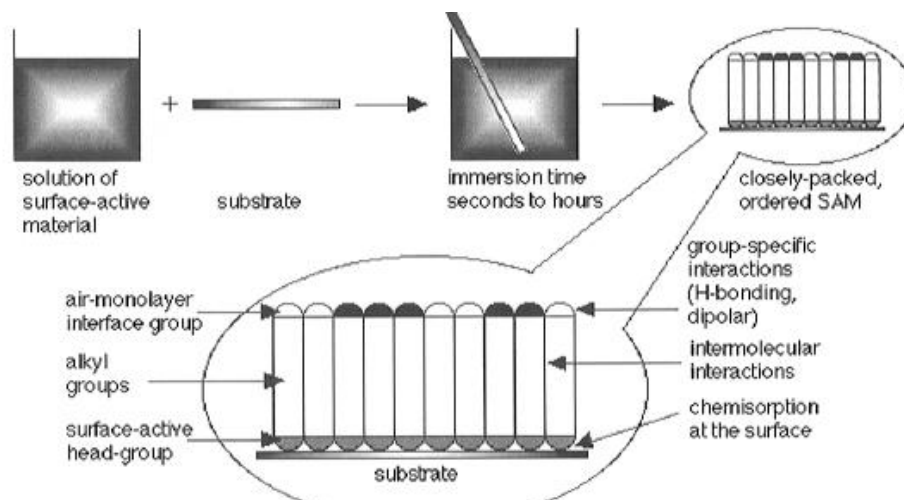
3.2.2 Φράγματα νιτριδίου του τιτανίου (TiN-barrier)

Λόγω της ευρείας χρήσης του νιτριδίου του τιτανίου, ως φράγμα διάχυσης, στις εφαρμογές επιμετάλλωσης με αλουμίνιο, μελετάται εκτεταμένα η χρήση του, ως φράγμα διάχυσης και στην διασύνδεση και επιμετάλλωση ηλεκτρονικών στοιχείων με χαλκό. Συνήθως, είναι δύσκολη η απευθείας χρήση του TiN ως φράγμα κατά της διάχυσης του χαλκού, λόγω της κοκκώδους δομής που εμφανίζει το TiN. Δηλαδή, για φιλμ από καθαρό TiN, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα άτομα του χαλκού διαχέονται μέσα στο πυρίτιο ή άλλο διηλεκτρικό, διαμέσου των ορίων των κόκκων. Μια λύση στο φαινόμενο αυτό, είναι η δημιουργία πιο σύνθετων δομών με νιτρίδιο του τιτανίου οι οποίες λειτουργούν ως πληρωτές του κενού χώρου ανάμεσα στους κόκκους του TiN. Για παράδειγμα, γίνεται χρήση ενδιάμεσων στρωμάτων αλουμινίου ανάμεσα σε στρώματα TiN, τα οποία εισέρχονται ανάμεσα στους κόκκους και σχηματίζουν οξείδια, τα οποία κλείνουν τα μονοπάτια διάχυσης στα άτομα του χαλκού [Shin Y., 2004]. Ένας άλλος τρόπος περιορισμού των κόκκων στις δομές TiN, είναι είτε η ανάπτυξη διπλών στρωμάτων για την δημιουργία του φιλμ TiN, είτε η θερμοκρασιακή επεξεργασία των στρωμάτων TiN [Rha S., 1988]. Τέλος, ο έλεγχος της μικροδομής των στρωμάτων TiN, έχει δείξει ότι μπορεί να περιορίσει σημαντικά την διάχυση ακόμα και του ίδιου του νιτριδίου στο πυρίτιο [Grigorov K., 1992].

3.3 Αυτο-οργανωμένα ατομικά στρώματα (Self Assembled Monolayers - SAMs)

Αν και τα αυτό-οργανωμένα ατομικά στρώματα (SAMs) δεν σχετίζονται άμεσα με τα φράγματα διάχυσης, ωστόσο η υποενότητα αυτή εντάσσεται σε αυτό το κεφάλαιο, μιας και τα SAMs εμφανίζονται και αυτά ως ενδιάμεσα στρώματα ανάμεσα σε δύο υλικά.

Στην περίπτωση των SAMs, ο λειτουργικός ρόλος είναι η δημιουργία ενός ενδιάμεσου συνδετικού στρώματος, ατομικού πάχους, το οποίο ενισχύει την πρόσφυση μεταξύ του υποστρώματος και του εναποτιθέμενου υλικού. Πιο συγκεκριμένα, τα SAMs αφορούν διατεταγμένες μοριακές ομάδες, που σχηματίζονται από την προσρόφηση μιας επιφανειακά δραστικής ομάδας πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα διεργασιών για την ανάπτυξη των SAMs και ανάπτυξη χημικών δεσμών μεταξύ του υποστρώματος και των μορίων του ενεργού υλικού.

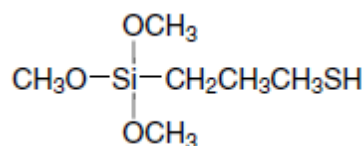
Αυτή η απλή διαδικασία είναι που κάνει τα SAMs τεχνολογικά ελκυστικά, αφού η διεργασία παρασκευής τους είναι εν γένει προσιτή και βρίσκει εφαρμογές στην ανάπτυξη υπερπλεγμάτων και τη επιφανειακή διαμόρφωση. Ουσιαστικά η διάταξη των SAMs μπορεί να θεωρηθεί ως μια δυσδιάστατη μορφή, η οποία παράγεται από την αυθόρμητη χημική αντίδραση πάνω στο υπόστρωμα, καθώς το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία. Παρόλο που με τον όρο SAMs δεν αναφερόμαστε αποκλειστικά σε ενεργά υλικά με βάση τα οργανικά μακρομόρια, ωστόσο ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνται μακρομόρια υδρογονανθράκων ως δομικά στοιχεία των υπερμοριακών δομών [Ulman A., 1996].

Σε μια σύντομη ιστορική αναδρομή, τα SAMs πρωτοεμφανίστηκαν την δεκαετία του 1980, όταν οι επιστήμονες διαπίστωσαν την αυθόρμητη πρόσφυση αλκανοθειόλων σε ευγενή μέταλλα. Έκτοτε μελετήθηκε αναλυτικά ο μηχανισμός της διαδικασίας της αυτό-οργάνωσης και συσχετίστηκε με διάφορες φυσικές διεργασίες όπως η αναδίπλωση των πρωτεϊνών, η μεταγραφή των μορίων DNA και ο σχηματισμός των κυτταρικών μεμβρανών. Η διαδικασία της αυτό-οργάνωσης διέπεται από διαμοριακές και ενδομοριακές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και δυνάμεις Van der Waals, οι οποίες οδηγούν τα μόρια σε μια σταθερή και χαμηλή ενεργειακά κατάσταση [Aldrich, 2006]. Αν και η πλειοψηφία των δημοσιεύσεων τα τελευταία χρόνια επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη SAMs από θειόλες σε υποστρώματα χρυσού, ωστόσο έχουν εμφανιστεί και άλλα συστήματα προς μελέτη, τα οποία εμφανίζουν σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές. Σε αντίθεση με άλλες τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων (MBE, CVD κτλ), τα SAMs παρέχουν την δυνατότητα αυστηρής ταξινόμησης και προσανατολισμού των μορίων στο υπόστρωμα, ώστε με τροποποίηση των τερματικών ομάδων των αντιδρώντων μορίων να παρέχεται η δυνατότητα ανάπτυξης, μέσω αυστηρού χημικού ελέγχου, διάφορων ειδών αλληλεπιδράσεων. Οι κυριότερες κατηγορίες αλληλεπιδρώντων ομάδων για την ανάπτυξη SAMs ανάλογα με το υπόστρωμα, είναι ενώσεις με βάση τα λιπαρά οξέα, οργανο-πυριτικά παράγωγα, οργανοθειικές ενώσεις και θειόλες για πρόσφυση σε μεταλλικές και ημιαγωγικές επιφάνειες, αλκυλικές ενώσεις και οργανο-φωσφορικές ενώσεις.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την ανάπτυξη SAMs σε υποστρώματα πυριτίου, με βάση την οργανο-θειική ένωση (3-Mercaptopropyl)trimethoxysiloxane (MPTMS) και με βάση το οργανο-φωσφορικό οξύ 11-Mercaptodouncyl phosphorus acid (MDPA).

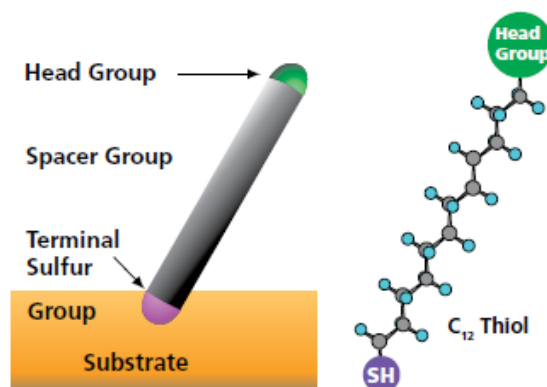
3.3.1 Αυτό-οργανωμένα στρώματα με βάση το MPTMS

Η ένωση (3-Mercaptopropyl)trimethoxysiloxane (MPTMS) είναι μια οργανο-πυριτική ένωση με θεική απόληξη και περιγράφεται από τον μοριακό τύπο που φαίνεται στην εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2: Μοριακός τύπος του μορίου της ένωσης MPTMS

Τα μόρια οργανικών ενώσεων, όπως το MPTMS, αποτελούνται από τρία κύρια μέρη. Στην μια άκρη του μορίου βρίσκεται η θεική ομάδα, η οποία είναι υπεύθυνη για την πρόσδεση του μορίου στην επιφάνεια μετάλλων. Το κύριο σώμα του μορίου αποτελείται συνήθως από ομάδες μεθυλενίου (CH_2) και στην άλλη άκρη του μορίου υπάρχει μία λειτουργική ομάδα κεφαλής, η οποία παρέχει την δυνατότητα να μεταβάλλεται ώστε να είναι προσιτή για χημική ένωση σε διάφορες επιφάνειες. Για παράδειγμα, αλλάζοντας απλά την ομάδα κεφαλής, μπορούν να δημιουργηθούν υδρόφοβες ή υδρόφιλες επιφάνειες, επιφάνειες ανθεκτικές στις πρωτεΐνες ή που να επιτρέπουν την δέσμευση χημικών ουσιών, ανάλογα με την επιθυμητή λειτουργία που θα επιθυμούσαμε να εξυπηρετεί το μονόστρωμα. Στην εικόνα 3.3 φαίνεται σχηματικά η μορφή ενός οργανο-θεικού μορίου [Aldrich, 2006].



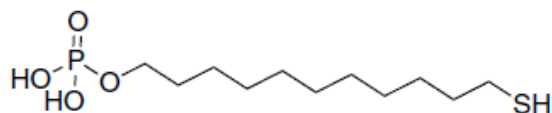
Εικόνα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση οργανο-θεικού μορίου για ανάπτυξη SAMs

Ο μηχανισμός που περιγράφει την ανάπτυξη του μονοστρώματος από οργανοθεικές ενώσεις βασίζεται κυρίως στην πρόσδεση των θεικών απολήξεων με τις μεταλλικές επιφάνειες και τον σχηματισμό πολλαπλών δεσμών με τα μεταλλικά μόρια. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι η αλληλεπίδραση χρυσού-θείου, σχηματίζει ένα σταθερό ημιμοιοπολικό δεσμό της τάξης των 45 kcal/mol. Όμως, πέρα από την αντίδραση την θεικής ομάδας με την επιφανειακή σύσταση του μεταλλικού υποστρώματος, κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη του SAM, είναι η δημιουργία του υδρόφοβου πλέγματος μεταξύ των ανθράκων των μεθυλενίων της αλκυλικής αλυσίδας, με δεσμούς Van der Waals. Έχει διαπιστωθεί ότι η κινητική σχηματισμού ενός SAM, είναι ταχύτερη για μακρύτερες αλκυλικές αλυσίδες, πιθανώς λόγω των πιο έντονων Van der Waals αλληλεπιδράσεων. Ωστόσο, αν η αλυσίδα περιέχει κάποια ογκώδη ομάδα, τότε η κινητική σχηματισμού του SAM εμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό από την ανομοιομορφία της αλυσίδας. Για το λόγο αυτό, είναι προτιμότερη η χρήση γραμμικών αλκαλικών μορίων. Τέλος, μελέτες σχετικά με την ανάδειξη του μηχανισμού ανάπτυξης των SAMs από οργανοθεικές ενώσεις, κατέδειξαν την επίδραση της υγρής φάσης στην ευκολία ανάπτυξης του μονοστρώματος. Επομένως, η χρήση

υδατικών διαλυμάτων φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στη σταθερότητα της τελικής δομής [Ulman A., 1996], [Aldrich, 2006].

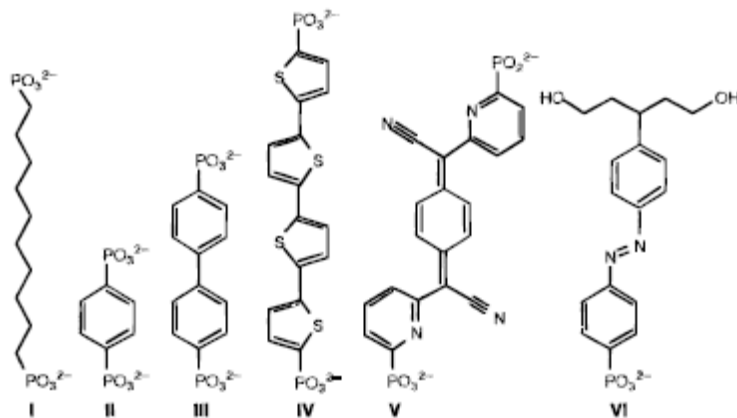
3.3.2 Αυτο-οργανωμένα στρώματα με βάση το MDPA

Η ένωση 11-Mercaptoduncyl phosphorus acid (MDPA) ανήκει στην κατηγορία των οργανο-φωσφορικών οξέων και περιγράφεται από τον μοριακό τύπο που φαίνεται στην εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Μοριακός τύπος του μορίου της ένωσης MDPA

Ο κύριος λόγος που οδήγησε στην ανάπτυξη SAM φωσφορικών οξέων, σχετίζεται με την ιδιότητα του φωσφόρου για επιφανειακή αντίδραση και δημιουργία αδιάλυτων αλάτων με τετρασθενή μεταλλικά ιόντα. Στα άλατα αυτά, η φωσφορική ομάδα σχηματίζει στρωματικές δομές καθώς μια υδροξυλική ομάδα προσκολλάται σε κάθε πλευρά του μορίου. Σύμφωνα με αυτή την παρατήρηση, προτάθηκε η αντικατάσταση ενός υδροξυλίου με μια αλκυλική αλυσίδα, δημιουργώντας έτσι τα οργανο-φωσφορικά οξέα, με αποτέλεσμα την δημιουργία διστρωματικών δομών, στις οποίες η αλκυλικές αλυσίδες εκτείνονται εκατέρωθεν του ατόμου του φώσφορου. Έχουν μελετηθεί διάφοροι τύποι φωσφορικών οξέων για την ανάπτυξη αυτό-οργανωμένων στρωμάτων, όπως είναι το 1,4-benzene (εικ.3.5 II), το 4,4'-biphenyl (εικ.3.5 III), το quaterthienyl (εικ.3.5 IV), ή και πιο πολύπλοκα μόρια όπως το 7,8-dicyano-7,8-bis-(o-pyridyl)-p-benzoquinonedimethide (εικ.3.5 V), bipyridine άλατα και porphyrins.



Εικόνα 3.5: Διάφοροι τύποι φωσφορικών οξέων που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη SAMs

Επίσης, αυτό που χαρακτηρίζει και κάνει ιδιαίτερα σημαντικά τα φωσφορικά συστήματα είναι η υψηλή θερμική τους σταθερότητα, η εύκολη και προσιτή διεργασία παρασκευής τους καθώς και η ποικιλία των υποστρωμάτων στα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό, κυρίως στην περίπτωση όπου είναι απαραίτητη η χρήση διάφανων υποστρωμάτων, μιας και τα θειικά και τα αλκυλοτριχλωροπυριτικά συστήματα δεν έχουν σταθερή ανάπτυξη σε διάφανα υποστρώματα [Ulman A., 1996].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια σύντομη παρουσίαση των τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Η εναπόθεση λεπτών υμενίων αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, μιας και τα λεπτά υμένια μπορούν να έχουν είτε κατασκευαστικό είτε λειτουργικό ρόλο σε μία διάταξη. Ανάλογα με τις απαιτήσεις και τις προδιαγραφές που πρέπει να πληροί το λεπτό υμένιο, καθορίζεται το είδος του υμενίου που θα χρησιμοποιηθεί καθώς και η τεχνική εναπόθεσής του.

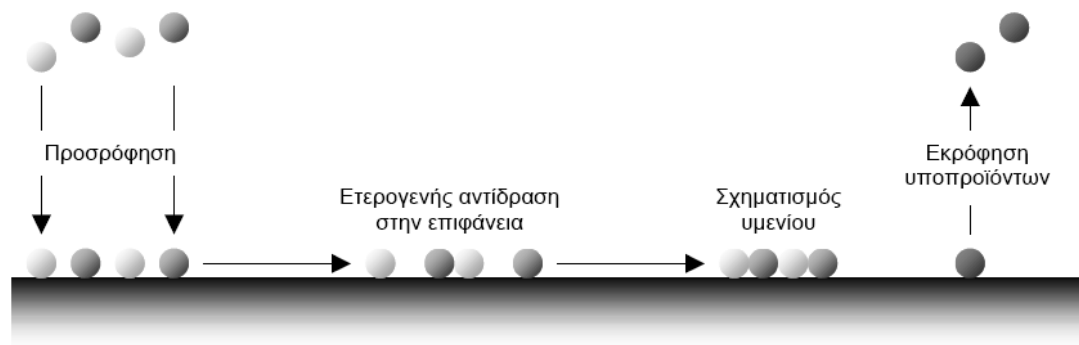
4.1 Χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapor Deposition - CVD)

Η μέθοδος ανάπτυξης υμενίων με χημική αντίδραση ενός πρικήρσορα σε αέρια φάση με ένα υπόστρωμα, ονομάζεται χημική εναπόθεση από ατμό (CVD). Η τεχνική CVD έχει βρει άμεσες εφαρμογές σε διάφορα πεδία της βιομηχανικής παραγωγής, κυρίως στον κλάδο της μικρο-ηλεκτρονικής για την δημιουργία λεπτών υμενίων μονωτών, διηλεκτρικών, ημιαγωγών και αγωγών. Ως πρόδρομα αέρια στην τεχνική CVD, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανόργανες, οργανομεταλλικές και οργανικές ενώσεις, καλύπτοντας ευρύ φάσμα στοιχείων και ενώσεων προς εναπόθεση. Οι πρώτες εναποθέσεις με CVD πραγματοποιήθηκαν στα τέλη του 19^{ου} αιώνα και έκτοτε η τεχνική εξελίσσεται και βελτιώνεται συνεχώς.

Το βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής CVD, είναι η ευκολία που παρέχει στη σύνθεση απλών αλλά και πιο σύνθετων υμενίων, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, με ομοιομορφία πάνω σε μορφοποιημένα υποστρώματα. Παράγοντες όπως η χημική σύνθεση, η δομή, η μικροδομή, οι τάσεις, η βηματική κάλυψη και η ομοιομορφία, είναι δυνατόν να ελέγχονται, ρυθμίζοντας τις συνθήκες εναπόθεσης και την χημεία της αντίδρασης. Από την σκοπιά της φυσικής και της χημείας, η τεχνική CVD, εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μιας και σχετίζεται με φαινόμενα θερμοδυναμικής, κινητικής θεωρίας των αερίων, μηχανισμών μεταφοράς, τεχνολογίας ανάπτυξης υμενίων και χημείας αντιδράσεων. Οι μεταβλητές που ρυθμίζουν τον ρυθμό εναπόθεσης και τις ιδιότητες του εναποτιθέμενου υμενίου είναι η θερμοκρασία, η πίεση, οι αρχικές συγκεντρώσεις, η ροή των αερίων που συμμετέχουν στην χημική αντίδραση, και η γεωμετρία του αντιδραστήρα. Η αντίδραση σχηματισμού του υμενίου συμβαίνει κυρίως κοντά ή πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, καθώς και μη επιθυμητές αντιδράσεις στην αέρια φάση δημιουργούν σωματίδια, τα οποία είτε απομακρύνονται από τον θάλαμο της αντίδρασης είτε μπορούν να προκαλέσουν ανομοιομορφία και μόλυνση των υμενίων [Παπαδημητρόπουλος Γ., 2014].

Τα στάδια ανάπτυξης ενός υμενίου κατά την χημική εναπόθεση από ατμό συνοψίζονται στα εξής (Εικόνα 4.1):

- ✓ Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων πάνω από το υπόστρωμα που θα γίνει η εναπόθεση
- ✓ Διάχυση των αντιδρώντων αερίων, διαμέσου ενός οριακού στρώματος, πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος
- ✓ Προσρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος
- ✓ Χημική αντίδραση των αντιδρώντων στοιχείων με την επιφάνεια του υποστρώματος και σχηματισμός του υμενίου
- ✓ Εκρόφηση των υποπροϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια του υποστρώματος
- ✓ Απομάκρυνση των υποπροϊόντων, αφού διαχέονται διαμέσου του οριακού στρώματος στην κύρια ροή των αερίων



Εικόνα 4.1: Στάδια ανάπτυξης υμενίου κατά την τεχνική CVD [Παπαδημητρόπουλος Γ., 2009].

Ο ρυθμός ανάπτυξης υμενίων με CVD, εμφανίζει δύο ειδών εξαρτήσεις. Ανάλογα με το είδος της αντίδρασης, μπορεί να είναι μία θερμικά ενεργοποιούμενη αντίδραση, με εξάρτηση του ρυθμού εναπόθεσης από την θερμοκρασία τύπου Arrhenius, ή να είναι δυνατός ο έλεγχος του ρυθμού εναπόθεσης μέσω της μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων, όπου η αντίδραση ρυθμίζεται μέσω της ροής κατά μήκος της επιφάνειας του υποστρώματος.

Η ανάπτυξη του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα περιγράφεται ικανοποιητικά από μοντέλα νουκλεοποίησης, σύμφωνα με τα οποία ρυθμιστικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η σύνθεση των πρόδρομων αερίων και του υποστρώματος, ελέγχουν την έναρξη του σχηματισμού του υμενίου, δίνοντας διαφορετικές αρχιτεκτονικές ανάπτυξης. Μοντέλα ανάπτυξης υμενίων όπως τα Volmer-Weber, Franck-van de Merwe και Stranski-Krastanov, εξηγούν φαινόμενα επιλεκτικής ανάπτυξης υμενίων και προβλέπουν την μορφή των αναπτυσσόμενων στρωμάτων [Παπαδημητρόπουλος Γ., 2009].

Ένα σύστημα χημικής εναπόθεσης από ατμό αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

- ✓ Τον αντιδραστήρα, εντός του οποίου πραγματοποιείται η αντίδραση ανάπτυξης του υμενίου
- ✓ Το σύστημα μεταφοράς των αερίων στοιχείων, τα οποία συμμετέχουν στην χημική εναπόθεση
- ✓ Το σύστημα άντλησης στην έξοδο του αντιδραστήρα, ώστε να ελέγχεται η πίεση κατά την εναπόθεση και να απομακρύνονται τα υποπροϊόντα των αντιδράσεων
- ✓ Το σύστημα ελέγχου των ρυθμιστικών παραμέτρων της διαδικασίας

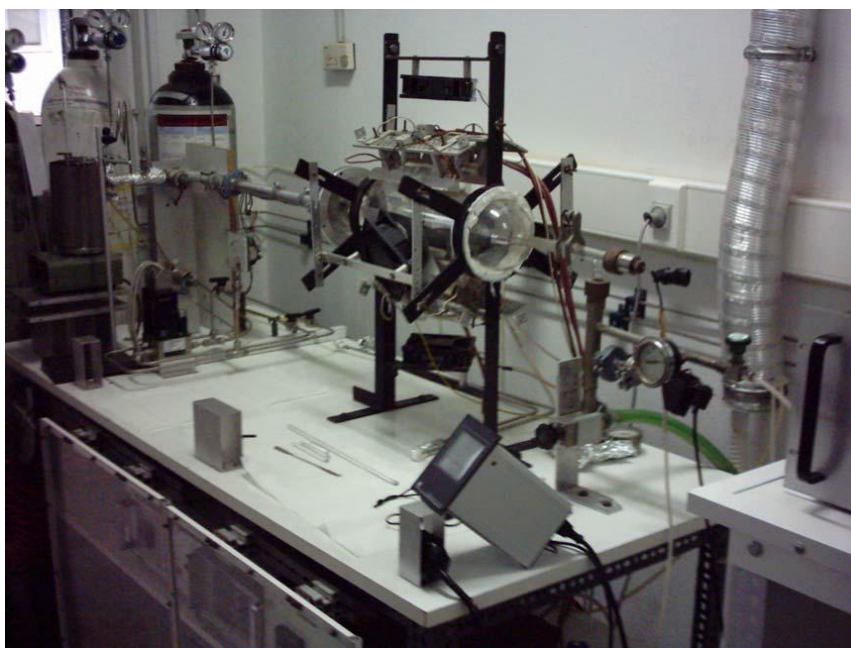
Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα CVD ελεγχόμενης πίεσης του εργαστηρίου του ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'. Το σύστημα αυτό αποτελείται από έναν διάφανο θάλαμο από χαλαζία quartz, με κυλινδρική διάταξη διαμέτρου 10cm και μήκους 50cm. Είναι ανθεκτικός σε υψηλές θερμοκρασίες (>600°C) και χαμηλές πιέσεις (της τάξης των mTorr). Ο χαλαζίας είναι ένα υλικό, το οποίο έχει την ιδιότητα να διαχέει την θερμότητα χωρίς να θερμαίνεται το ίδιο, ενώ παράλληλα δεν εκπέμπει ιόντα που θα μπορούσαν να επηρεάσουν και να 'μολύνουν' το υπόστρωμα. Οι απολήξεις του αντιδραστήρα και από τις δύο μεριές, συνδέονται με γραμμές μεταφοράς. Το υπόστρωμα τοποθετείται επάνω σε βάση από γραφίτη, η οποία είναι τοποθετημένη στο κέντρο του αντιδραστήρα. Ο γραφίτης χρησιμοποιείται ως δειγματοφορέας λόγω της ιδιότητάς του να άγει την θερμότητα χωρίς να παράγει στοιχεία κατά την θέρμανσή του. Η είσοδος του πρόδρομου αερίου στον θάλαμο γίνεται μέσω γραμμής μεταφοράς με ρυθμιζόμενη ροή μάζας. Αντίστοιχα, η έξοδος των κατάλοιπων της αντίδρασης, καθώς και η πίεση στον θάλαμο, ρυθμίζεται και αυτή με γραμμές μεταφοράς στην άλλη μεριά του αντιδραστήρα, η οποία συνδέεται με τον κεντρικό απαγωγό του εργαστηρίου και με μηχανική

αντλία. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του θαλάμου και εν γένει του υποστρώματος γίνεται μέσω συστήματος θερμαντικών λαμπτήρων αλογόνου, των οποίων η λειτουργία ρυθμίζεται από προσαρμοσμένο σύστημα ελέγχου για την ομαλή αύξηση και διατήρηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας στα διάφορα σημεία του συστήματος CVD γίνεται μέσω βαθμονομημένων θερμοστοιχείων.

Όσο αναφορά την προετοιμασία και την μεταφορά του πρόδρομου αερίου στον χώρο του αντιδραστήρα, είναι διαδικασίες οι οποίες πρέπει και αυτές να πραγματοποιούνται σε ελεγχόμενες συνθήκες. Στο σύστημα του εργαστηρίου, ως πικέρσορας για την ανάπτυξη υμενίων βολφραμίου, χρησιμοποιείται σκόνη $W(CO)_6$, η οποία βρίσκεται εντός σφραγισμένου θαλάμου. Με χρήση βαθμονομημένου θερμαντικού στοιχείου γίνεται θέρμανση του στερεού πρόδρομου έως, περίπου, τους $75^\circ C$, όπου πραγματοποιείται εξάχνωση και κατά συνέπεια ατμοποιείται το στερεό $W(CO)_6$. Καθ' όλη τη διάρκεια της εναπόθεσης, το δοχείο με τον πικέρσορα διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα συμύκνωσης και κρυστάλλωσης των ατμών. Στη συνέχεια, οι πρόδρομοι ατμοί παρασύρονται, μέσω ροής αερίου αζώτου, στο θάλαμο του αντιδραστήρα, ώστε να ξεκινήσει η χημική αντίδραση των ατμών με το υπόστρωμα, για την ανάπτυξη, στην συγκεκριμένη περίπτωση, του υμενίου βολφραμίου.

Τέλος, σημαντικό στοιχείο της όλης διάταξης, αποτελεί το σύστημα ελέγχου της πίεσης στον αντιδραστήρα. Κατά την εναπόθεση του υμενίου του βολφραμίου είναι επιθυμητός ο έλεγχος της πίεσης στο θάλαμο, και αυτό υλοποιείται μέσω εκκένωσης του θαλάμου από ατμοσφαιρικό αέρα με χρήση μηχανικής αντλίας. Η χρήση της αντλίας είναι απαραίτητη, επίσης, και κατά την προετοιμασία της εναπόθεσης, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ανεπιθύμητα αέρια από τον θάλαμο και να παρασυρθούν παραγόμενα μικροσωματίδια, τα οποία προέρχονται κυρίως από την θέρμανση των διαφόρων στοιχείων εντός του θαλάμου. Η πίεση στον αντιδραστήρα ελέγχεται καθ' όλη τη διάρκεια της εναπόθεσης μέσω ψηφιακού και αναλογικού μανόμετρου και διατηρείται σταθερή, όση και του αερίου αζώτου που μεταφέρει το πρόδρομο αέριο [Παπαδημητρόπουλος Γ., 2009], [Πανούσης Ν., 2013].

Στην εικόνα 4.2, φαίνεται μια φωτογραφία του συστήματος CVD του εργαστηρίου στο ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'



Εικόνα 4.2: Σύστημα CVD του εργαστηρίου στο ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δ'.

4.2 Ιοντοβολή (Sputtering)

Η τεχνική του sputtering, αποτελεί μια συνηθισμένη μέθοδο ανάπτυξης λεπτών υμενίων, κυρίως μετάλλων ή οξειδίων των μετάλλων. Εν συντομία, η τεχνική αυτή συντελείται από την αποκόλληση ατόμων ή μορίων ενός υλικού στόχου καθώς αυτός βομβαρδίζεται με ιόντα, τα οποία παράγονται στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, το υλικό στόχος τοποθετείται απέναντι από το υπόστρωμα εντός κλειστού θαλάμου με ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες. Στον ενδιάμεσο χώρο δημιουργείται πλάσμα αδρανούς αερίου (συνήθως αργό), το οποίο πραγματοποιεί κρούσεις με το υλικό του στόχου, προκαλώντας την απομάκρυνση ατόμων ή μορίων από το υλικό του στόχου. Στη συνέχεια, τα άτομα του στόχου κατευθύνονται προς το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την προσκόλλησή τους σε αυτό και εν τέλει την ανάπτυξη του επιθυμητού υμενίου.

Ανάλογα με το είδος της εκκένωσης που πραγματοποιείται για την παραγωγή των ιόντων υπάρχουν τρία είδη ιοντοβολής. Στο dc-sputtering, η εκκένωση προκαλείται από συνεχή τροφοδοσία υψηλής τάσης, ενώ στο rf-sputtering γίνεται χρήση εναλλασσόμενου πεδίου υψηλής συχνότητας, ώστε να περιοριστεί η εκκένωση κοντά στην περιοχή του στόχου. Αντίστοιχα, στο magnetron-sputtering, εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο με σκοπό τον περιορισμό του πλάσματος σε συγκεκριμένη περιοχή, ώστε να βελτιωθεί η ομοιομορφία του [Παπαδημητρόπουλος Γ., 2009].

4.3 Ανάπτυξη μονοστρωμάτων από διάλυμα

Η μελέτη για την ανάπτυξη των αυτο-οργανωμένων ατομικών στρωμάτων (SAMs), οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η πρόσδεση των ατόμων στο υπόστρωμα, σε πολλές περιπτώσεις, ευνοείται από την παρουσία του υγρού στοιχείου [Ulman A., 1996]. Για το λόγο αυτό, πολύ συχνά γίνεται χρήση υδατικών διαλυμάτων, στα οποία εμβαπτίζεται το υπόστρωμα και ακολουθώντας τα κατάλληλα πρωτόκολλα επεξεργασίας, έχει σαν αποτέλεσμα την πιο ομοιόμορφη και ομογενή ανάπτυξη του μονοστρώματος. Στη βιβλιογραφία συναντώνται διάφορες συνταγές για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων για την ανάπτυξη SAMs, καθώς και αναλυτικά βήματα για την επεξεργασία των υποστρωμάτων κατά την διεργασία. Συνήθως, η ενώσεις ή τα μακρομόρια που είναι υπεύθυνα για την ανάπτυξη του μονοστρώματος διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες, σε μικρές αναλογίες της τάξης του 1 vol% και στη συνέχεια γίνεται εμβάπτιση των υποστρωμάτων στο διάλυμα. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται διαφέρουν ανάλογα το είδος της ένωσης που πρόκειται να διαλυθεί και συνήθως πρόκειται για οργανικούς διαλύτες όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη, η ισοπροπανόλη, το τολουόλιο κ.ά. Στη συνέχεια, τα υποστρώματα ξεπλένονται και στεγνώνονται σύμφωνα με συγκεκριμένες οδηγίες [Aldrich, 2006].

Η τεχνική ανάπτυξης μονοστρωμάτων από διάλυμα, χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, για την ανάπτυξη των SAMs από MPTMS και MDPA σε υποστρώματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθώντας το πρωτόκολλο που είχε χρησιμοποιηθεί σε προγενέστερες μελέτες [Papadimitropoulos G., 2009], παρασκευάστηκαν διαλύματα των οργανικών ενώσεων σε διαλύτη toluene με αναλογία 1% κατ' όγκο για το MPTMS και 1% βάρος κατ' όγκο για το MDPA. Με χρήση κατάλληλων ογκομετρικών δοχείων, ζυγού ακριβείας και θερμαντικής πλάκας, αναπτύχθηκαν τα αντίστοιχα SAMs στα υποστρώματα πυριτίου, ώστε στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν ως ενδιάμεσα στρώματα στην επιμετάλλωση με χαλκό. Η εκτενής περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθήθηκε ακολουθεί σε επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μέθοδοι χαρακτηρισμού επαφών μετάλλου-ημιαγωγού και φωτοβολταϊκών διατάξεων

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η παρουσίαση και περιγραφή των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, σχετικά με τον χαρακτηρισμό των δημιουργούμενων επαφών μετάλλου-ημιαγωγού καθώς και των ολοκληρωμένων φωτοβολταϊκών διατάξεων. Ο ποιοτικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός κατά την επιμετάλλωση διατάξεων, καθώς και ο έλεγχος των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, αποτελεί εξαιρετικά σημαντικό κομμάτι της θεμελιώδους έρευνας. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε σκόπιμος ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μέσω της μέτρησης χαρακτηριστικών καμπυλών και αντίστοιχα ο μορφολογικός και ποιοτικός χαρακτηρισμός με χρήση κατάλληλων μεγεθυντικών απεικονιστικών συστημάτων.

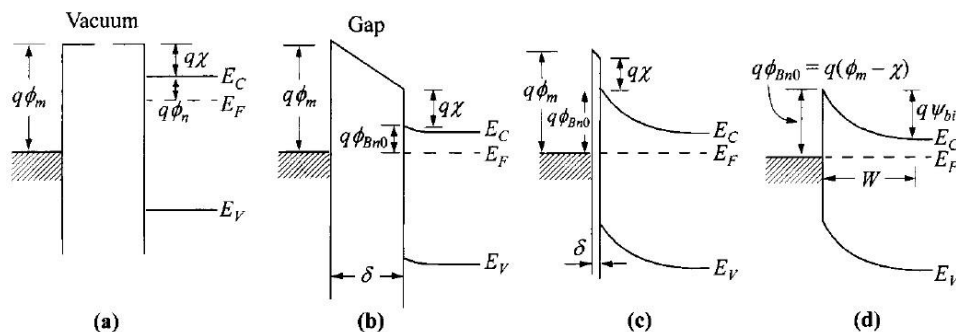
5.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Πριν την αναλυτική περιγραφή του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού επαφών, μέσω των χαρακτηριστικών ρεύματος τάσης, θα ήταν σκόπιμο, για την καλύτερη κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς φορτίων και την ερμηνεία των αντίστοιχων φαινομένων στην μορφή των χαρακτηριστικών καμπυλών, μια σύντομη παρουσίαση των βασικών αρχών που διέπουν την θεωρία πίσω από την επαφή μετάλλου-ημιαγωγού και την κίνηση των ηλεκτρικών φορέων.

5.1.1 Θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού

Βασική αρχή που διέπει την επαφή μετάλλου-ημιαγωγού (M-H), είναι η ανάπτυξη ενός φραγμού δυναμικού στην διεπιφάνεια των δύο υλικών. Το φράγμα αυτό είναι που ελέγχει την μεταβίβαση των φορέων από το ένα υλικό στο άλλο και την χωρητικότητα της επαφής, και ερμηνεύεται σύμφωνα με την θεωρία των ενεργειακών ζωνών.

Πιο συγκεκριμένα, στην ιδανική περίπτωση, όταν ένα μέταλλο με υψηλό έργο εξόδου και ένας ημιαγωγός, για παράδειγμα τύπου n, έρθουν σε επαφή, τότε γίνεται ροή φορτίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο μέχρι το σύστημα να ισορροπήσει και να ευθυγραμμιστούν τα επίπεδα Fermi των δύο υλικών. Η ευθυγράμμιση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός δυναμικού επαφής, του οποίου η τιμή προκύπτει από την διαφορά των έργων εξόδου του μετάλλου και του ημιαγωγού.



Εικόνα 5.1: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών επαφής M-H, (a) το σύστημα χωρίς επαφή, (b) το σύστημα σε κοντινή απόσταση, (c) καθώς η απόσταση μειώνεται και (d) σε πλήρη επαφή.

Σύμφωνα με τα ενεργειακά διαγράμματα της εικόνας 5.1, προκύπτει ότι το ύψος του φράγματος δίνεται από την σχέση 5.1:

$$q\Phi_{Bn0} = q(\Phi_m - \chi) \quad (\Sigma\chi.5.1)$$

όπου $q\Phi_m$ είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και $q\chi$ είναι η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού, μετρούμενη από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ως το επίπεδο του κενού. Αντίστοιχα, για μια ιδανική επαφή ενός μετάλλου με έναν ημιαγωγό τύπου p, το ύψος του φράγματος δίνεται από την σχέση 5.2,

$$q\Phi_{Bp0} = E_g - q(\Phi_m - \chi) \quad (\Sigma\chi.5.2)$$

επιβεβαιώνοντας την θεωρία ότι το άθροισμα του ύψους των φραγμάτων για n-τύπου και p-τύπου υποστρώματα, είναι ίσο με το ενεργειακό χάσμα του μετάλλου.

Όπως είναι αναμενόμενο, οι παραπάνω εξισώσεις δεν επαληθεύονται πειραματικά κυρίως λόγω της ύπαρξης επιφανειακών στρωμάτων στην διεπιφάνεια, οπότε πρακτικά η απόσταση δεν είναι ποτέ μηδέν, καθώς και λόγω της ύπαρξης διεπιφανειακών καταστάσεων που απαιτούν πιο σύνθετη ανάλυση του συστήματος. Ωστόσο, είναι ξεκάθαρο ότι ο φραγμός επαφής M-H προκαλείται λόγω της αναγκαίας ευθυγράμμισης των επιπέδων Fermi και μέσω αναλυτικών υπολογισμών είναι δυνατός ο υπολογισμός της εξάρτησης της χωρητικότητας της επαφής C , συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πόλωσης V . Σύμφωνα με την σχέση 5.3, σε έναν ημιαγωγό τύπου n, αν ο αριθμός των προσμίξεων N_D , είναι σταθερός σε όλη την περιοχή απογύμνωσης, τότε η εξάρτηση του $\frac{1}{C^2}$ από την τάση πόλωσης V , θα είναι γραμμική.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\Psi_{bi} - V - \frac{kT}{q})}{q\epsilon_s N_D} \quad (\Sigma\chi.5.3)$$

όπου ϵ_s είναι η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού και $q\Psi_{bi}$ το εσωτερικό δυναμικό του ημιαγωγού στην περιοχή απογύμνωσης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι πειραματικές τιμές για το ύψος τους φραγμού δυναμικού που εμφανίζεται κατά μήκος μια επαφής M-H, δεν συμφωνούν απόλυτα με τις εξισώσεις όπως προκύπτουν στην περίπτωση της ιδανικής κατάστασης. Εκτός από τα διεπιφανειακά στρώματα στην επαφή, εμφανίζονται και διεπιφανειακές καταστάσεις, εκ των οποίων ξεχωριστής σημασίας είναι το φαινόμενο Schottky. Σύμφωνα με την θεωρία του Schottky, η ενέργεια που απαιτείται για την εκπομπή ενός φορέα από την επιφάνεια ενός μετάλλου στο κενό, αν σε απόσταση χ από την επιφάνειά του υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο, μειώνεται λόγω της εμφάνισης μιας ελκτικής δύναμης ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και ενός φορέα είδωλο κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου. Αντίστοιχα, η ενέργεια μειώνεται επίσης και κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου E σε απόσταση χ από την επιφάνεια του μετάλλου. Σύμφωνα με αυτή την περιγραφή, προκαλείται χαμήλωμα του φραγμού λόγω του φαινομένου Schottky και μείωση του ενεργού έργου εξόδου του μετάλλου για θερμοϊονική εκπομπή. Προσαρμόζοντας την θεωρία του Schottky στην περίπτωση της επαφής M-H, αρκεί να αντικαταστήσουμε το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο με το πεδίο στην διεπιφάνεια της επαφής και ύστερα από κατάλληλους υπολογισμούς προκύπτει ότι το χαμήλωμα του φράγματος στην επαφή δίνεται από την σχέση 5.4.

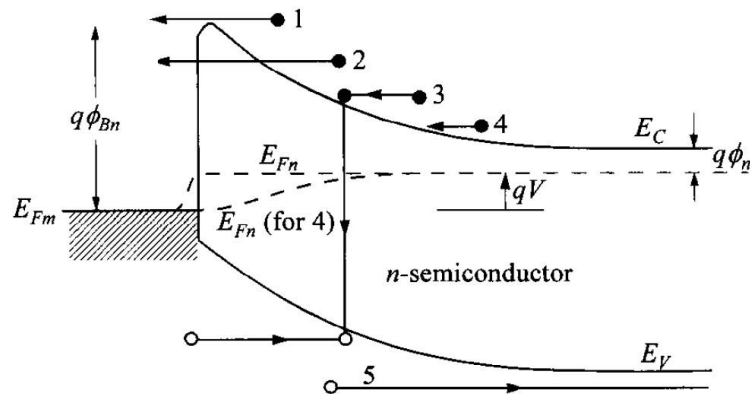
$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_s}} \quad (\Sigma\chi.5.4)$$

όπου ϵ_s η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού και E_m το πεδίο που αναπτύσσεται στην επαφή ακόμα και για μηδενική πόλωση λόγω των χωρικών φορτίων.

Αν και το χαμήλωμα του φράγματος λόγω του φαινομένου Schottky, είναι μικρό, για παράδειγμα μόνο $0.035V$ για $\epsilon_s = 12\epsilon_0$ και $E_m = 10^5 \frac{V}{cm}$, ωστόσο έχει ισχυρή επίδραση στις διαδικασίες μεταφοράς ρεύματος στα συστήματα μετάλλου-ημιαγωγού.

Πέραν του φαινομένου της ανάπτυξης του φράγματος δυναμικού στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού, αυτό που ως επί το πλείστον απασχολεί σε ένα τέτοιο σύστημα είναι η μεταφορά ρεύματος κατά μήκος της επαφής. Στις επαφές μετάλλου-ημιαγωγού η μεταφορά ρεύματος γίνεται κυρίως μέσω των φορέων πλειονότητας με τις εξής διαδικασίες:

- Εκπομπή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο υπερπηδώντας το φράγμα δυναμικού (Εικ.5.2-1)
- Φαινόμενο σήραγγος (Εικ.5.2-2)
- Επανασύνδεση φορέων στην περιοχή απογύμνωσης (Εικ.5.2-3)
- Διάχυση ηλεκτρονίων στην περιοχή απογύμνωσης (Εικ.5.2-4)
- Έγχυση οπών από το μέταλλο και διάχυσή τους στον ημιαγωγό (Εικ.5.2-5)



Εικόνα 5.2: Οι βασικές διαδικασίες μεταφοράς ρεύματος σε έναν n-τύπου ημιαγωγό σε ορθή πόλωση.

Η παραπάνω διαδικασίες μεταφοράς ρεύματος μπορούν να περιγραφούν επαρκώς από την θεωρία θερμιοτικής εκπομπής, υπό τις υποθέσεις ότι το ύψος του φράγματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από την ποσότητα kT , έχει αποκατασταθεί θερμική ισορροπία στο επίπεδο της εκπομπής φορέων και η εμφάνιση ροής ρεύματος στο επίπεδο αυτό δεν επηρεάζει την ισορροπία αυτή, ώστε να μπορεί να γίνει υπέρθεση δύο ροών ρεύματος, μία από το μέταλλο στον ημιαγωγό και μία από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Συνέπεια αυτών των υποθέσεων είναι ότι η ροή ρεύματος στην επαφή εξαρτάται μόνο από το ύψος του φράγματος και όχι από το σχήμα του.

Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση η πυκνότητα ρεύματος που εμφανίζεται στην επαφή είναι το άθροισμα των ηλεκτρονίων με τιμές ενεργειών επαρκείς ώστε να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού και προς τις δύο κατευθύνσεις, από το μέταλλο στον ημιαγωγό και από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Ακολουθώντας μια αλληλουχία υπολογισμών θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια έχουν μόνο κινητική ενέργεια και υπολογίζοντας το ολοκλήρωμα εκείνων των ηλεκτρονίων με ταχύτητες κάθετες προς την επαφή, προκύπτει ότι η συνολική πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την σχέση 5.5.

$$J_n = J_{TE} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\Sigma\chi.5.5)$$

όπου

$$J_{TE} \equiv A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{kT}\right) \quad (\Sigma\chi.5.6)$$

και A^* είναι η λεγόμενη ενεργός σταθερά του Richardson για θερμοϊονική εκπομπή, χαρακτηριστική για κάθε ημιαγωγό, η οποία εξαρτάται από την ενεργό μάζα των ηλεκτρονίων και τον προσανατολισμό των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

Εκτός από το ρεύμα που προέρχεται καθώς τα ηλεκτρόνια υπερπηδούν το φραγμό επαφής, στην περίπτωση των ημιαγωγών με υψηλή συγκέντρωση προσμίξεων ή και σε χαμηλές θερμοκρασίες, γίνεται σημαντική η συνεισφορά του ρεύματος σήραγγος. Έτσι, στο ρεύμα από θερμοϊονική εκπομπή προστίθεται και το ρεύμα σήραγγος και πλέον η συνολική πυκνότητα ρεύματος μπορεί να εκφραστεί από την σχέση 5.7.

$$J = J_o [\exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right) - 1] \quad (\Sigma\chi.5.7)$$

όπου J_o η πυκνότητα ρεύματος κόρου για $V = 0$ και η ο παράγοντας ιδανικότητας της επαφής. Για μηδενικό ρεύμα σήραγγος ή για επανασύνδεση στην περιοχή απογύμνωσης, η τιμή του J_o καθορίζεται μόνο από την θερμοϊονική εκπομπή και η τιμή του η τείνει στην μονάδα. Αντίστοιχα για υψηλές συγκεντρώσεις προσμίξεων ή και για χαμηλές θερμοκρασίες, εμφανίζεται το φαινόμενο σήραγγος και οι δύο παραπάνω τιμές αυξάνουν. [Sze S., 1981], [Πανούσης Ν., 2013]

Η παραπάνω ανάλυση έχει σκοπό να προσφέρει το θεωρητικό υπόβαθρο για την κατανόηση της τεχνικής των ηλεκτρικών μετρήσεων ρεύματος-τάσης, που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα για τον χαρακτηρισμό της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού.

5.1.2 Μετρήσεις χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης (καμπύλες I-V)

Στα πλαίσια της θεωρίας που αναπτύχθηκε παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από ηλεκτρικές μετρήσεις σε δείγματα με επαφή μετάλλου ημιαγωγού. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα από πυρίτιο με επαφή είτε χαλκού είτε ασημιού, υπέστησαν μετρήσεις των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης (I-V), οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στον χώρο του εργαστηρίου, τοποθετώντας το δείγμα πάνω σε κατάλληλα διαμορφωμένη βάση, η οποία φέρει μεταλλικές ακίδες και ηλεκτρόδια. Παράλληλα, το όλο σύστημα παρέχει την δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας του δειγματοφορέα και επομένως του δείγματος, ώστε να λαμβάνονται μετρήσεις σε διάφορες θερμοκρασίες για την μελέτη της εξάρτησης του φραγμού της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού από την θερμοκρασία.

Η επαφή μετάλλου ημιαγωγού θεωρείται επαφή Schottky και αναμένεται οι χαρακτηριστικές I-V να έχουν την μορφή των χαρακτηριστικών της απλής διόδου, η οποίες για κάποια χαρακτηριστική τιμή της τάσης 'ανοίγουν' και άγουν ρεύμα. Ο υπολογισμός του φράγματος δυναμικού Φ_b των επαφών, το οποίο καθορίζει εν γένει την απόδοση και την ποιότητα της επαφής, γίνεται μέσω της εκθετικής προσέγγισης των I-V χαρακτηριστικών στις μικρές τιμές των τάσεων, κατά την ορθή πόλωση των επαφών. Σύμφωνα με την σχέση 5.8, κανονικοποιώντας την τιμή του ρεύματος που εμφανίζεται στην επαφή ως προς το εμβαδό της μετρούμενης επαφής, τότε η πυκνότητα ρεύματος εμφανίζει εκθετική εξάρτηση από την εφαρμοζόμενη τάση στην επαφή.

$$J_s = J_{TE} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\Sigma\chi.5.8)$$

όπου

$$J_{TE} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (\Sigma\chi.5.9)$$

Επιλύοντας την σχέση 5.9 ως προς Φ_b , μπορούμε να υπολογίσουμε το ύψος του φράγματος σε μια επαφή.

5.2 Μορφολογικός και ποιοτικός χαρακτηρισμός

Με τον όρο μορφολογικός και ποιοτικός χαρακτηρισμός, εννοούμε εκείνες τις τεχνικές που επιτρέπουν την μεγεθυμένη απεικόνιση των προς μελέτη δομών, την στοιχειομετρική ανάλυση των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα και τον ποιοτικό έλεγχο της σταθερότητας των επαφών. Πιο αναλυτικά, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, όσο αναφορά τον μορφολογικό χαρακτηρισμό, έγινε χρήση οπτικού μικροσκοπίου, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM). Αντίστοιχα, για την στοιχειομετρική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε, ένα επιπλέον εργαλείο που παρέχεται από το μικροσκόπιο ηλεκτρικής δέσμης (SEM). Τέλος, ο ποιοτικός έλεγχος της επαφής πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής ‘scotch tape test’.

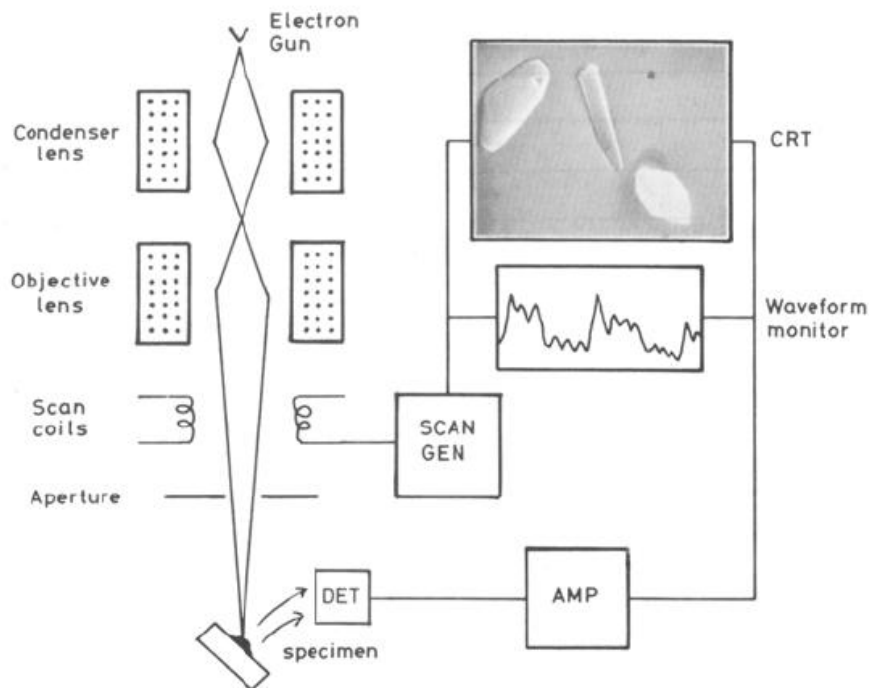
5.2.1 Οπτικό μικροσκόπιο

Για τον χαρακτηρισμό των δομών σε πρωταρχικό στάδιο και τον βασικό έλεγχο των επαφών ως προς την ομοιογένεια, έγινε χρήση ενός απλού οπτικού μικροσκοπίου που βρίσκεται στις εγκαταστάσεις του καθαρού χώρου στο ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ‘Δημόκριτος’. Το μικροσκόπιο αυτό παρέχει την δυνατότητα τοποθέτησης διαφόρων μεγεθών δειγμάτων στην ειδική βάση του και την απεικόνιση της επιθυμητής περιοχής του δείγματος μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η επιλογή της περιοχής προς απεικόνιση γίνεται μετακινώντας τη βάση του μικροσκοπίου μέσω κατάλληλων μικρομετρικών βενιέρων μετακίνησης. Αφού επιλεγεί η επιθυμητή περιοχή προς απεικόνιση, επιλέγεται ο φακός με την κατάλληλη μεγέθυνση και τέλος ρυθμίζεται, μέσω ενός βενιέρου, η εστίαση των οπτικών φακών ώστε να λαμβάνεται η καθαρότερη εικόνα. Η προβολή της μεγεθυμένης εικόνας στην οθόνη του υπολογιστή γίνεται μέσω κάμερας και με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού παρέχεται η δυνατότητα για πρόσθετη επεξεργασία της ληφθείσας εικόνας, καθώς και η δυνατότητα πρόχειρων υπολογισμών σχετικών με τις διαστάσεις των δομών στο δείγμα. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η χρήση του οπτικού μικροσκοπίου αποσκοπεί κυρίως στην οπτική παρατήρηση του δείγματος σε πρώτη φάση, χωρίς να παρέχει περαιτέρω πληροφορίες για την μικροδομή του δείγματος. Αναμφισβήτητα, όμως, αποτελεί ένα βασικό βήμα παρατήρησης του δείγματος πριν την μετέπειτα ανάλυσή του.

5.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελεί μια διάταξη μεγέθυνσης και απεικόνισης του ειδώλου ενός αντικειμένου, όπως και το οπτικό μικροσκόπιο, το οποίο αντί για δέσμη φωτός χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων και ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Πιο αναλυτικά, η αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης βασίζεται στην παραγωγή μίας δέσμης ηλεκτρονίων από ένα ηλεκτρονικό κανόνι, μέσω της θερμιονικής εκπομπής ηλεκτρονίων από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου. Κατά μήκος της διαδρομής που διανύουν τα ηλεκτρόνια μέχρι να φτάσουν στην επιφάνεια του δείγματος, συναντούν τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, οι οποίοι είναι πηνία τυλιγμένα γύρω από έναν πυρήνα μαλακού σιδήρου, ώστε στο κέντρο του πυρήνα να αναπτύσσεται μαγνητικό πεδίο για την ‘εστίαση’ της δέσμης των ηλεκτρονίων. Καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων αποκτά την επιθυμητή ενέργεια και διάμετρο, προσπίπτει στο δείγμα, όπου ακολουθούν μια αλληλουχία από γεγονότα, τα οποία είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό του ειδώλου. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται στο δείγμα ονομάζονται πρωτογενή και μπορούν να σκεδαστούν ελαστικά ή ανελαστικά μέσα στο δείγμα. Κατά την ελαστική σκέδαση τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τον πυρήνα ή τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb και αλλάζουν κατεύθυνση αλλά όχι ενέργεια. Η ελαστική σκέδαση κατά Bragg των ηλεκτρονίων, οδηγεί σε περίθλαση υπό συγκεκριμένες γωνίες χαρακτηριστικές της περιοδικής διάταξης των ατόμων στην επιφάνεια του δείγματος. Αντίστοιχα, κατά την ανελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων της δέσμης, η αλληλεπίδραση με το δείγμα προκαλεί είτε φωνονικές ταλαντώσεις πλέγματος, είτε πλασματικές ταλαντώσεις φορτίου, είτε ιονισμό των ατόμων του υλικού, με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινών-x, από τις οποίες, με την χρήση ανιχνευτή, είναι δυνατή η

ταυτοποίηση των στοιχείων από τα οποία προήλθαν. Στην τελευταία περίπτωση γίνεται η λήψη της στοιχειομετρικής ανάλυσης του δείγματος. Όμως, τα ηλεκτρόνια εκείνα που είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος, είναι τα λεγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία είναι χαμηλής ενέργειας ($<50\text{eV}$) και προέρχονται από την ανελαστική σκέδαση κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, καθώς και ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειών, τα οποία προέρχονται λόγω της οπισθοσκέδασης των ηλεκτρονίων της δέσμης από τον πυρήνα των ατόμων του δείγματος σε μεγαλύτερο βάθος.

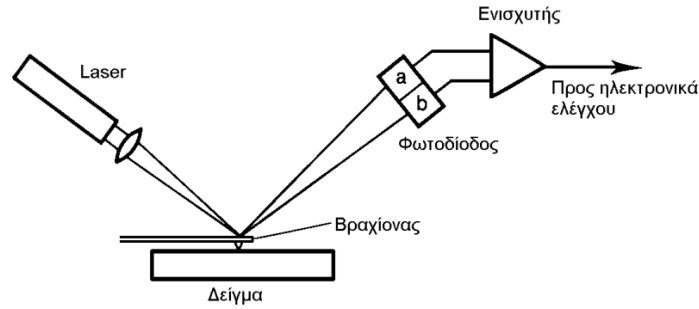


Εικόνα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση αρχής λειτουργίας ενός SEM [Μπούκος Ν., 2012].

Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από την ωφέλιμη μεγέθυνση του αντικειμενικού του φακού, αλλά κυρίως από την ελάχιστη διάμετρο δέσμης που είναι δυνατό να παραχθεί. Στα σύγχρονα SEM η διακριτική ικανότητα είναι $\sim 3-5\text{nm}$ και η ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης είναι τυπικά $1-40\text{keV}$. [Μπούκος Ν., 2012], [Παπαδημητρόπουλος Γ., 2014]

5.2.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM)

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης είναι μία τεχνική απεικόνισης της μορφολογίας ενός δείγματος, σαρώνοντας μία περιοχή του δείγματος και καταγράφοντας τις υψομετρικές διαφορές στην επιφάνειά του. Εν συντομία, η βασική αρχή λειτουργίας ενός AFM είναι η σάρωση ενός τμήματος της επιφάνειας του δείγματος από μία βελόνα λεία σε ατομικό επίπεδο, η οποία είναι τοποθετημένη πάνω σε έναν πολύ ελαστικό βραχίονα. Η μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος προκαλεί την μετατόπιση του βραχίονα, η οποία ανιχνεύεται από δέσμη laser. Πιο αναλυτικά, η πάνω μεριά του βραχίονα είναι γυαλισμένη, ώστε η δέσμη laser που προσπίπτει, να ανακλάται και να ανιχνεύεται από φωτοδίοδο. Η μετατόπιση του βραχίονα λόγω της μορφολογίας της επιφάνειας, διαταράσσει την ανίχνευση της δέσμης του laser, η οποία για να παραμείνει ανιχνεύσιμη, γίνεται ταυτόχρονη μετατόπιση του δείγματος μέσω ενός πιεζοηλεκτρικού συστήματος. Η τάση που απαιτείται για να γίνει αυτή η μετατόπιση του δείγματος, μετατρέπεται μέσω κατάλληλων ηλεκτρονικών σε σήμα το οποίο αναλύεται με χρήση κατάλληλου λογισμικού παρέχοντας εικόνα της τοπικής τοπογραφίας της επιφάνειας του δείγματος.

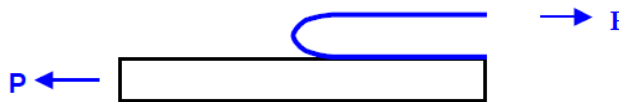


Εικόνα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση αρχής λειτουργίας ενός AFM [Παπαδημητρόπουλος Γ., 2014].

Ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης είναι δυνατόν να μετρήσει μετατοπίσεις της βελόνας έως και $0,01nm$. [Παπαδημητρόπουλος Γ., 2014]

5.2.4 Scotch tape test

Εκτός από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό, που επιτυγχάνεται μέσω της μικροσκοπικής ανάλυσης των δειγμάτων, υπάρχουν και διάφορες τεχνικές για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος. Στην περίπτωση του χαρακτηρισμού της πρόσφυσης μιας επαφής ανάμεσα σε δύο υλικά, συχνά χρησιμοποιείται η τεχνική του ‘scotch tape test’ ή όπως θα λέγαμε στα ελληνικά, της δοκιμασίας με το σελοτέιπ. Το scotch tape test είναι μία απλή τεχνική ποιοτικού χαρακτηρισμού, η οποία ελέγχει την ελάχιστη αντοχή της πρόσφυσης μεταξύ των δύο επιφανειών. Στην περίπτωσή μας, οι δύο επιφάνειες είναι εκείνη του μετάλλου, υπό την μορφή μεταλλικής πάστας, και εκείνη του ημιαγωγού, κυρίως πυριτίου. Κατά την δοκιμασία με το σελοτέιπ, μια λωρίδα αυτοκόλλητης ταινίας πιέζεται, ώσπου να κολλήσει στην μία επιφάνεια, και στη συνέχεια προκαλείται η αποκόλλησή της από την επιφάνεια, με αντίθετη φορά από την οποία κολλήθηκε, μέσω μιας ομαλής κίνησης παρόμοιας με την τεχνική της αποφλοιώσης. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής φαίνεται στην εικόνα 5.5, όπου P είναι το εφαρμοζόμενο φορτίο κατά την αποκόλληση της αυτοκόλλητης ταινίας.



Εικόνα 5.5: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής scotch tape test [Pritchett M., 2004].

Τα αποτελέσματα της δοκιμασίας αξιολογούνται σύμφωνα με την ποιοτική εξέταση των υποστρωμάτων, σε περίπτωση που είναι φανερή οποιαδήποτε μεταβίβαση του μετάλλου στην ταινία και εξέταση του τμήματος του μετάλλου που απομακρύνεται. Καθώς και η υπόλοιπη εκτεθειμένη επιφάνεια του υποστρώματος, αναλύεται κατάλληλα ώστε να διαπιστωθεί η ποιότητα της εναπομένουσας ποσότητας του μετάλλου. Ρυθμιστικοί παράγοντες που θα έπρεπε να λαμβάνονται υπόψη κατά την εφαρμογή της τεχνικής είναι το πραγματικό πάχος της αυτοκόλλητης ταινίας, πριν και μετά το τεστ καθώς και η ταχύτητα και ένταση της δύναμης αποκόλλησης. [Pritchett M., 2004]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Τα προς μελέτη δείγματα

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει περιγραφή των δειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Θα γίνει αναφορά στις διεργασίες που υπέστησαν τα δείγματα ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες, καθώς και οι συνθήκες κατά την επεξεργασία των δειγμάτων. Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα γίνει μια κατηγοριοποίηση και κωδικοποίηση ονομάτων στα δείγματα ώστε να είναι πιο απλός ο περαιτέρω σχολιασμός. Επίσης, παρατίθενται μερικές αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες ώστε να είναι πιο ολοκληρωμένη η εικόνα των δειγμάτων.

6.1 Οι πρώτες ύλες

Με τον όρο πρώτες ύλες στη παρούσα υποενότητα, εννοούμε το είδος των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και τα υλικά για την ανάπτυξη των επιπλέον στρωμάτων στα δείγματα.

6.1.1 Υποστρώματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου

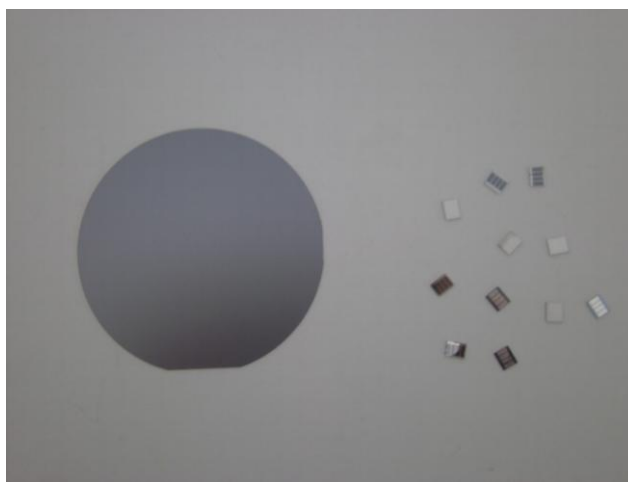
Όσο αναφορά τα υποστρώματα, αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε το πυρίτιο. Κατασκευάστηκαν δομές με βάση το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο αλλά και με βάση δισκίδια κρυσταλλικού πυριτίου. Με τον όρο υποστρώματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου, αναφερόμαστε στα εμπορικά διαθέσιμα φύλλα πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα, τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από βιομηχανικές εφαρμογές και είναι τετράγωνα φύλλα ακμής $\sim 15,5\text{cm}$ και πάχους $\sim 220\mu\text{m}$. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, τα φύλλα αυτά κόβονταν σε μικρότερα κομμάτια, διαφόρων μεγεθών, ώστε να είναι πιο εύκολος και αποδοτικός ο χειρισμός τους. Λόγω της ύπαρξης διαφορετικών ειδών και μεγεθών κρυστάλλων στο φύλλο πολυκρυσταλλικού πυριτίου, απαιτείται προσεκτικός και λεπτός χειρισμός των δειγμάτων γιατί είναι ιδιαίτερα εύθραυστα. Στην εικόνα 6.1 φαίνεται αριστερά η μορφή ενός υποστρώματος πολυκρυσταλλικού πυριτίου πριν κοπεί και δεξιά φαίνονται τα κομμένα κομμάτια που χρησιμοποιήθηκαν στις διάφορες μετρήσεις.



Εικόνα 6.1: Τετράγωνο φύλλο πολυκρυσταλλικού πυριτίου αριστερά και κομμάτια πολυκρυσταλλικού πυριτίου δεξιά.

6.1.2 Υποστρώματα κρυσταλλικού πυριτίου

Αντίστοιχα, με τον όρο υποστρώματα κρυσταλλικού πυριτίου, αναφερόμαστε σε δισκίδια κρυσταλλικού πυριτίου διαμέτρου 3 ιντσών και προσανατολισμό ανάπτυξης των κρυστάλλων (100). Τα υποστρώματα αυτά υπέστησαν τροποποιήσεις, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις του καθαρού χώρου στο ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος', όπως είναι ο καθαρισμός, η θερμική οξείδωση και η λιθογραφία, αλλά και με διεργασίες εκτός καθαρού χώρου, όπως η αποτύπωση επαφών με screen-printing. Εν τέλει, τα δισκίδια κόβονταν στο επιθυμητό σχήμα και μέγεθος, ώστε να χρησιμοποιηθούν στις αντίστοιχες εφαρμογές. Στην εικόνα 6.2 φαίνονται στα αριστερά ένα 3'' δισκίδιο κρυσταλλικού πυριτίου πριν υποστεί καμία διεργασία και στα δεξιά κομμένες ολοκληρωμένες δομές από δισκίδιο κρυσταλλικού πυριτίου.



Εικόνα 6.2: Τρι-ίντσο δισκίδιο κρυσταλλικού πυριτίου αριστερά και κομμένες δομές κρυσταλλικού πυριτίου δεξιά.

6.1.3 Εναποτιθέμενα λεπτά υμένια

Στα παραπάνω υποστρώματα αναπτύχθηκαν και άλλα στρώματα, τα οποία επιτελούν κάποιο λειτουργικό σκοπό στις τελικές δομές. Τα στρώματα αυτά είναι συνήθως λεπτά υμένια, τα οποία αναπτύσσονται είτε θερμικά, είτε με χημική τροποποίηση της επιφάνειας είτε με άλλες φυσικές ή χημικές μεθόδους.

Πιο συγκεκριμένα, στα υποστρώματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου έγιναν εναποθέσεις λεπτών φιλμ βολφραμίου μέσω της τεχνικής CVD (χημική εναπόθεση ατμών). Επίσης, αναπτύχθηκαν λεπτά φιλμ νιτρίδιου του τιτανίου μέσω της τεχνικής sputtering. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η χημική τροποποίηση των υποστρωμάτων κατά την δημιουργία των SAMs (Self-Assembly-Monolayers) από MPTMS και MDPA, όπου αναπτύσσεται πάνω στο υπόστρωμα ένα λεπτό φιλμ, ατομικού πάχους, το οποίο δρα ως σύνδεσμος ανάμεσα στο πυρίτιο και το χαλκό. Τέλος, στα υποστρώματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου, πραγματοποιήθηκε επιμετάλλωση με χαλκό και ασήμι μέσω της τεχνικής screen-printing.

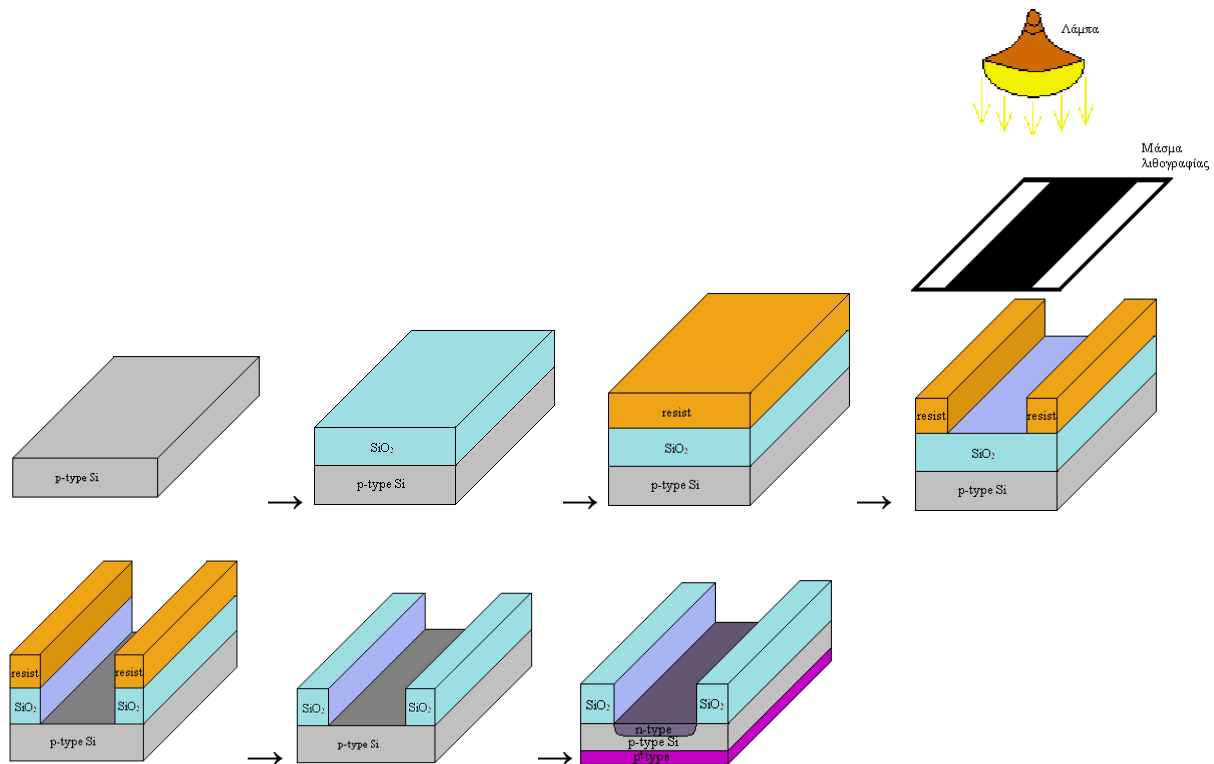
Αντίστοιχα, στα υποστρώματα κρυσταλλικού πυριτίου, εκτελέστηκαν διεργασίες για την ανάπτυξη των επιθυμητών ενδιάμεσων στρωμάτων που και σε αυτή την περίπτωση, τα στρώματα αυτά επιτελούν λειτουργικό σκοπό. Αρχικά, σε όλα τα δισκίδια κρυσταλλικού πυριτίου, εκτελέστηκαν μία σειρά διεργασιών εντός του καθαρού χώρου του ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'. Οι διεργασίες αυτές, με τη σειρά που εκτελέστηκαν είναι οι εξής:

- Ανάπτυξη οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) πάχους $\sim 1000\text{\AA}$, μέσω ξηρής οξείδωσης σε φούρνο, στους 1050°C .
- Λιθογραφία και εγχάραξη του οξειδίου ώστε να γίνει ο προσδιορισμός των τελικών δομών και η κοπή του πυριτίου να γίνει πάνω σε οξείδιο, ώστε να αποφευχθούν τυχόν ατέλειες στη δομή του πυριτίου λόγω των θραυσμάτων κατά την κοπή.
- Ιοντικές εμφυτεύσεις στην φωσφόρου στην μπροστινή μεριά και βορίου στην πίσω μεριά του πυριτίου, ώστε να δημιουργηθεί μια $n^+ - p - p^+$ επαφή.

Στη συνέχεια, εκτελέστηκαν και άλλες διεργασίες εναπόθεσης υμενίων στα δείγματα, όπως οι εξής:

- Εναπόθεση βολφραμίου ή νιτρίδιου του τιτανίου ως ενδιάμεσο φράγμα διάχυσης
- Επιμετάλλωση χαλκού ή ασημιού μέσω screen-printing.

Στο διάγραμμα ροής που φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 6.3), δίνεται ποιοτικά η μορφή του δισκιδίου στα διάφορα στάδια διεργασιών που πραγματοποιήθηκαν στον καθαρό χώρο.



Εικόνα 6.3: Ποιοτικό διάγραμμα ροής διεργασιών στα δισκίδια κρυσταλλικού πυριτίου.

6.2 Κωδικοποίηση ονομάτων

Στο σημείο αυτό θα ήταν χρήσιμη μία κωδικοποίηση των ονομάτων των δειγμάτων με τέτοιο τρόπο που να είναι σύντομος αλλά και χαρακτηριστικός για κάθε κατηγορία δειγμάτων. Επομένως, δείγματα τα οποία έχουν ως βάση το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο θα φέρουν το χαρακτηριστικό p-Si, ενώ δείγματα από κρυσταλλικό πυρίτιο θα φέρουν το c-Si. Επίσης, ανάλογα με τα στρώματα υλικών που φέρει κάθε δείγμα, ακολουθώντας τη σειρά που έχουν εναποτεθεί στο πυρίτιο, θα αναφέρονται με Al για το αλουμίνιο, με Ag για το ασημί, με Cu για το χαλκό, με W για το βολφράμιο, με TiN για το νιτρίδιο του τιτανίου, με MPTMS για τα SAMs από MPTMS

και με MDPA για τα SAMs από MDPA. Τέλος, ανάλογα με την τεχνική που έχει χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση του κάθε στρώματος, αυτή θα αναφέρεται, όπου κρίνεται απαραίτητο, με την ένδειξη (s-p) για την τεχνική screen-printing και με (sp) για το sputtering.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Δοκιμές για επιμετάλλωση με screen-printing

Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί ουσιαστικά το πρώτο μέρος των πειραματικών δοκιμών της παρούσας εργασίας. Στις ενότητες που ακολουθούν θα γίνει παρουσίαση των πειραματικών δοκιμών που εκτελέστηκαν, καθώς και ανάλυση των μετρούμενων μεγεθών που προέκυψαν, στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης εικόνας σχετικά με την τεχνική screen-printing και τις διεργασίες του στεγνώματος (drying) και του ψησίματος (firing) των μεταλλικών παστών. Ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων και η εξαγωγή συμπερασμάτων προκύπτει ύστερα από ανάλυση μέσω πινάκων, διαγραμμάτων, εικόνων μικροσκοπίου και φωτογραφιών.

7.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Οι απόπειρες επιμετάλλωσης πραγματοποιήθηκαν κυρίως σε υποστρώματα από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο πάχους μερικών δεκάδων μικρομέτρων, τα οποία προέρχονται από βιομηχανικές εφαρμογές. Στα δείγματα αυτά σχηματίστηκαν, μέσω κατάλληλου πλαισίου αποτύπωσης, γραμμές από μεταλλικές πάστες, είτε ασημιού είτε χαλκού, οι οποίες στεγνώθηκαν και ψήθηκαν είτε σε συνθήκες περιβάλλοντος του εργαστηρίου είτε σε ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι πάστες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν για το ασήμι ο κωδικός PS33-610 της εταιρίας Ferro και για τον χαλκό, κυρίως, ο κωδικός C7257 της εταιρίας Heraeus, καθώς και οι κωδικοί C3700, C3701 και PCC11827. Σε πρώτη φάση, ακολουθήθηκαν, ως προς το στέγνωμα και το ψήσιμο οι οδηγίες όπως αυτές προτείνονται από την κατασκευάστρια εταιρία των μεταλλικών παστών, όμως στην συνέχεια κρίθηκε σκόπιμος ο έλεγχος των συνθηκών της πίεσης και της θερμοκρασίας κατά το στέγνωμα και το ψήσιμο.

Ο πίνακας 7.1 που φαίνεται παρακάτω αφορά δοκιμές για επιμετάλλωση δομών με βάση το πυρίτιο, με χρήση της τεχνικής screen-printing. Σκοπός της μελέτης είναι η εφαρμογή της βιομηχανικής μεθόδου της αποτύπωσης μέσω διαπερατού πλέγματος και η δημιουργία αγωγίων γραμμών σε υποστρώματα που προορίζονται για εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, με τελικό στόχο τον προσδιορισμό των κατάλληλων συνθηκών για την επίτευξη σταθερών και λειτουργικών μεταλλικών επαφών. Στην πρώτη στήλη του πίνακα 7.1, φαίνεται η αρίθμηση των δειγμάτων και σε παρένθεση η ημέρα και ο μήνας που φτιάχτηκαν. Στην δεύτερη στήλη, φαίνονται τα στρώματα που φέρει το κάθε δείγμα σύμφωνα με την κωδικοποίηση ονομάτων που αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στην τρίτη στήλη, περιγράφονται εν συντομία οι συνθήκες του στεγνώματος και του ψησίματος που εκτελέστηκαν σε κάθε δείγμα και τέλος στην τέταρτη στήλη, καταγράφονται υπό μορφή σχολίων μερικές παρατηρήσεις που προέκυψαν κατά την επεξεργασία των δειγμάτων. Βασική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός αν ήταν εφικτή ή όχι η δημιουργία κόλλησης στα δείγματα. Αυτό προκύπτει από την ανάγκη η μεταλλική επαφή να είναι ανθεκτική στη κόλληση με καλώς και κατά την διασύνδεση φωτοβολταϊκών διατάξεων μεταξύ τους είναι απαραίτητη η κόλληση.

Στον πίνακα 7.1 οι συντομογραφίες d.T, d.t., f.T. και f.t. αφορούν την θερμοκρασία του στεγνώματος, την χρονική διάρκεια του στεγνώματος, την θερμοκρασία του ψησίματος και την χρονική διάρκεια του ψησίματος αντίστοιχα. Όπου αναφέρεται σε παρένθεση η ένδειξη (LP), υποδεικνύεται ότι η διεργασία έχει γίνει στον θάλαμο με ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Δείγμα	Περιγραφή	Συνθήκες	Παρατηρήσεις	
No1 (1/10)	p-Si/Ag(PS33-610)	d.T:292°C/d.t:60'' f.T:820°C/f.t:3''	*Η κόλληση δεν ήταν σταθερή.	
No2 (1/10)	-/-	-/-	*Κατά το drying απευθείας στους 290°C εξατμίζεται ο διαλύτης και δημιουργούνται πόροι στην επαφή.	
No3 (1/10)	-/-	-/-		
No4 (1/10)	-/-	-/-		
No5 (1/10)	-/-	d.T:292°C/d.t:60'' f.T:820°C/f.t:10''		
No6 (1/10)	-/-	d.T:292°C/d.t:60'' f.T:860°C/f.t:3''		
No1.1 (2/10)	p-Si/Ag(PS33-610)	d.T:120°C/d.t:3'-3':30'' f.T:890°C/f.t:3''		*Γενικά το Ag καιγόταν κατά την εισαγωγή στο φούρνο και οι επαφές ξεκόλλαγαν. *Σε όσα δεν ξεκόλλησαν οι κόλληση δεν ήταν καθόλου σταθερή. *Κρίθηκε σκόπιμο η εισαγωγή στον φούρνο σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας.
No1.2 (2/10)	p-Si/Ag(PS33-610)- 2layers	d.T:120°C/d.t:3'-3':30'' f.T:800°C/f.t:3''		
No1.3 (2/10)	-/-	d.T:120°C/d.t:3'-3':30'' f.T:800°C/f.t:7''		
No2.1 (2/10)	-/-	d.T:125°C/d.t:5' f.T:820°C/f.t:3''		
No2.2 (2/10)	-/-	d.T:125°C/d.t:7' f.T:830°C/f.t:3''		
No2.3 (2/10)	-/-	d.T:125°C/d.t:9' f.T:830°C/f.t:3''		
No3.1 (2/10)	-/-	d.T:205°C/d.t: 2':30''-3':30'' f.T:800°C/f.t:3''		
No3.2 (2/10)	-/-	d.T:205°C/d.t: 3':30''-5':30'' f.T:820°C/f.t:3''		
No4.1 (2/10)	-/-	d.T:148-173°C/d.t: 3' f.T:810°C/f.t:3''		
No4.2 (2/10)	-/-	d.T:170-175°C/d.t: 4'-3' f.T:840°C/f.t:3''		
No4.3 (2/10)	p-Si/Ag(PS33-610)	d.T:175°C/d.t: 3' f.T:850°C/f.t:3''		
No4.4 (2/10)	p-Si/Ag(PS33-610)- 2layers	d.T:177-181°C/d.t: 2'-5' f.T:850°C/f.t:3''		
No1 (3/10)	p-Si/Ag(PS33-610)- 2layers	d.T:257-270°C/d.t: 1' f.T:800°C/f.t:3''	*Γενικά η επαφή είναι οπτικά καλή αλλά η κόλληση δεν είναι σταθερή. *Στο γυαλί δεν είναι σταθερή η κόλληση.	
No2 (3/10)	p-Si/Ag(PS33-610)	d.T:268°C/d.t: 1' f.T:820°C/f.t:3''		
No3 (3/10)	p-Si/Ag(PS33-610)- 2layers	d.T:230-235°C/d.t: 1'-1':30'' f.T:830°C/f.t:3''		
No4 (3/10)	-/-	d.T:238-235°C/d.t: 1' f.T:845°C/f.t:3''		
No5 (3/10)	p-Si/Ag(PS33-610)	d.T:232°C/d.t: 1' f.T:850°C/f.t:3''		

No6 (3/10)	-/-	d.T:230->250°C/d.t: 1':30'' f.T:810°C/f.t:6''	
No7 (3/10)	-/-	d.T:230->250°C/d.t: 1':30'' f.T:820°C/f.t:3''	
No8 (3/10)	-/-	d.T:230->250°C/d.t: 1':30'' f.T:830°C/f.t:3''	
No9 (3/10)	-/-	d.T:250°C/d.t: 1':30'' f.T:840°C/f.t:3''	
No10 (3/10)	-/-	d.T:200°C/d.t: 1' f.T:805°C/f.t:6''	
No11 (3/10)	glass/Ag(PS33-610)	d.T:205°C/d.t: 2' f.T:810°C/f.t:3''	
No1 (4/10)	p-Si/Ag(PS33-610)	d.T:210→219°C/d.t: 2' f.T:230→818°C/f.t:3':30''	<p>*Όλα τα drying έγιναν για 60'' στο κέντρο του hotplate.</p> <p>*Όλα τα firing έγιναν για 3'' στο peak της θερμοκρασίας.</p> <p>*Γενικά η κολλήσεις δεν είναι σταθερές.</p> <p>*Το process με ομαλές μεταβολές της θερμοκρασίας είχε καλύτερα αποτελέσματα</p>
No2 (4/10)	-/-	d.T:230°C/d.t: 2' f.T:500→820°C/f.t:2'	
No3 (4/10)	-/-	d.T:230→245°C/d.t: 2' έκανα 2° στρώμα Ag,χάλασε στο ψήσιμο	
No4 (4/10)	-/-	d.T:248°C/d.t: 2' f.T:320→834°C/f.t:2':30''	
No5 (4/10)	glass/Ag(PS33-610)	d.T:250°C/d.t: 3' f.T:250→820°C/f.t:3'	
No6 (4/10)	-/-	d.T:245°C/d.t: 4':30'' f.T:700°C/f.t:10''	
No7 (4/10)	p-Si/Ag(PS33-610)	d.T:202°C/d.t: 2':30'' f.T:180→800°C/f.t:3'	
No8 (4/10)	-/-	d.T:250°C/d.t: 2' f.T:375→820°C/f.t:3'	
No9 (4/10)	-/-	d.T:273°C/d.t: 2' f.T:189→822°C/f.t:3'	
No10 (4/10)	-/-	d.T:250°C/d.t: 2':30'' f.T:210→814°C/f.t:3'	
No11 (4/10)	-/-	d.T:243°C/d.t: 2' f.T:311→800°C/f.t:3'	
No12 (4/10)	glass/Ag(PS33-610)	d.T:261°C/d.t: 3' f.T:300→500°C/f.t:6'	
No13 (4/10)	-/-	d.T:263°C/d.t: 3' f.T:300→554°C/f.t:5'	
No1 (7/10)	c-Si/Al/Ag(PS33-610)	d.T:244°C/d.t: 2' f.T:200→402°C/f.t:3'	<p>*Σε όλα δεν είναι δυνατή η κόλληση, ξεκολλάει η επαφή.</p> <p>*Δοκίμασα σε σκέτα δείγματα να κάνω</p>
No2 (7/10)	-/-	d.T:280°C/d.t: 1':30'' f.T:254→412°C/f.t:2'	
No3 (7/10)	-/-	d.T:279°C/d.t: 1':30'' f.T:255→416°C/f.t:2'	
No4 (7/10)	-/- (μόνο αυτό το δείγμα paint το Ag)	d.T:285°C/d.t: 1':30'' f.T:276→498°C/f.t:2'	
No5 (7/10)	-/-	d.T:223°C/d.t: 1':30''	

		f.T:200→418°C/f.t:5'	annealing σε διάφορες θερμοκρασίες και μέσω της I-V να βρω σε ποια θερμοκρασία γίνεται ευθεία η χαρακτηριστική. Χαλαίει γύρω στους 530°C.
No6 (7/10)	-/-	d.T:277°C/d.t: 1':30'' f.T:200→411°C/f.t:4'	
No7 (7/10)	-/-	d.T:268°C/d.t: 1':30'' f.T:200→411°C/f.t:4'	
No8 (7/10)	-/-	d.T:280°C/d.t: 1':30'' f.T:230→407°C/f.t:3'	
No9 (7/10)	-/-	d.T:236°C/d.t: 1':15'' f.T:380→805°C/f.t:2':30''	
No10 (7/10)	-/-	d.T:247°C/d.t: 1':15'' f.T:520→804°C/f.t:1':52''	
No11 (7/10)	-/-	d.T:259°C/d.t: 1':15'' f.T:230→500°C/f.t:3'	
No12 (7/10)	-/-	d.T:259°C/d.t: 1':15'' f.T:225→500°C/f.t:3'	
No13 (7/10)	-/-	d.T:258°C/d.t: 1':30'' f.T:260→450°C/f.t:3'	
No14 (7/10)	-/-	d.T:259°C/d.t: 1':30'' f.T:249→500°C/f.t:3'	
No1 (8/10)	c-Si/Al/Ag(PS33-610)	χάλασε	*Γενικά δεν κόλλησαν οι επαφές.
No2 (8/10)	-/-	d.T:258°C/d.t: 1':30'' f.T:252→450°C/f.t:5'	
No3 (8/10)	-/-	d.T:277°C/d.t: 1':30'' f.T:360→450°C/f.t:10'	
No4 (8/10)	-/-	d.T:269°C/d.t: 1':20'' f.T:160→407°C/f.t:30'	
No5 (8/10)	-/-	d.T:269°C/d.t: 1':30'' f.T:400→420°C/f.t:30'	
No6 (8/10)	-/-	d.T:269°C/d.t: 1':20'' f.T:400→420°C/f.t:30'	
No8 (8/10)	-/-	d.T:269°C/d.t: 1':20'' f.T:400→420°C/f.t:30'	
No9 (8/10)	-/-	d.T:270°C/d.t: 1':30'' f.T:270→368°C/f.t:60'	
No10 (8/10)	-/-	-/-	
No11 (8/10)	-/-	-/-	*Τα δείγματα μετά το drying τα άφησα στο hotplate και αύξησα την θερμοκρασία για το firing.
No12 (8/10)	-/-	-/-	
No1 (9/10)	p-Si/Cu(C7257)	d.T:128°C/d.t:15':44'' f.T:100→900°C/f.t:20'up&9'cns	
No2 (9/10)	-/-	d.T:130°C/d.t:15':44'' f.T:165→607°C/f.t:14'up&30'cns	*Ο Cu λόγω της υψηλής θερμοκρασίας οξειδώνεται και διαχέεται στο Si.
No3 (9/10)	-/-	d.T:125°C/d.t:15':45'' f.T:110→400°C/f.t:15'up&40'cns	

No4 (9/10)	-/-	d.T:129°C/d.t:16' f.T:96→900°C/f.t:22'up&8'cns	*Ακόμα και για μικρότερες θερμοκρασίες firing δεν γίνεται κόλληση.
No5 (9/10)	-/-	d.T:128°C/d.t:15':35'' f.T:101→903°C/f.t:20'up&9'cns	
No1 (10/10)	p-Si/Cu(C7257)	d.T:126°C/d.t:15' f.T:102→920°C/f.t:20'up&9'cns	*Πρόσθεσα ροή N ₂ κατά το firing ώστε να περιορίσω την οξείδωση. *Δεν γίνεται κόλληση. *Σημάδια οξείδωσης. *Ο Cu διαχέεται στο Si και περνάει στην πίσω μεριά.
No2 (10/10)	-/-	d.T:127°C/d.t:15' f.T:150→903°C/f.t:21'up&10'cns	
No3 (10/10)	-/-	d.T:129°C/d.t:15' f.T:168→906°C/f.t:20'up&9'cns	
No4 (10/10)	-/-	d.T:129°C/d.t:15' f.T:145→900°C/f.t:20'up&9'cns	
No5 (10/10)	-/-	d.T:130°C/d.t:15' f.T:256→900°C/f.t:20'up&9'cns	
No2 (17/10)	p-Si/W/Cu(C7257)	d.T:130°C/d.t:15' f.T:120→900°C/f.t:22'up&9'cns	*Φαίνεται να οξειδώνεται και το Tungsten και ο Cu.
No1 (18/10)	p-Si/W	d.T:128°C/d.t:15' f.T:110→900°C/f.t:23'up&9'cns	
No1 (21/10)	p-Si/TiN/Cu(C7257)	d.T:128°C/d.t:15' f.T:118→900°C/f.t:23'up&9'cns	*Αλλαγή του χρώματος κατά το ψήσιμο λόγω οξείδωσης
No2 (21/10)	-/-	d.T:131°C/d.t:15' f.T:320→900°C/f.t:23'up&9'cns	
No3 (21/10)	p-Si/TiN/Ag(PS33-610)	d.T:270°C/d.t:60'' f.T:358→850°C/f.t:3''	*Σταθερή κόλληση
No1 (22/10)	p-Si/TiN/Cu(C7257)	d.T:129°C/d.t:15' f.T:102→610°C/f.t:24'up&15'cns	*Οπτικά καλή επαφή
No2 (22/10)	-/-	d.T:130°C/d.t:15' f.T:112→900°C/f.t:21'up&9'cns	*Διάχυση στο Si και οξείδωση
No1 (31/10)	p-Si/W/Cu(C7257)	d.T:125°C/d.t:15' (LP)f.T:~23→600°C/f.t:14'up&30'cns	*Το annealing έγινε σε χαμηλή πίεση με forming gas. *Μη σταθερές επαφές και κολήσεις. *Ο Cu δεν κόλλησε στα δείγματα.
No2 (31/10)	-/-	-/-	
No3 (31/10)	-/-	-/-	
No4 (31/10)	-/-	-/-	
No5 (31/10)	-/-	d.T:125°C/d.t:15' (LP) f.T:~23→415°C/f.t:7'up&30'cns	
Small cells(31/10)	c-Si/W/ Cu(C7257)	-/-	
No1 (4/11)	p-Si/TiN/Cu(C7257)	d.T:127°C/d.t:15' (LP)f.T:~23→595°C/f.t:14'up&30'cns	*Έγινε σταθερή κόλληση

No2 (4/11)	p-Si/TiN/Cu(C3701)	d.T:130°C/d.t:10' (LP)f.T:~23→595°C/f.t:14'up&30'cns	
No3 (4/11)	p-Si/TiN/Cu(C3700)	d.T:130°C/d.t:10' (LP)f.T:~23→595°C/f.t:14'up&30'cns	*Πηχτή η πάστα του Cu και δεν πέρασε καλά το grid.
No1 (8/11)	c-Si/Al/W	-	Ως αναφορά
No2 (8/11)	c-Si/Al/W/Cu(C7257)	d.T:130°C/d.t:18' (LP)f.T:~20→450°C/f.t:7'.20''up&40'cns	*Μετά το annealing ξεκόλλησαν οι επαφές
No3 (8/11)	c-Si/Al/W/Cu(PCC11827)	d.T:133°C/d.t:10' (LP)f.T:~20→450°C/f.t:7'.20''up&40'cns	
No4 (8/11)	c-Si/Al/W/ Cu(CL81-10240)	d.T:128°C/d.t:15' (LP)f.T:~20→450°C/f.t:7'.20''up&40'cns	
No5 (8/11)	c-Si/Al/W/Cu(C3301)	d.T:128°C/d.t:10' δεν έκανα annealing	
No1 (20/11)	c-Si/Al/Ag	d.T:257°C/d.t:1' (LP)f.T:~24→500°C/f.t:6':30''up&3'cns	*Μετά το annealing ξεκόλλησαν οι επαφές
No2 (20/11)	-/-	d.T:257°C/d.t:1' (LP)f.T:~24→500°C/f.t:6':30''up&3'cns	
No3 (20/11)	-/-	d.T:257°C/d.t:1' (LP)f.T:~24→500°C/f.t:6':30''up&3'cns	
No4 (20/11)	-/-	d.T:257°C/d.t:1' (LP)f.T:~24→500°C/f.t:6':30''up&3'cns	
No5 (20/11)	c-Si/Al/Cu(PCC11827)	d.T:130°C/d.t:10' (LP)f.T:~20→450°C/f.t:7'.20''up&40'cns	
No6 (20/11)	c-Si/Al/Cu(CL81-10240)	d.T:130°C/d.t:15' (LP)f.T:~20→450°C/f.t:7'.20''up&40'cns	
No7 (20/11)	c-Si/Al/Cu(C7257)	-/-	
No8 (20/11)	-/-	-/-	
No9 (20/11)	c-Si/Al/W/Cu(C7257)	-/-	
No10 (20/11)	c-Si/Al/W/ Cu(CL81-10240)	-/-	
No11 (20/11)	c-Si/Al/W/Cu(PCC11827)	d.T:130°C/d.t:10' (LP)f.T:~20→450°C/f.t:7'.20''up&40'cns	
No1 (21/11)	p-Si/Al/Cu(C7257)	d.T:125°C/d.t:15' (LP) f.T:~15→495°C/f.t:7'up&30'cns	*Δεν έγιναν σταθερές κολλήσεις.
No2 (21/11)	p-Si/Al/Cu(PCC11827)	d.T:130°C/d.t:10' (LP) f.T:~15→495°C/f.t:7'up&30'cns	
No3 (21/11)	p-Si/Al/Cu(CL81-10240)	d.T:125°C/d.t:15' (LP) f.T:~15→495°C/f.t:7'up&30'cns	
No4 (21/11)	p-Si/Al/Ag	d.T:260°C/d.t:~1' (LP) f.T:~24→500°C/f.t:6':30''up&3'cns	
No1	p-Si/Al/TiN/Cu(C7257)	d.T:127°C/d.t:15'	

(26/11)		(LP)f.T:~18→470°C/f.t:6'.30''up&40'cns	
No2 (26/11)	p-Si/Al/TiN/ Cu(PCC11827)	d.T:131°C/d.t:10' (LP)f.T:~18→470°C/f.t:6'.30''up&40'cns	
No3 (26/11)	p-Si/Al/TiN/ Cu(CL81-10240)	d.T:126°C/d.t:15' (LP)f.T:~18→470°C/f.t:6'.30''up&40'cns	
No4 (26/11)	p-Si/Al/TiN/Ag	d.T:250°C/d.t:~1' (LP)f.T:~18→470°C/f.t:6'.30''up&40'cns	
No5 (26/11)	p-Si/Al/TiN/Cu(C7257)	d.T:125°C/d.t:15' (LP)f.T:~18→470°C/f.t:6'.30''up&40'cns	
No1 (28/11)	p-Si/Al/SAMs(MPTMS)/ Cu(C7257)	d.T:125°C/d.t:15' (LP)f.T:~13→450°C/f.t:6'.30''up&40'cns	*Όχι σταθερές κόλλησεις.
No2 (28/11)	p-Si/Al/SAMs(MPTMS)/ Cu(PCC11827)	d.T:130°C/d.t:10' (LP)f.T:~13→450°C/f.t:6'.30''up&40'cns	
No3 (28/11)	p-Si/Al/SAMs(MPTMS)/ Cu(CL81-10240)	d.T:125°C/d.t:15' (LP)f.T:~13→450°C/f.t:6'.30''up&40'cns	
No1 (2/12)	p-Si/Al/W/Cu(C7257)	d.T:125°C/d.t:15' (LP)f.T:~10→500°C/f.t:7'up&30'cns	*Σταθερή κόλληση
No2 (2/12)	p-Si/Al/W/Cu(PCC11827)	d.T:130°C/d.t:10' (LP)f.T:~10→500°C/f.t:7'up&30'cns	*Όχι σταθερή κόλληση
No3 (2/12)	p-Si/Al/W/ Cu(CL81-10240)	d.T:125°C/d.t:15' (LP)f.T:~10→500°C/f.t:7'up&30'cns	*Σταθερή κόλληση
No1 (10/12)	p-Si/Al/W/Cu(C7257)	d.T:125°C/d.t:15' (LP)f.T:~24→505°C/f.t:7':30''up&40'cns	*Σταθερή κόλληση
No2 (10/12)	p-Si/Al/W/ Cu(CL81-10240)	-/-	

Πίνακας 7.1: Πίνακας παρουσίασης δοκιμών για επιμετάλλωση με screen-printing.

Σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 7.1, μπορεί να γίνει ένας σχολιασμός των παρατηρήσεων και μια ομαδοποίηση συμπερασμάτων, τα οποία θα είναι χρήσιμα για τις μετέπειτα εργασίες.

7.2 Ανάλυση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

Οι πρώτες προσπάθειες έγιναν με στόχο την προσέγγιση της τεχνικής screen-printing σε συνθήκες βιομηχανικές, δηλαδή όπως θα ήταν εφικτό να εφαρμοστεί και σε κλίμακα μαζικής παραγωγής. Για το λόγο αυτό, στήθηκε ένα σύστημα, το οποίο αποτελείται από τρεις σταθμούς επεξεργασίας του δείγματος.

- Στον πρώτο σταθμό το δείγμα περνά από το στάδιο της αποτύπωσης, όπου με τη χρήση ενός κατάλληλου πάνελ αποτύπωσης, η πάστα του μετάλλου εναποτίθεται πάνω στο δείγμα με το επιθυμητό μέγεθος, σχήμα και πάχος αρκετών δεκάδων μικρομέτρων.
- Στη συνέχεια, αφού έχουν αποτυπωθεί τα μεταλλικά πάτερν στο δείγμα, μεταφέρεται στο δεύτερο στάδιο επεξεργασίας όπου πραγματοποιείται η διαδικασία του drying της πάστας του μετάλλου σύμφωνα με τις οδηγίες της εταιρίας σύνθεσης της εκάστοτε πάστας. Το drying πραγματοποιείται σε συσκευή hotplate και το δείγμα τοποθετείται πάνω σε δειγματοφορέα αλουμινίου, ο οποίος φέρει βαθμονομημένο θερμοζεύγος για τον συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση.

- Τέλος, το τρίτο στάδιο επεξεργασίας αφορά το firing της πάστας, το οποίο είναι και το σημαντικότερο. Η διαδικασία του firing είναι αυτή η οποία είναι υπεύθυνη για την πρόσφυση του μετάλλου πάνω στο δείγμα και τη σταθερότητα της γραμμής. Συνήθως, γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την εμφάνιση ανεπιθύμητων φαινομένων όπως, ο σχηματισμός πόρων από την απότομη εξάτμιση των διαλυτών της πάστας, η διάχυση του μετάλλου στο υπόστρωμα, η οξειδωση των στοιχείων του δείγματος κ.ά.. Παρόλα αυτά, στις πρώτες προσπάθειες, το firing εκτελέστηκε προσεγγίζοντας την πιο τεχνικά απλή δυνατή μέθοδο. Το δείγμα τοποθετούνταν σε αυτοσχέδιο φούρνο ανάμεσα σε δύο θερμαντικές πλάκες υπερύθρου και με κατάλληλο παροχέα τάσης ρυθμιζόταν στην προτεινόμενη, από την εταιρία της πάστας, θερμοκρασία για το firing, καθώς η πίεση ήταν η ατμοσφαιρική. Στη συνέχεια, εκτελέστηκαν πιο πολύπλοκες διεργασίες για το firing, ώστε να περιοριστούν τα ανεπιθύμητα φαινόμενα, οι οποίες θα περιγραφούν παρακάτω.

7.2.1 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με επαφή από ασήμι

Τα πρώτα δείγματα του πίνακα 7.1, αφορούν υποστρώματα από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με γραμμές από ασήμι. Τα συμπεράσματα από την μέθοδο που περιγράφηκε προηγουμένως είναι ότι η απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας στις διαδικασίες του drying και του firing δεν έχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Παρατηρήθηκε απότομη εξάτμιση του διαλύτη στις πάστες με αποτέλεσμα την εμφάνιση πόρων κατά το drying και την επιφανειακή ανάφλεξη της γραμμής κατά το firing. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα κακής ποιότητας επαφές αλλοιωμένες στο χρώμα και τη δομή και όπως είναι αναμενόμενο δεν ήταν δυνατή η επίτευξη κόλλησης ηλεκτροδίων.

Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο τα δείγματα να υπόκεινται σε πιο ομαλές μεταβολές θερμοκρασίας. Έτσι, κατά το drying τα δείγματα τοποθετούνταν σταδιακά προς το κέντρο του hotplate, πετυχαίνοντας σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, κατά το firing, τα δείγματα τοποθετούνταν στο κέντρο του φούρνο σε χαμηλή θερμοκρασία και στη συνέχεια αυξανόταν με σχετικά σταθερό ρυθμό μέχρι την προτεινόμενη θερμοκρασία ψησίματος. Η μέθοδος αυτή, όπως είναι λογικό αύξησε τους χρόνους έκθεσης των δειγμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά έδωσε, τουλάχιστον οπτικά, πολύ καλύτερες επαφές. Οι γραμμές του ασημιού είναι σταθερές πάνω στο πυρίτιο και τελικά ήταν δυνατή και η κόλληση συρμάτινων ηλεκτροδίων με καλώς.

Στο σημείο αυτό κρίθηκε σκόπιμη η δοκιμή δημιουργίας επαφής από ασήμι στην πίσω μεριά δομών φωτοβολταϊκών διατάξεων από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, οι οποίες στην μπροστά μεριά έχουν αποτυπωμένες αγωγίμες γραμμές από ασήμι και στην πίσω μεριά έχουν ένα στρώμα αλουμινίου για την επίτευξη του BSF (Back Surface Field) στη διάταξη. Σκοπός είναι η δημιουργία επαφής πάνω στο αλουμίνιο ώστε να είναι δυνατή η αγωγή σύνδεση πολλών τέτοιων διατάξεων μεταξύ τους. Όπως είναι γνωστό το αλουμίνιο είναι ένα αφιλόξενο μέταλλο και δεν κάνει επαφές εύκολα με πολλά μέταλλα. Επίσης, έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~600°C), γεγονός που περιορίζει αρκετά τις διαδικασίες drying και firing των μεταλλικών παστών. Για το λόγο αυτό στα δείγματα αυτά, κυρίως το firing πραγματοποιήθηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (μέγιστη 500°C) για περισσότερο χρόνο παραμονής στο φούρνο. Παρόλο την προσαρμογή αυτή στις ανάγκες των δειγμάτων, δεν ήταν δυνατή η επίτευξη επαφών ασημιού πάνω στο αλουμίνιο. Σε όλα τα δείγματα ξεκόλλησε εν τέλει το print του ασημιού.

7.2.2 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με επαφή από χαλκό

Με τη χρήση της ίδιας μεθόδου με προηγουμένως, έχοντας πλέον προσαρμόσει την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στις διαδικασίες του drying και του firing, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον δοκιμές για επιμετάλλωση χαλκού αυτή τη φορά.

Είναι διαθέσιμες τέσσερις διαφορετικές πάστες χαλκού, οι οποίες διαφέρουν στην σύσταση και επομένως εμφανίζουν ελαφρώς διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας. Αρχικά, έγιναν δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με screen-printing χαλκού (C7257). Ακολουθήθηκαν οι οδηγίες drying και firing, όπως αυτές συστήνονται από την εταιρία σύνθεσης των παστών. Οι επαφές που δημιουργήθηκαν έχουν εμφανή σημάδια οξείδωσης του πυριτίου, λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας (~900°C) firing, καθώς και εμφανή διάχυση του χαλκού στο πυρίτιο (ο χαλκός φαίνεται ακόμα και στην πίσω μεριά του πυριτίου), για τον ίδιο λόγο. Ακόμα και για χαμηλότερη θερμοκρασία firing (~400°C), δεν ήταν δυνατή η δημιουργία κόλλησης στην επαφή του χαλκού.

- **Παροχή ροής αερίου αζώτου στον περιβάλλοντα χώρο του φούρνου ψησίματος**

Με στόχο την αποφυγή, κυρίως της οξείδωσης των δειγμάτων στην περιοχή γύρω από την επαφή του χαλκού, κρίθηκε χρήσιμη η παροχή, μέσω ακροφύσιου, ροής αερίου αζώτου στο περιβάλλοντα χώρο του φούρνου κοντά στο δείγμα. Τα δείγματα αυτά είναι εμφανώς βελτιωμένα. Η οξειδωμένη περιοχή περιορίστηκε αλλά εξακολουθούν να υπάρχουν σημάδια οξείδωσης και διάχυσης. Επίσης, και σε αυτά τα δείγματα δεν ήταν δυνατή η κόλληση ηλεκτροδίων με καλάι.

Το φαινόμενο της διάχυσης του χαλκού μέχρι την πίσω μεριά του πυριτίου, οδήγησε στην αναζήτηση ενδιάμεσων στρωμάτων, τα οποία θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως φράγματα κατά της διάχυσης του χαλκού, τα οποία όμως να λειτουργούν και ως συνδετικά για την επαφή.

- **Προσθήκη ενδιάμεσων φραγμάτων κατά της διάχυσης**

Ένα στοιχείο που χρησιμοποιείται συχνά ως ενδιάμεσο στρώμα, κυρίως λόγω της συμβατότητας με πολλά στοιχεία αλλά και λόγω της ευκολίας της τεχνικής εναπόθεσης, είναι το βολφράμιο. Στο εργαστήριο υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης λεπτών στρωμάτων βολφραμίου μέσω της τεχνικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Για το λόγο αυτό σε πρώτη φάση δημιουργήθηκαν δείγματα από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με ένα στρώμα βολφραμίου ύστερα από διεργασία CVD στους 560°C για χρόνο 10'. Στη συνέχεια τα δείγματα αυτά επιστρώθηκαν μέσω screen-printing με χαλκό και υποβλήθηκαν στις διεργασίες του drying και του firing, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως. Κατά το firing σε υψηλές θερμοκρασίες (>750°C), το βολφράμιο φάνηκε να αλλάζει χρώμα, πιθανότητα λόγω της οξείδωσης, παρά την παρουσία του αερίου αζώτου στην περιοχή του φούρνου.

Εκτός από το βολφράμιο συχνά ως ενδιάμεσο στρώμα για την επιμετάλλωση χαλκού, χρησιμοποιείται το νιτρίδιο του τιτανίου. Εργαστηριακά κατέστη δυνατή η παραγωγή λεπτών στρωμάτων νιτρίδιου του τιτανίου μέσω της τεχνικής sputtering σε δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Από τα δείγματα αυτά όσα υπέστησαν την διεργασία του firing σε υψηλή θερμοκρασία, εμφάνισαν σημάδια οξείδωσης και επίσης σε όσα είχε εναποτεθεί χαλκός ήταν εμφανής η διάχυση του χαλκού στην πίσω πλευρά του πυριτίου. Αντιθέτως σε δείγμα με παχύ στρώμα νιτρίδιου και ασήμι, αν και το νιτρίδιο τελικά φαίνεται να έχει οξειδωθεί, η επαφή δεν έχει εμφανή σημάδια διάχυσης και η κόλληση είναι σταθερή. Σύμφωνα με την τελευταία παρατήρηση, έγινε δοκιμή για μείωση της θερμοκρασίας του firing (~600°C), με ταυτόχρονη αύξηση του χρόνου έκθεσης, με αποτέλεσμα τον περιορισμό του φαινομένου της διάχυσης αλλά όχι και των σημαδιών οξείδωσης.

- **Χρήση θαλάμου ελεγχόμενης πίεσης και θερμοκρασίας κατά το ψήσιμο**

Στα πλαίσια της προσπάθειας για επιμετάλλωση χαλκού χωρίς αλλοίωση του μετάλλου αλλά ούτε του πυριτίου, θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνουν τα firing σε θάλαμο με υψηλό κενό και ροή ρυθμιστικού αερίου (forming gas), ώστε να περιοριστεί η οξείδωση κατά την θέρμανση. Στις

συνθήκες αυτές περιορίζονται φαινόμενα οξείδωσης μιας και οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται κατά την θέρμανση, αντιδρούν με τα υδρογόνα του αερίου, ενώ το οξυγόνο στον θάλαμο είναι περιορισμένο. Παράλληλα, στο θάλαμο ρέει αέριο άζωτο το οποίο είναι αδρανές και περιορίζει κάθε άλλου είδους χημική αντίδραση. Η όλη διαδικασία έχει ως στόχο να πραγματοποιείται το firing σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μιας και οι συνθήκες το ευνοούν. Έτσι, κατασκευάστηκαν μερικά δείγματα από πολυκρυσταλλικό και μονοκρυσταλλικό πυρίτιο στα οποία εναποτέθηκε μέσω CVD ένα στρώμα βολφραμίου. Στη συνέχεια, στα δείγματα αυτά αποτυπώθηκαν μέσω screen-printing επαφές χαλκού (C7257), οι οποίες υπέστησαν drying όπως και τα προηγούμενα δείγματα στο hotplate. Για το firing τοποθετήθηκαν ξανά στον θάλαμο της διάταξης του CVD και υπέστησαν annealing σε χαμηλή πίεση και ροή forming gas, σε πιο χαμηλή από την προτεινόμενη θερμοκρασία (~600°C), αλλά για περισσότερο χρόνο. Στα δείγματα αυτά κατά κύριο λόγο ο χαλκός έκανε καλή επαφή κυρίως στα δείγματα μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Δεν φαίνεται να οξειδώθηκε το δείγμα και η κόλληση στη πλειοψηφία των δειγμάτων είναι σταθερή.

Λόγω των ευνοϊκών αποτελεσμάτων της τελευταίας μεθόδου, κρίθηκε σκόπιμο να εφαρμοστεί και σε δείγματα με ενδιάμεσο στρώμα νιτρίδιο του τιτανίου. Επομένως, σε δείγματα με πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και ένα λεπτό στρώμα νιτρίδιου, αποτυπώθηκε με screen-printing ένα στρώμα χαλκού αλλά πλέον από διαφορετικές πάστες στο κάθε δείγμα. Το drying έγινε με την ίδια μέχρι τώρα μέθοδο και το firing έγινε στο θάλαμο του CVD με χαμηλή πίεση και ροή forming gas, όπως και στα προηγούμενα. Τα αποτελέσματα και σε αυτή την κατηγορία δειγμάτων ήταν κατά κύριο λόγο θετικά, με οπτικά καλές επαφές και σταθερή κόλληση

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, έγιναν πειράματα και σε δείγματα Φ.Δ. μονοκρυσταλλικού πυριτίου με αλουμίνιο στο πίσω μέρος και δίκτυο επαφών ασημιού στην μπροστά πλευρά. Στα δείγματα αυτά ο χαλκός εναποτέθηκε με screen-printing, είτε απευθείας στο αλουμίνιο είτε με ενδιάμεσο στρώμα βολφραμίου. Έγινε το drying και στη συνέχεια το firing πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο με κενό και forming gas, σε χαμηλότερη από την προτεινόμενη θερμοκρασία, ώστε να αποφευχθεί η τήξη του αλουμινίου και η διάχυσή του στο πυρίτιο. Παρόλα αυτά, ο χαλκός δεν κόλλησε σε κανένα από τα δείγματα.

Επίσης, έγιναν δοκιμές για την δημιουργία επαφών χαλκού μέσω της διαδικασίας με firing σε χαμηλή πίεση, σε δείγματα από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με πίσω στρώμα αλουμίνιας και μπροστά grid επαφών ασημιού. Σε αυτή την περίπτωση, ενώ ο χαλκός φαίνεται να έκανε καλή επαφή πάνω στην αλουμίνια, στη συνέχεια δεν ήταν σταθερή η κόλληση του καλά. Στην ίδια κατηγορία δειγμάτων έγινε και εναπόθεση ενός στρώματος νιτρίδιου του τιτανίου ως barrier και στη συνέχεια έγινε η επιμετάλλωση και το drying και firing. Τα αποτελέσματα και σε αυτή την περίπτωση δεν ήταν τα επιθυμητά. Η επαφή φαίνεται να είναι σταθερή αλλά δεν είναι δυνατή η κόλληση ηλεκτροδίου.

Τέλος, φτιάχτηκαν δείγματα από φωτοβολταϊκές διατάξεις πολυκρυσταλλικού πυριτίου με πίσω στρώμα αλουμίνιας, πάνω στα οποία έγινε CVD εναπόθεση βολφραμίου και στη συνέχεια screen-printing χαλκού. Τα δείγματα αυτά ύστερα από το drying υπέστησαν την θερμική διεργασία του firing σε χαμηλή πίεση με ροή forming gas και τελικά οι επαφές που προέκυψαν είναι σταθερές και η κόλληση με καλά ικανοποιητικά καλή.

- **Ανάπτυξη SAMs από MPTMS ως ενδιάμεσο συνδεδετικό στρώμα**

Έγιναν δοκιμές επιμετάλλωσης σε δείγματα από φωτοβολταϊκές διατάξεις πολυκρυσταλλικού πυριτίου και πίσω μέρος αλουμίνιας, αφού έχουν υποστεί χημική τροποποίηση για την ανάπτυξη αυτο-οργανωμένου ατομικού στρώματος (SAM) από MPTMS. Τα δείγματα αυτά επιμετα-

λώθηκαν με χαλκό μέσω screen-printing και στη συνέχεια ακολούθησαν το drying, σε hotplate και το firing στο θάλαμο με χαμηλή πίεση και forming gas. Αν και τα δείγματα αυτά δεν είχαν τα αναμενόμενα αποτελέσματα καθώς οι επαφές του χαλκού δεν έγιναν σταθερές, ώστε να είναι δυνατή η κόλληση ηλεκτροδίων με καλάνι, μια πιθανή εξήγηση είναι ότι μπορεί τα SAMs μερκαπτάνης να μην είναι τα κατάλληλα για την επαφή αλουμίνιας και χαλκού. Η διαδικασία με την ανάπτυξη των SAMs μελετήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό για την επαφή πολυκρυσταλλικού πυριτίου με χαλκό, η οποία θα αναλυθεί εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.

Συγκεντρώνοντας την πληροφορία που προέκυψε από τα παραπάνω προκύπτουν οι ευνοϊκότερες συνθήκες για την επίτευξη σταθερών επαφών. Φαίνεται ότι η χρήση ενδιάμεσων στρωμάτων, όπως βολφράμιο και νιτρίδιο του τιτανίου ευνοούν την πρόσφυση του χαλκού είτε στο πυρίτιο είτε στην αλουμίνα και εμποδίζουν φαινόμενα διάχυσης. Επίσης, η εκτέλεση του firing της πάστας του μετάλλου, σε συνθήκες χαμηλής πίεσης με ροή ρυθμιστικού αερίου και σε χαμηλότερη από την προτεινόμενη θερμοκρασία, είναι εξίσου σημαντική. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η οξείδωση των δειγμάτων και επιτυγχάνεται πιο σταθερή επαφή.

7.3 Μικροσκοπική και στοιχειομετρική ανάλυση ενδεικτικών δειγμάτων

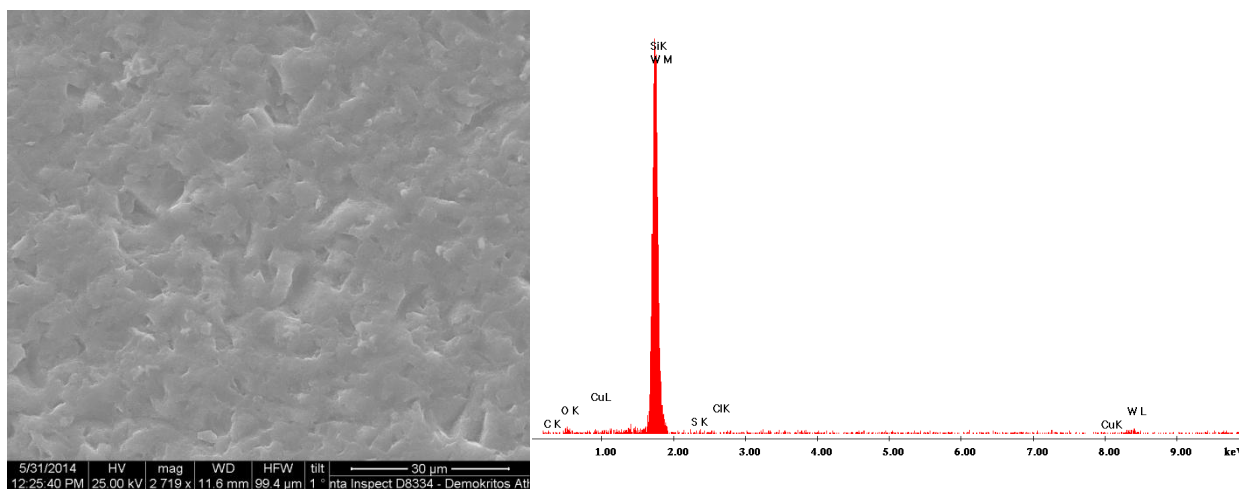
Οι παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτουν κυρίως από την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων, όπου το φαινόμενο της οξείδωσης στα δείγματα στοιχειοθετείται λόγω της αλλαγής χρώματος της μεταλλικής γραμμής αλλά και του υποστρώματος και των ενδιάμεσων στρωμάτων. Αντίστοιχα, η διάχυση του μετάλλου στο υπόστρωμα, εντοπίζεται λόγω της εμφάνισης της μεταλλικής γραμμής στην πίσω μεριά του υποστρώματος. Παρόλα αυτά, η οπτική παρατήρηση δεν είναι αρκετή για την διεξαγωγή συμπερασμάτων. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε μικροσκοπική ανάλυση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

- **Δείγμα pSi/W/Cu κατεργασμένο σε συνθήκες περιβάλλοντος**

Στην εικόνα 7.1 φαίνεται στα αριστερά η εικόνα από το SEM ενός δείγματος με σημάδια οξείδωσης και διάχυσης του χαλκού, πάνω σε υπόστρωμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με ενδιάμεσο στρώμα βολφραμίου, ενώ στα δεξιά φαίνεται το ραβδόγραμμα της στοιχειομετρικής ανάλυσης μιας περιοχής του δείγματος, όπου είχε αποτυπωθεί η γραμμή του χαλκού. Η λήψη της εικόνας πραγματοποιήθηκε από την μεριά του δείγματος που έχει αποτυπωθεί η πάστα του χαλκού.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 7.1 από το SEM, η μορφή της επαφής χαλκού εμφανίζει μία ανομοιογένεια χωρίς όμως κάποια ευδιάκριτη δομή. Περισσότερες πληροφορίες, στην συγκεκριμένη περίπτωση, μπορεί να μας δώσει το διάγραμμα της στοιχειομετρικής ανάλυσης ενός σημείου του δείγματος. Όπως φαίνεται στο δεξί μέρος της εικόνας 7.1, στο δείγμα αυτό ανιχνεύεται υψηλή συγκέντρωση πυριτίου αλλά και βολφραμίου στην επιφάνεια του δείγματος. Δεδομένου ότι η λήψη της στοιχειομετρικής ανάλυσης λαμβάνεται πάνω στην επαφή χαλκού, αλλά η συγκέντρωση του χαλκού σε σχέση με τα άλλα στοιχεία είναι περιορισμένη, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πάστα του χαλκού έχει διαχυθεί στο πυρίτιο. Η θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία, έχει σαν αποτέλεσμα την διάχυση του μετάλλου στο υπόστρωμα, καθώς και την αλλοίωση της σύστασης της πάστας και πλέον ο χαλκός είναι περιορισμένος. Επίσης, είναι εμφανής η ύπαρξη συγκέντρωσης οξυγόνου στο δείγμα, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεση της οξείδωσης στα δείγματα που υπέστησαν τις θερμικές κατεργασίες σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τέλος, η ανίχνευση του βολφραμίου στο δείγμα, αν και υποδηλώνει την επιτυχή εναπόθεση του βολφραμίου μέσω CVD, ωστόσο δεν είναι επιθυμητή, καθώς επιβεβαιώνει την διάχυση της πάστας στα κατώτερα στρώματα του δείγματος, καθορίζοντας την αποτυχία του

στρώματος βολφραμίου ως φράγμα κατά της διάχυσης του χαλκού, στις συγκεκριμένες συνθήκες.



Εικόνα 7.1: Εικόνα από το SEM δείγματος από p-Si με στρώμα βολφραμίου και πάστα Cu, με θερμική επεξεργασία σε συνθήκες περιβάλλοντος.

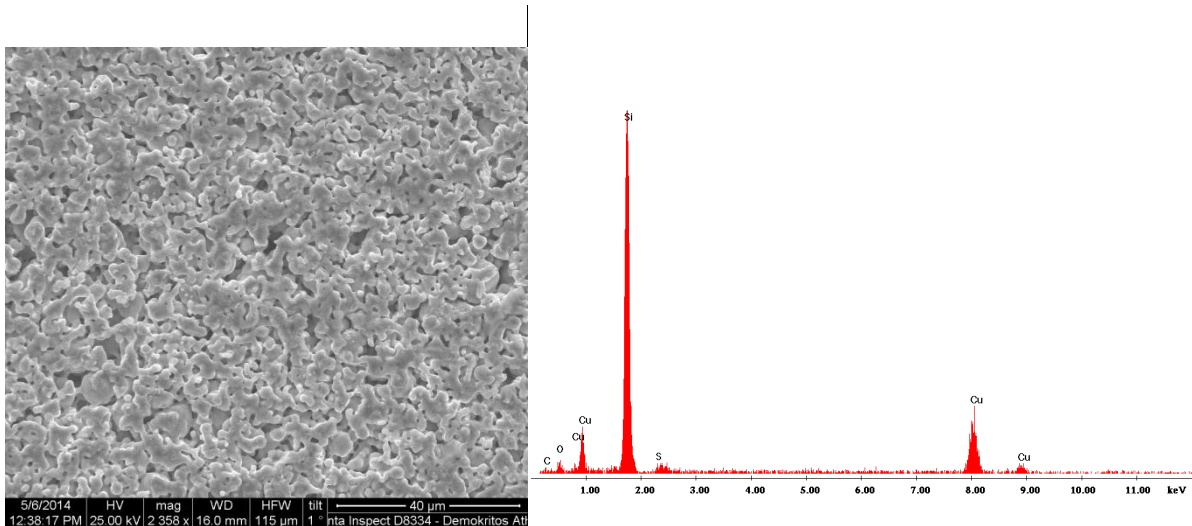
Βέβαια η παραπάνω εικόνα σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική όλων των δειγμάτων με παρόμοια συμπεριφορά. Ωστόσο, είναι ενδεικτική της κακής ποιότητας επαφής που δημιουργείται κατά την έκθεση των μεταλλικών παστών σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (~900°C). Η στοιχειομετρική ανάλυση καθώς και η μεγεθυμένη εικόνα τμήματος του δείγματος, αποτελούν ενισχυτικά στοιχεία και αποδείξεις των υποθέσεων περί διάχυσης του χαλκού στο πυρίτιο και οξείδωσης των επιφανειών.

- **Δείγμα pSi/SAMs(MPTMS)/Cu κατεργασμένο σε συνθήκες ελεγχόμενης πίεσης**

Αντίστοιχα, στην εικόνα 7.2 φαίνεται στα αριστερά η εικόνα από το SEM ενός δείγματος από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, το οποίο έχει υποστεί χημική τροποποίηση ανάπτυξης SAM από διάλυμα MPTMS και στη συνέχεια έχει γίνει αποτύπωση επαφής χαλκού, μέσω screen printing, ενώ στα δεξιά φαίνεται το ραβδόγραμμα της στοιχειομετρικής ανάλυσης μιας περιοχής του δείγματος. Η λήψη της εικόνας πραγματοποιήθηκε από την μεριά του δείγματος που έχει αποτυπωθεί η πάστα του χαλκού.

Σύμφωνα την εικόνα 7.2, η δομή της επαφής του χαλκού σε αυτήν την περίπτωση είναι εντελώς διαφορετική από εκείνη της εικόνας 7.1. Στο δείγμα αυτό, η μεγεθυμένη εικόνα ενός τμήματος της επαφής, δείχνει ότι η μορφή της πάστας εμφανίζει πόρους και ανομοιογένεια. Αυτό υποδηλώνει ότι ο χαλκός, μορφολογικά, δεν είναι συνεχής και επομένως η πυκνότητά του είναι μικρή. Οι πόροι κατά μήκος της επιφάνειας του χαλκού, οι οποίοι είναι ξεκάθαροι στο αριστερό τμήμα της εικόνας 7.2, δεν είναι επιθυμητοί σε μία δομή επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, καθώς μειώνουν την αγωγιμότητα της επαφής. Ωστόσο, αναλύοντας το δεξί τμήμα της εικόνας 7.2, στοιχειομετρικά η επαφή του χαλκού αποτελείται κυρίως από χαλκό και πυρίτιο. Η ανίχνευση του πυριτίου πιθανότατα προκύπτει λόγω του υψηλού πορώδους της επιφάνειας της επαφής και όχι λόγω της διάχυσης του χαλκού, όπως στο προηγούμενο δείγμα. Επίσης, στην στοιχειομετρική ανάλυση εντοπίζεται μικρή συγκέντρωση θείου και ακόμα πιο μικρή συγκέντρωση άνθρακα, οι οποίες λογικά προέρχονται από το SAM του οργανοθεϊκού MPTMS. Το γεγονός ότι είναι δυνα-

τός ο εντοπισμός έστω και μικρής ποσότητας των δύο αυτών στοιχείων, στο δείγμα αυτό, είναι εξαιρετικά ενθαρρυντικό για την επιβεβαίωση της επιτυχής ανάπτυξης του SAM. Τα SAMs είναι πολύ λεπτά στρώματα ατομικού πάχους, τα οποία δεν είναι εύκολο να απεικονιστούν με μικροσκόπιο. Για το λόγο αυτό το γεγονός ότι ανιχνεύονται στοιχειομετρικά, είναι σημαντικό βήμα. Τέλος, στην στοιχειομετρία του δείγματος εντοπίζεται και μικρή ποσότητα οξυγόνου. Η προέλευση του δεν είναι ξεκάθαρη αλλά ίσως οφείλεται σε οξείδωση στοιχείων της επαφής

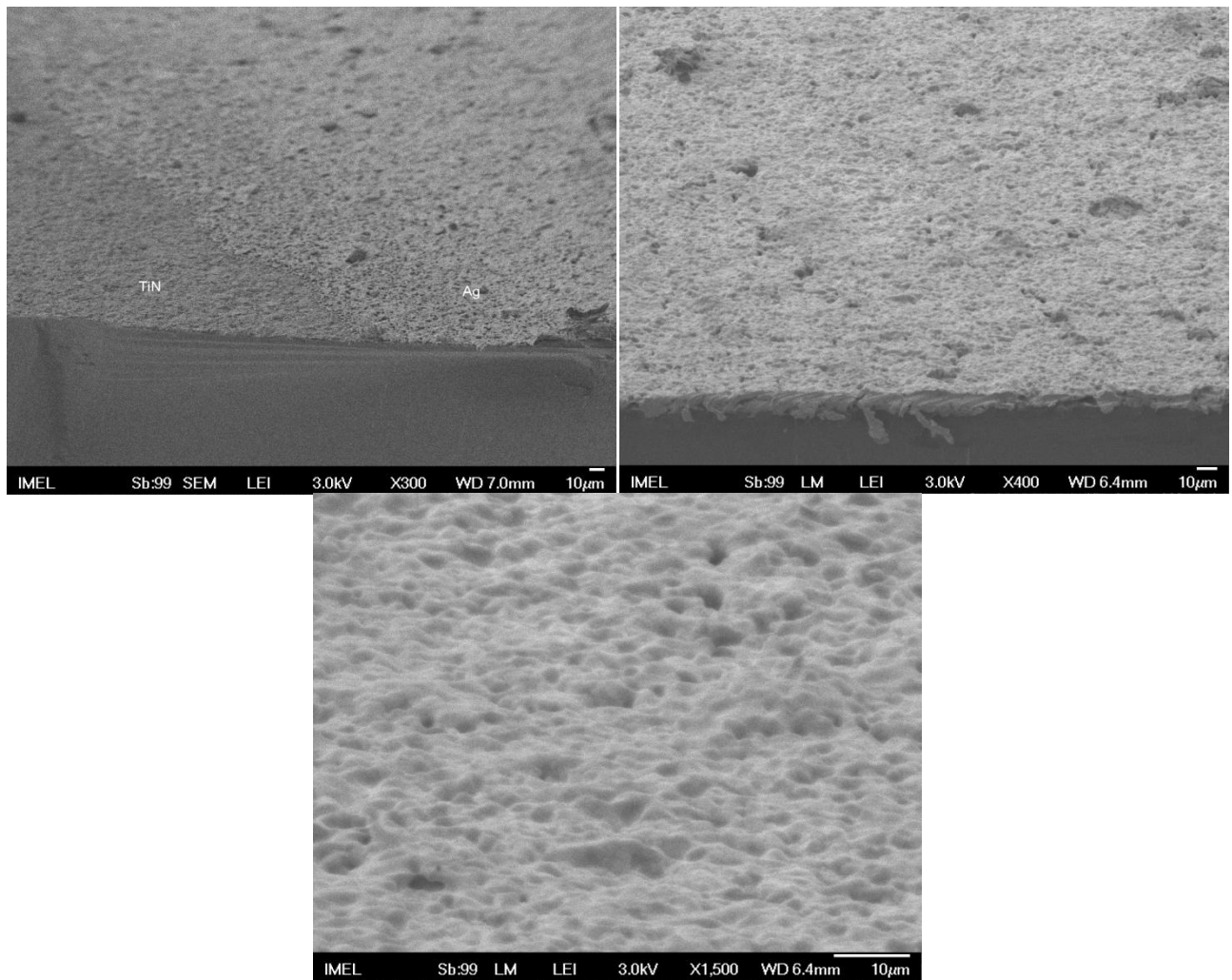


Εικόνα 7.2: Εικόνα από το SEM δείγματος από p-Si με ανάπτυξη SAMs από MPTMS και πάστα Cu, με θερμική επεξεργασία σε ελεγχόμενες συνθήκες.

- **Δείγμα pSi/TiN/Ag**

Στην εικόνα 7.3 φαίνεται, σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις, μια επαφή από ασήμι πάνω σε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, αφού προηγουμένως έχει εναποτεθεί νιτρίδιο του τιτανίου ως φράγμα κατά της διάχυσης. Και σε αυτή την περίπτωση το ασήμι έχει τυπωθεί στο δείγμα με την τεχνική screen-printing και η θερμική επεξεργασία της πάστας του ασημιού έχει γίνει σε συνθήκες ελεγχόμενης πίεσης.

Στις δύο πρώτες φωτογραφίες της εικόνας 7.3, απεικονίζεται η επαφή του ασημιού σε σχέση με το υπόστρωμα του πυριτίου. Παρατηρούμε ότι η επιφάνεια του ασημιού εμφανίζει υψηλό πορώδες και ανομοιογένεια. Όπως φαίνεται στην πάνω αριστερά φωτογραφία στην εικόνα 7.3, αντίστοιχη ανομοιογένεια εμφανίζει και η επιφάνεια του πυριτίου πάνω στην οποία έχει γίνει η εναπόθεση του λεπτού στρώματος TiN. Στην κάτω φωτογραφία, παρατηρούμε ότι καθώς μεγεθύνουμε την εικόνα, επιβεβαιώνεται η παρατήρηση σχετικά με το πορώδες της μεταλλικής επαφής. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην τεχνική εναπόθεσης της μεταλλικής πάστας, η οποία είναι το screen-printing, καθώς κατά το πέρασμα της πάστας από το πλέγμα του πλαισίου αποτύπωσης, ενοείται η δημιουργία πόρων. Εν συνεχεία, η θερμική επεξεργασία, στην οποία υπόκειται η μεταλλική πάστα ενισχύει την ανομοιογενή δομή της επαφής. Ωστόσο, η πρόσφυση του μετάλλου πάνω στο υπόστρωμα φαίνεται να είναι η επιθυμητή. Ύστερα από την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων και την εφαρμογή του scotch tape test, επιβεβαιώνεται και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ότι η επαφή ασημιού σε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με ενδιάμεσο στρώμα νιτρίδιου του τιτανίου μπορεί να είναι εφικτή.



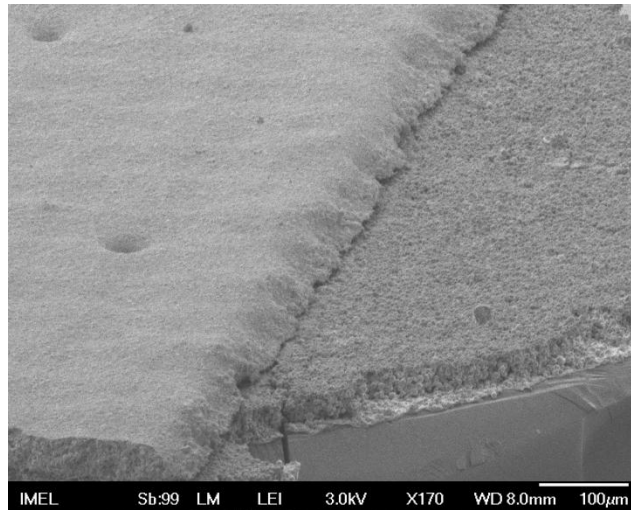
Εικόνα 7.3: Εικόνες από το SEM δείγματος από p-Si με στρώμα TiN και πάστα Ag, με θερμική επεξεργασία σε ελεγχόμενες συνθήκες.

- **Δείγμα pSi/Al/W/Cu**

Στην εικόνα 7.4 φαίνεται ενδεικτικά μια εικόνα από SEM από δείγμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου, στο οποίο έχει αναπτυχθεί στρώμα αλουμινίου και στη συνέχεια έχει γίνει εναπόθεση βολφραμίου και έχει τυπωθεί επαφή χαλκού για την επίτευξη κόλλησης μετάλλου στο αλουμίνιο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το αλουμίνιο αποτελεί ένα ‘αφιλόξενο’ μέταλλο για την κόλληση ηλεκτροδίων και μεταλλικών στοιχείων. Ωστόσο, στη βιομηχανία φωτοβολταϊκών διατάξεων, η χρήση του αλουμινίου στην πίσω μεριά των ηλιακών κελιών είναι αρκετά διαδομένη και ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η επίτευξη κόλλησης μετάλλου πάνω στο αλουμίνιο. Στην εικόνα 7.4 βλέπουμε σε μεγέθυνση την επαφή χαλκού αλουμινίου με ενδιάμεσο στρώμα βολφραμίου, η οποία κατέστη δυνατή ύστερα από θερμική ανόπτηση της μεταλλικής πάστας σε θάλαμο με ελεγχόμενη πίεση και θερμοκρασία. Παρατηρούμε ότι η πρόσφυση του χαλκού επάνω στο αλουμίνιο δεν είναι η επιθυμητή, κυρίως στα όρια της γραμμής, φαίνεται ότι το στρώμα του χαλκού έχει ελαφριά πρόσφυση στο αλουμίνιο, αν και κατά την εφαρμογή του scotch tape test, η επαφή του χαλκού άντεξε την μηχανική καταπόνηση. Το γεγονός ότι η κόλληση του χαλκού πάνω στο αλουμίνιο με ενδιάμεσο στρώμα βολφραμίου, ήταν επιτυχής, καταδεικνύει ότι το

βολφράμιο, εκτός από φράγμα κατά της διάχυσης του χαλκού, μπορεί να λειτουργήσει παράλληλα και ως συνδετικό στρώμα ανάμεσα στο αλουμίνιο και τον χαλκό.



Εικόνα 7.4: Εικόνα από το SEM δείγματος από p-Si με στρώμα Al, W και πάστα Cu, με θερμική επεξεργασία σε ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Επαφές μετάλλου σε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο

Στο κεφάλαιο αυτό η μελέτη επικεντρώθηκε στην δημιουργία επαφών μετάλλου-ημιαγωγού σε υποστρώματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν είτε χαλκός, έχοντας τροποποιήσει χημικά το υπόστρωμα για την ανάπτυξη SAMs ως ενδιάμεσο στρώμα στην επαφή, είτε ασήμι. Στις ενότητες που ακολουθούν, γίνεται παρουσίαση μετρήσεων και αναλύσεων σχετικά με την δημιουργία επαφής πυριτίου με ασήμι και χαλκό με ενδιάμεσο SAM από MPTMS. Σημαντικός παράγοντας όσο αναφορά την επίτευξη επαφών είναι η δημιουργία επαφών με μικρές αντιστάσεις σε συνδυασμό με υψηλή αγωγιμότητα, μικρό έργο εξόδου, μικρά ρεύματα διαρροής αλλά και καλή πρόσφυση του μετάλλου στο υπόστρωμα και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

8.1 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με SAM από MPTMS και χαλκό

Το υποκεφάλαιο αυτό αφορά την μελέτη και τον χαρακτηρισμό δειγμάτων, τα οποία αποτελούνται από κομμάτια πολυκρυσταλλικού πυριτίου, στα οποία έχει αναπτυχθεί SAM από MPTMS και στη συνέχεια έχουν αποτυπωθεί γραμμές χαλκού μέσω screen-printing. Τα δείγματα αυτά υπέστησαν ηλεκτρικές και μορφολογικές μετρήσεις. Στις ενότητες που ακολουθούν γίνεται η παρουσίαση αυτών των μετρήσεων καθώς και σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

8.1.1 Διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων pSi/MPTMS/Cu

Στα πλαίσια της μελέτης της σταθερότητας της επαφής χαλκού, η οποία έχει αποτυπωθεί μέσω screen-printing, πάνω σε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, έγινε χρήση της χημικής ανάπτυξης Self-Assembled Monolayers από διάλυμα MPTMS. Όπως έχει αναφερθεί, η ανάπτυξη των κατάλληλων SAMs πάνω σε κάποιο υπόστρωμα, δύναται να λειτουργήσει ως συνδετικό στρώμα ανάμεσα στο υπόστρωμα και κάποιο άλλο υλικό. Η πρόσφυση του χαλκού πάνω σε διάφορα διηλεκτρικά είναι ασθενής, καθώς επίσης εμφανίζει την τάση να διαχέεται με ταχύ ρυθμό σε αυτά στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τις διεργασίες για την εναπόθεσή του. Με σκοπό την αποφυγή αυτών των μειονεκτημάτων της επιμετάλλωσης διηλεκτρικών με χαλκό, έχει προταθεί η χρήση αυτο-οργανωμένων ατομικών μονοστρωμάτων με θεικές μοριακές απολήξεις, όπως είναι η ένωση (3-Mercaptopropyl)trimethoxysiloxane (MPTMS). Στην περίπτωση των υποστρωμάτων πυριτίου, μικροσκοπικές αναλύσεις έχουν δείξει ότι τα μόρια της ένωσης MPTMS, ταξινομούνται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος με κάθετο προσανατολισμό, αφήνοντας μία ελεύθερη θεική ρίζα (-HS), πάνω στην οποία έχει την τάση να προσκολλούνται τα μόρια του χαλκού, δεσμεύοντας άτομα θείου.

Με βάση αυτή την αρχή, παρασκευάστηκαν δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με SAMs από MPTMS και στη συνέχεια επιμεταλλώθηκαν με χαλκό μέσω screen-printing. Η ακριβής διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. Κόψιμο του φύλλου πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε μικρότερα κομμάτια ώστε να είναι πιο εύκολος και πρακτικός ο χειρισμός τους.
2. Παρασκευή διαλύματος MPTMS για την ανάπτυξη των SAMs. Δηλαδή, παρασκευάστηκε διάλυμα 1 vol% της οργανικής ένωσης διαλυμένης σε τολουένιο.
3. Εμβάπτιση των υποστρωμάτων στο διάλυμα και θέρμανση στους 60°C για 1 ώρα.
4. Ξέπλυμα των υποστρωμάτων με τολουένιο, στέγνωμα με άζωτο και ψήσιμο για 10 λεπτά στους 60°C, ώστε να απομακρυνθούν τα υγρά κατάλοιπα.

5. Αποτύπωση τετράγωνων μεταλλικών επαφών από πάστα χαλκού μέσω του διαπερατού πλαισίου (screen-printing).
6. Θερμική επεξεργασία της μεταλλικής πάστας. Ο χαλκός υπόκειται στις διεργασίες του drying, σε hotplate και του firing, σε χαμηλή πίεση στον θάλαμο του CVD, σύμφωνα με τις συνθήκες που έχουν κριθεί καταλληλότερες με βάση τις παρατηρήσεις προηγούμενου κεφαλαίου.

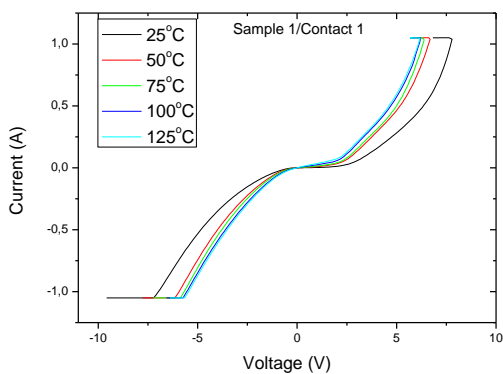


Εικόνα 8.1: Φωτογραφία δειγμάτων πολυκρυσταλλικού πυριτίου με SAMs και screen-printing χαλκού.

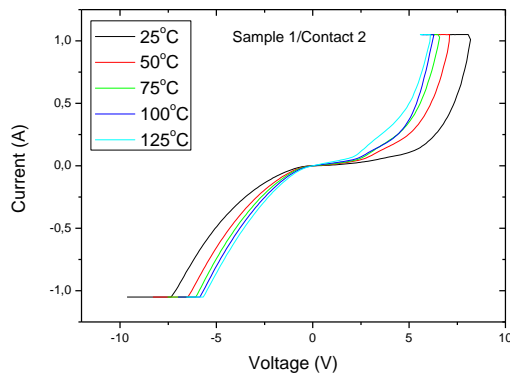
8.1.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις επαφών pSi/MPTMS/Cu

Η ανάλυση που ακολουθεί έχει προκύψει από μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V) σε δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου, τα οποία έχουν υποστεί τροποποίηση ανάπτυξης self-assembled monolayers (SAMs), από διάλυμα MPTMS σε toluene, και στη συνέχεια έχει γίνει αποτύπωση επαφών χαλκού μέσω της τεχνικής screen-printing.

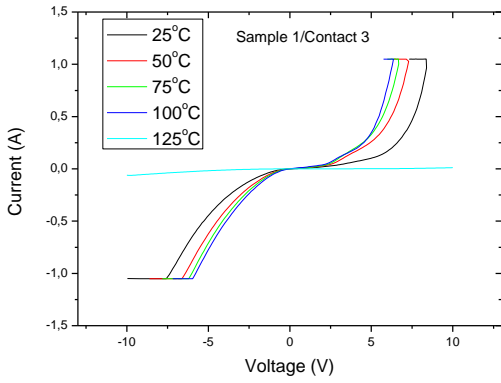
Οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης (I-V), πραγματοποιήθηκαν στον χώρο του εργαστηρίου, τοποθετώντας το δείγμα πάνω σε κατάλληλα διαμορφωμένη βάση, η οποία φέρει μεταλλικές ακίδες και ηλεκτρόδια, καθώς παρέχει την δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας του δειγματοφορέα. Ως εκ τούτου, ήταν δυνατή η μέτρηση των χαρακτηριστικών σε εύρος θερμοκρασιών για κάθε επαφή ώστε να μελετηθεί η εξάρτηση του φραγμού της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού από την θερμοκρασία. Η επαφή μετάλλου-ημιαγωγού θεωρείται επαφή Schottky και αναμένεται οι χαρακτηριστικές I-V να έχουν την μορφή διόδου, η οποίες για κάποια χαρακτηριστική τιμή της τάσης ανοίγουν και άγουν ρεύμα. Στις εικόνες 8.2 (α)-(ια) φαίνονται οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης για την κάθε επαφή σε διάφορες θερμοκρασίες. Στο γράφημα της εικόνας 8.2 (γ), στους 125°C, η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης εμφανίζει παράταιρη συμπεριφορά που πιθανώς οφείλεται σε λάθος κατά την λήψη της μέτρησης. Για το λόγο αυτό, αυτή η χαρακτηριστική και αντίστοιχα ανάλογες μετρήσεις δεν θα ληφθούν υπόψη στην διεξαγωγή των μέσων όρων των υπολογιζόμενων μεγεθών κατά την ανάλυση.



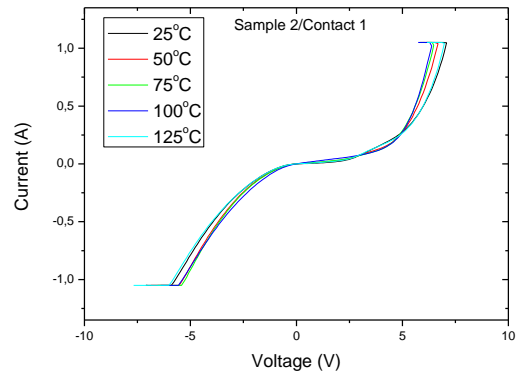
(α)



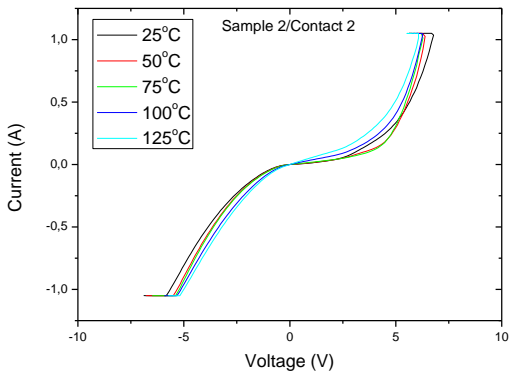
(β)



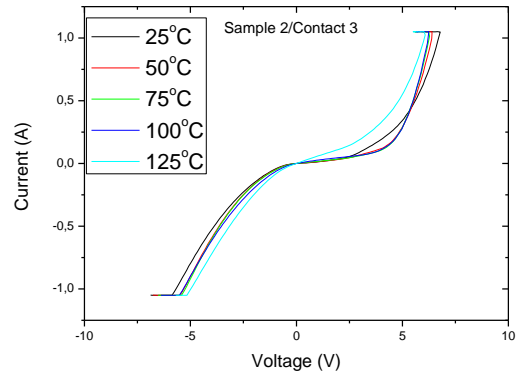
(γ)



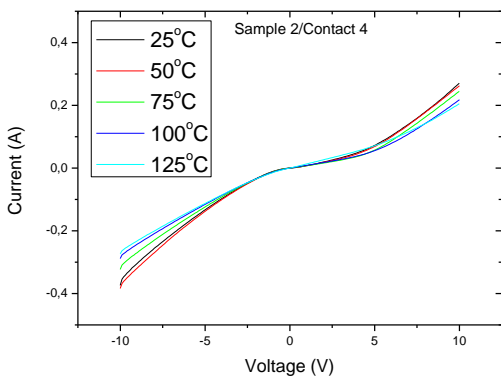
(δ)



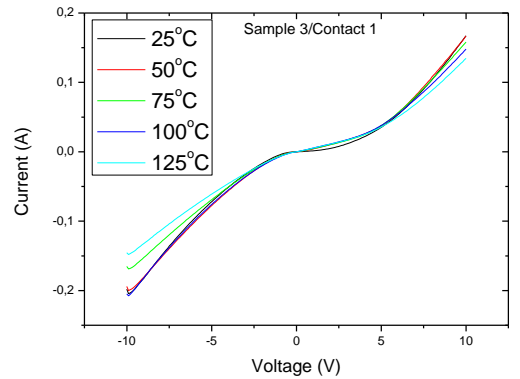
(ϵ)



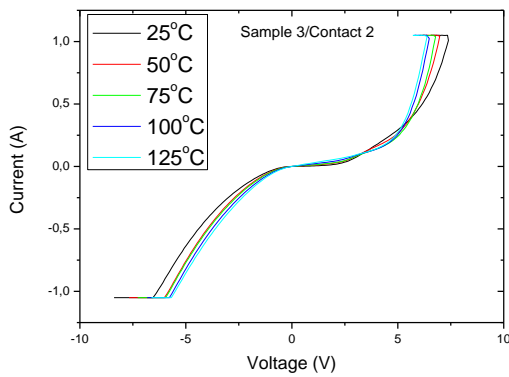
($\sigma\tau$)



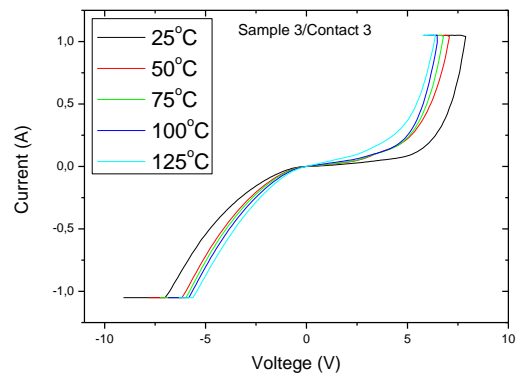
(ζ)



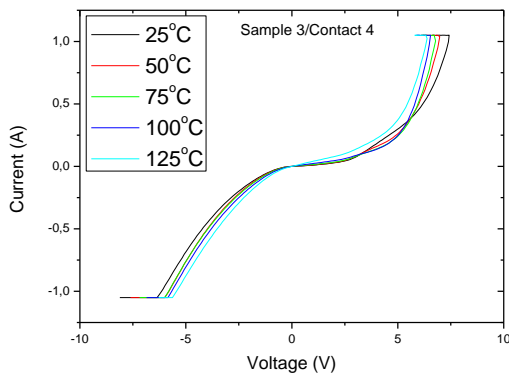
(η)



(θ)



(ι)



(ια)

Εικόνα 8.2 (α)-(ια): Χαρακτηριστικές I-Vs για διάφορες επαφές σε δείγματα p-Si/SAMs/s-pCu σε διάφορες θερμοκρασίες.

Στα πλαίσια ενός σύντομου σχολιασμού των διαγραμμάτων των εικόνων 8.2 (α)-(ια), μπορούμε να πούμε, ότι οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης για όλες τις μετρούμενες επαφές εμφανίζουν την αναμενόμενη συμπεριφορά με αποκλίσεις που δικαιολογούνται στα πλαίσια των ατελειών που εισάγονται από την διάταξη μέτρησης και κυρίως λόγω της φύσης του υποστρώματος των δειγμάτων. Το γεγονός ότι οι μετρήσεις αφορούν δείγματα με βάση το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο εισάγουν έναν παράγοντα μη απόλυτης ομοιομορφίας του υποστρώματος και επομένως δεν είναι εφικτή η επίτευξη όμοιων επαφών σε όλα τα δείγματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο συνίσταται από διάφορους προσανατολισμούς και μεγέθη κρυστάλλων πυριτίου και δεν μπορεί να προβλεφθεί σε ποιον κρύσταλλο θα αποτυπωθεί η επαφή του χαλκού. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε σκόπιμη η δημιουργία στο σύνολο 11 επαφών σε διαφορετικά σημεία του υποστρώματος, ώστε να ληφθούν οι μέσες τιμές των μετρούμενων μεγεθών.

8.1.3 Υπολογισμός φράγματος δυναμικού Φ_b των επαφών pSi/MPTMS/Cu

Το φράγμα δυναμικού που δημιουργείται κατά την επαφή μετάλλου-ημιαγωγού είναι ένα μέγεθος με ιδιαίτερη σημασία γιατί καθορίζει την λειτουργικότητα και την απόδοση της επαφής. Η ευθυγράμμιση των ενεργειακών ζωνών του μετάλλου και του ημιαγωγού, ως προς την συνέχεια του επιπέδου Fermi των δύο υλικών, είναι η αιτία της εμφάνισης ενός εσωτερικού φραγμού δυναμικού στην επαφή, του οποίου το ύψος είναι καθοριστικής σημασίας για την αγωγιμότητα της επαφής.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του φραγμού δυναμικού (Φ_b) της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, περιλαμβάνει την εκθετική προσέγγιση των I-V χαρακτηριστικών στις μικρές τιμές των τάσεων. Σύμφωνα με την σχέση 8.1, αν κανονικοποιηθεί η τιμή του ρεύματος ως προς το εμβαδό της μετρούμενης επαφής, τότε η πυκνότητα ρεύματος εμφανίζει εκθετική εξάρτηση από την εφαρμοζόμενη τάση στην επαφή.

$$J_s = J_{TE} \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \quad (\Sigma\chi.8.1),$$

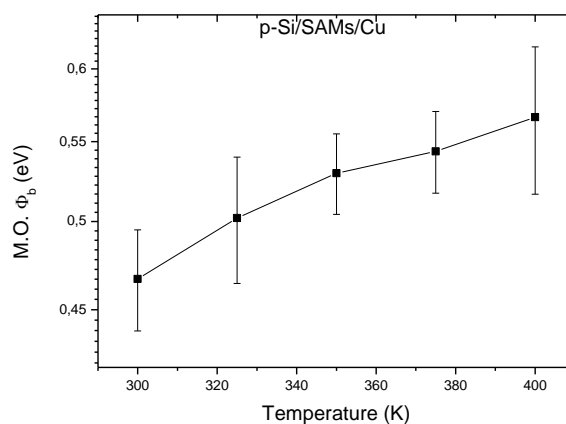
όπου $J_{TE} = A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right)$ (Σχ.8.2)

Λύνοντας την (Σχ.8.2) ως προς Φ_b , μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό επαφής. Οι τιμές όπως προκύπτουν για τις μετρούμενες επαφές των δειγμάτων pSi/MPTMS/Cu, φαίνονται στον πίνακα 8.1, που ακολουθεί.

Δείγμα	Επαφή	Θερμοκρασία (K)	Ύψος φραγμού (eV)	Δείγμα	Επαφή	Θερμοκρασία (K)	Ύψος φραγμού (eV)
1	1	300	0,49733	2	4	300	0,41348
		325	0,50476			325	0,45715
		350	0,54649			350	0,4799
		375	0,57499			375	0,49837
		400	0,61355			400	0,45821
	2	300	0,44942	3	1	300	0,49214
		325	0,50731			325	0,46874
		350	0,55316			350	0,50334
		375	0,57711			375	0,52265
		400	0,60558			400	0,55723
	3	300	0,44664	3	2	300	0,48832
		325	0,53074			325	0,59555
		350	0,56319			350	0,55579
		375	0,58251			375	0,56006
		400	(0,74605)			400	0,54413
2	1	300	0,484	3	3	300	0,4295
		325	0,50513			325	0,45916
		350	0,53389			350	0,5309
		375	0,50832			375	0,53485
		400	0,66794			400	0,55955
	2	300	0,46413	4	4	300	0,50497
		325	0,48243			325	0,52558
		350	0,50707			350	0,54619
		375	0,53904			375	0,54307
		400	0,54774			400	0,55861
	3	300	0,4655	*Οι τιμές για το ύψος φραγμού που είναι σε παρένθεση προέρχονται από χαρακτηριστικές I-V, οι οποίες μάλλον δεν ελήφθησαν σωστά και εμφάνισαν παράλογη συμπεριφορά.			
		325	0,48661				
		350	0,50706				
		375	(0,15384)				
		400	0,54722				

Πίνακας 8.1: Ύψος φραγμών επαφής για διάφορες θερμοκρασίες στα δείγματα pSi/MPTMS/Cu.

Στην εικόνα 8.3 φαίνεται το διάγραμμα των μέσων όρων και των τυπικών αποκλίσεων των υψών των φραγμάτων δυναμικού συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τις επαφές pSi/MPTMS/Cu. Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό, η μέση τιμή του ύψους του φραγμού επαφής για κάθε επαφή αυξάνει καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο σύμφωνα με την εξάρτηση του ύψους του φραγμού από την θερμοκρασία, όπως αυτός περιγράφεται στην σχέση 8.2. Επίσης, η τιμή του ύψους του φράγματος σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνεται από $\sim 0,41\text{eV}$ έως $\sim 0,49\text{eV}$, η οποία είναι ανάλογη με την τιμή που συναντάμε στην βιβλιογραφία. Οι αποκλίσεις είναι αναμενόμενες μιας και τα δείγματα είναι κατασκευασμένα από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και οι επαφές δεν είναι όλες ίδιες. Επίσης, η λήψη των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα που δεν επιτρέπει την απόλυτη επαφή του δείγματος με τη βάση μέτρησης του ενός ηλεκτροδίου, γεγονός που εισάγει συστηματικά σφάλματα στις μετρήσεις.



Εικόνα 8.3: Διάγραμμα μέσου όρου των υψών των φραγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα pSi/MPTMS/Cu.

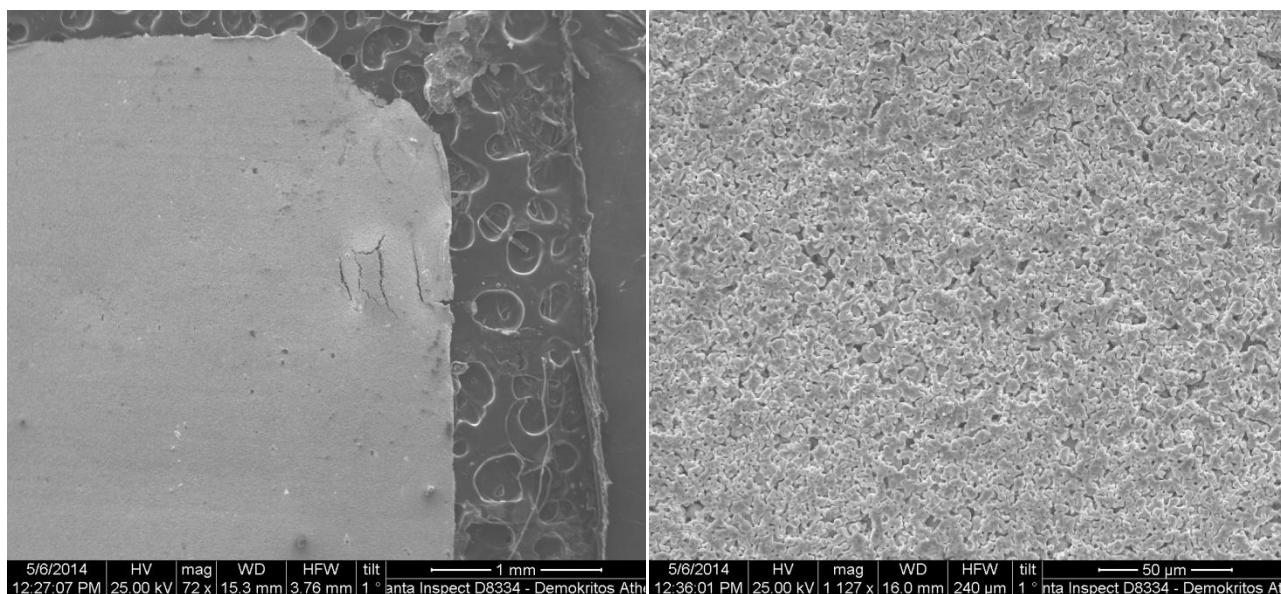
8.1.4 Μορφολογικός και ποιοτικός χαρακτηρισμός των επαφών pSi/MPTMS/Cu

Στα πλαίσια του μορφολογικού χαρακτηρισμού των επαφών pSi/MPTMS/Cu, ελήφθησαν εικόνες SEM αντιπροσωπευτικές από μία τυχαία επαφή. Στις εικόνες 8.4 (α)-(δ) και 8.5 (α)-(δ), φαίνεται μία επαφή pSi/MPTMS/Cu σε διάφορες μεγεθύνσεις και διαφορετική οπτική γωνία.

Πιο συγκεκριμένα στην εικόνα 8.4 (α), φαίνεται, σε απεικόνιση από πάνω, μία άκρη της επαφής, όπου παρατηρούμε ότι τα όριά της δεν είναι αυστηρά ευθύγραμμα καθώς επίσης και ότι η επιφάνεια της επαφής έχει εμφανή σημάδια ανομοιογένειας με πόρους και σκασίματα της μεταλλικής πάστας. Τα φαινόμενα αυτά είναι αναμενόμενα και οφείλονται στην φύση της τεχνικής του screen-printing. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τεχνική screen-printing είναι βιομηχανικά προσιτή τεχνική με κύριο πλεονέκτημα την ευκολία και την ταχύτητα αποτύπωσης. Έναντι αυτών των πλεονεκτημάτων θυσιάζονται η αυστηρή οριοθέτηση του πάτερν και η απόλυτη ομοιομορφία, σε σύγκριση με άλλες τεχνικές επιμετάλλωσης. Επομένως, η εικόνα 8.4 (α) επιβεβαιώνει την αναμενόμενη εικόνα της επαφής σύμφωνα με τις προδιαγραφές της τεχνικής αποτύπωσης.

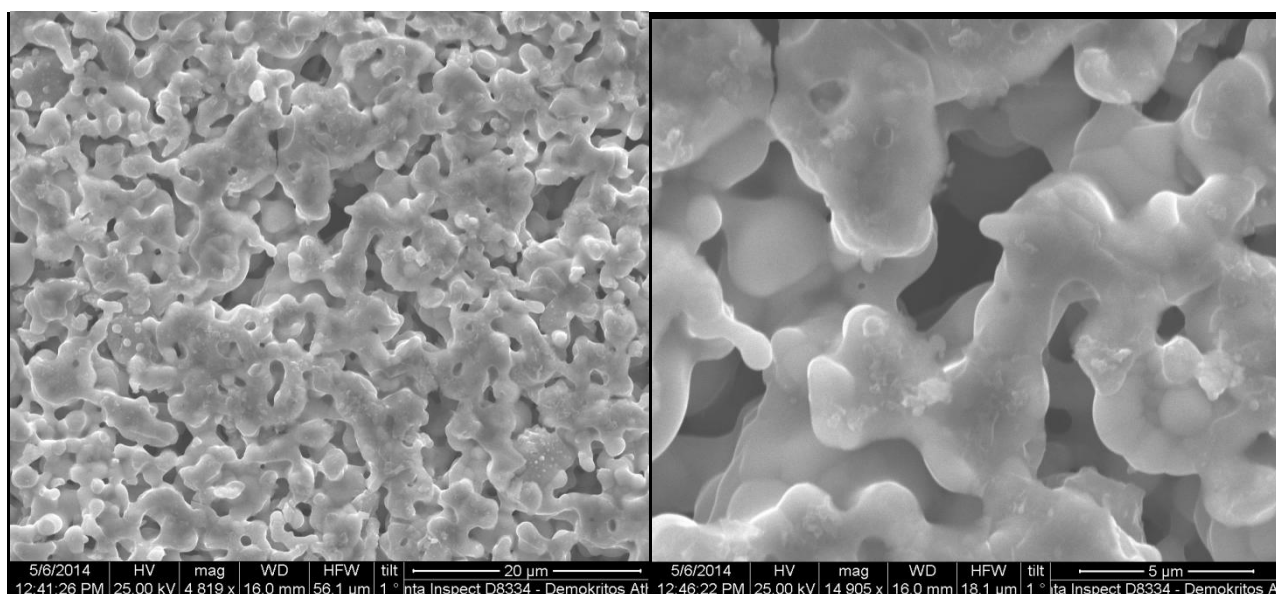
Οι εικόνες 8.4 (β),(γ) και (δ), αφορούν την περαιτέρω μεγέθυνση ενός τμήματος της μεταλλικής επαφής, με απεικόνιση από πάνω, καθώς το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στο γεγονός ότι η μορφή της επαφής φαίνεται να είναι με υψηλό πορώδες, εμφανίζοντας ασυνέχεια στη δομή. Η

παρατήρηση αυτή προσδίδει στην επαφή αρνητικά χαρακτηριστικά, μιας και η ύπαρξη πόρων προκαλεί μειωμένη αγωγιμότητα της επαφής, η οποία δεν είναι επιθυμητή.



(α)

(β)

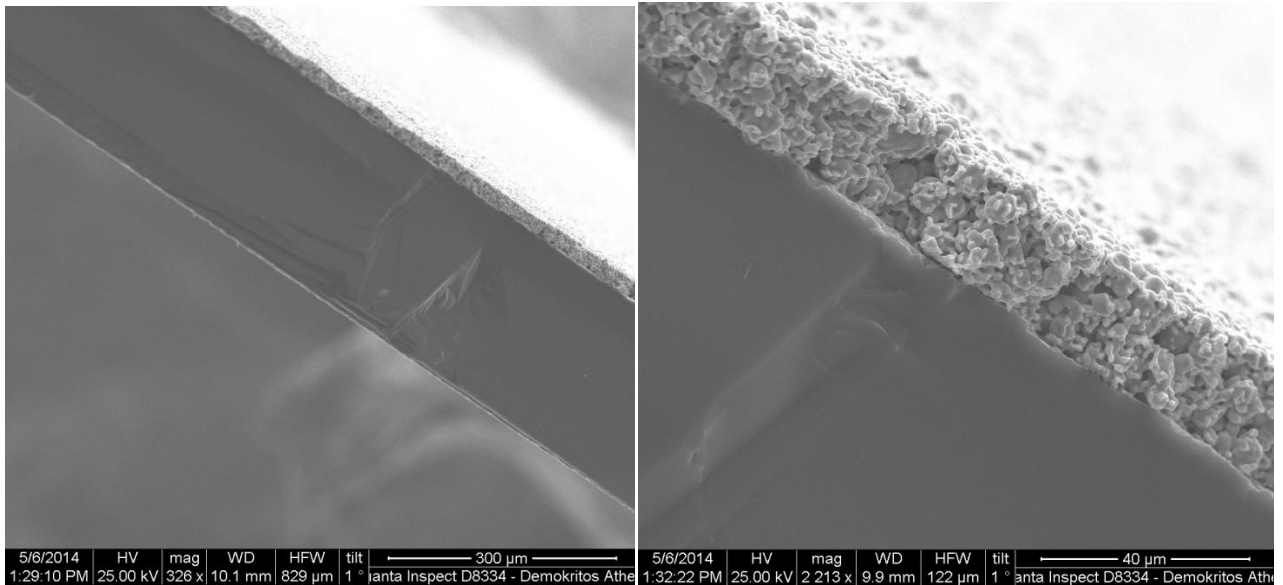


(γ)

(δ)

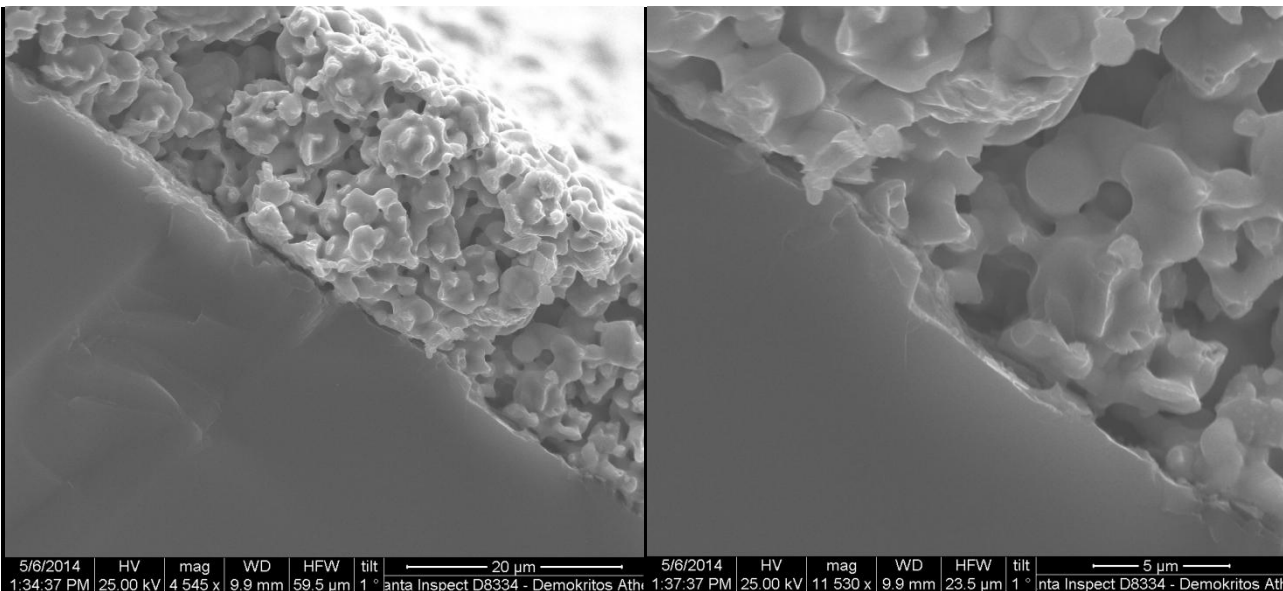
Εικόνα 8.4 (α)-(δ): Εικόνες SEM δείγματος επαφής pSi/MPTMS/Cu σε διάφορες μεγεθύνσεις με απεικόνιση της επαφής από πάνω.

Αντίστοιχα, στις εικόνες 8.5 (α)-(δ), φαίνεται ένα τμήμα της επαφής, σε εγκάρσια απεικόνιση, σε διάφορες μεγεθύνσεις. Η εγκάρσια απεικόνιση δίνει την δυνατότητα προβολής όλων των στοιχείων της επαφής, δηλαδή του μετάλλου και του ημιαγωγού, καθώς επιτρέπει και τον υπολογισμό των παχών του κάθε στρώματος. Στην εικόνα 8.5 (α), φαίνεται συνολικά η δομή με το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο κάτω και την μεταλλική πάστα επάνω. Καθώς μεγεθύνεται η εικόνα, στις εικόνες 8.5 (β), (γ) και (δ), είναι εμφανής η μορφή του μετάλλου, η οποία και σε αυτή την περίπτωση εμφανίζει πόρους και ασυνέχεια.



(α)

(β)



(γ)

(δ)

Εικόνα 8.5 (α)-(δ): Εικόνες SEM δείγματος επαφής pSi/MPTMS/Cu σε διάφορες μεγεθύνσεις με εγκάρσια απεικόνιση της επαφής.

Εκτός από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, ο οποίος φαίνεται στις παραπάνω εικόνες, πραγματοποιήθηκε και ποιοτικός χαρακτηρισμός των επαφών pSi/MPTMS/Cu, μέσω του ‘Scotch tape test’. Η δοκιμασία με το σελοτέιπ στέφθηκε με επιτυχία σε όλα τα δείγματα πραγματοποιώντας πλήθος δοκιμών με διάφορες γωνίες και ταχύτητες αποκόλλησης της αυτοκόλλητης ταινίας. Η παρατήρηση αυτή είναι ενθαρρυντική ως προς την επίτευξη μηχανικά ανθεκτικής επαφής μετάλλου-ημιαγωγού στην περίπτωση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου και του χαλκού με ενδιάμεσο στρώμα από MPTMS.

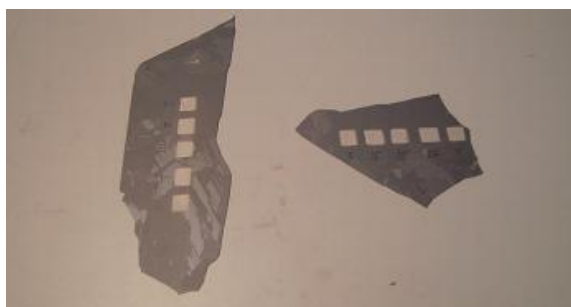
8.2 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με ασήμι

Στην υποενότητα αυτή, γίνεται μελέτη και χαρακτηρισμός δειγμάτων από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, στα οποία έχουν αποτυπωθεί μεταλλικές επαφές από ασήμι μέσω screen-printing. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές και μορφολογικές μετρήσεις, οι οποίες παρουσιάζονται και σχολιάζονται στις ενότητες που ακολουθούν.

8.2.1 Διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων pSi/Ag

Με ανάλογη διαδικασία με εκείνη των δειγμάτων pSi/MPTMS/Cu, παρασκευάστηκαν μία σειρά δειγμάτων με βάση το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και αποτύπωση επαφών ασημιού μέσω screen-printing. Υπό μορφή λίστας η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων ήταν η εξής:

1. Κόψιμο του φύλλου πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε μικρότερα κομμάτια ώστε να είναι πιο εύκολος και πρακτικός ο χειρισμός τους.
2. Αποτύπωση τετράγωνων μεταλλικών επαφών από πάστα ασημιού μέσω του διαπερατού πλαισίου (screen-printing).
3. Θερμική επεξεργασία της μεταλλικής πάστας. Το ασήμι υπόκειται στις διεργασίες του drying, σε hotplate και του firing, σε χαμηλή πίεση στον θάλαμο του CVD, σύμφωνα με τις συνθήκες που έχουν κριθεί καταλληλότερες με βάση τις παρατηρήσεις προηγούμενου κεφαλαίου.

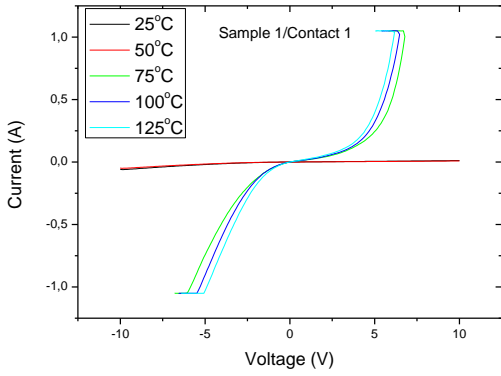


Εικόνα 8.6: Φωτογραφία δειγμάτων πολυκρυσταλλικού πυριτίου με SAMs και screen-printing ασημιού.

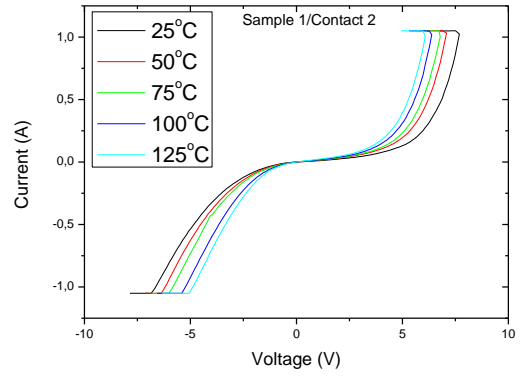
8.2.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις επαφών pSi/Ag

Η ανάλυση που ακολουθεί έχει προκύψει από μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V) σε δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου, στα οποία έχει γίνει αποτύπωση επαφών ασημιού μέσω της τεχνικής screen-printing.

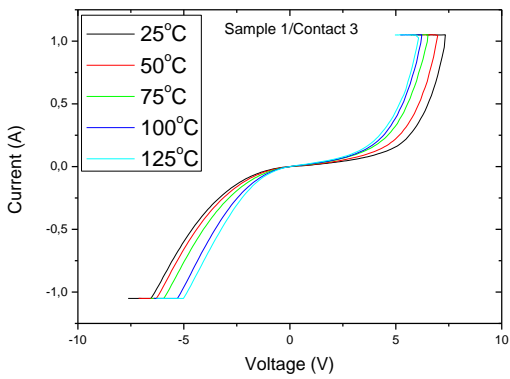
Και σε αυτή την περίπτωση, οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης (I-V), πραγματοποιήθηκαν στον χώρο του εργαστηρίου, τοποθετώντας το δείγμα πάνω σε κατάλληλα διαμορφωμένη βάση, η οποία φέρει μεταλλικές ακίδες και ηλεκτρόδια, καθώς παρέχει την δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας του δειγματοφορέα. Αναμένεται οι χαρακτηριστικές I-V να έχουν την μορφή διόδου, η οποίες για κάποια χαρακτηριστική τιμή της τάσης άγουν ρεύμα. Στις εικόνες 8.7 (α)-(ι) φαίνονται οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης για την κάθε επαφή σε διάφορες θερμοκρασίες. Στα γραφήματα των εικόνων 8.2 (α), στους 25°C και 50°C, 8.2 (ζ), στους 25°C και 8.2 (ι), στους 25°C, οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης εμφανίζουν παράταιρες συμπεριφορές και πιθανώς οφείλονται σε λάθος κατά την λήψη των μετρήσεων. Για το λόγο αυτό, αυτές οι χαρακτηριστικές και αντίστοιχα ανάλογες μετρήσεις δεν θα ληφθούν υπόψη στην διεξαγωγή των μέσων όρων των υπολογιζόμενων μεγεθών κατά την ανάλυση.



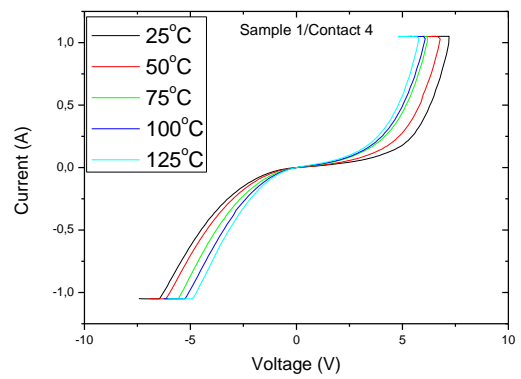
(α)



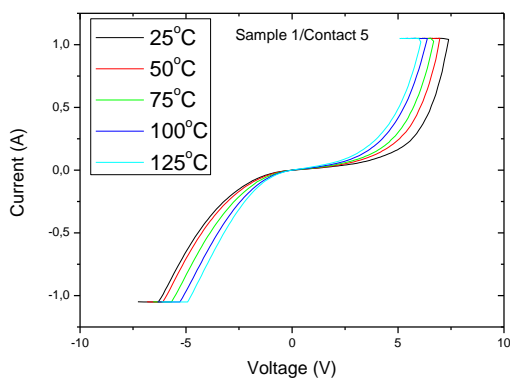
(β)



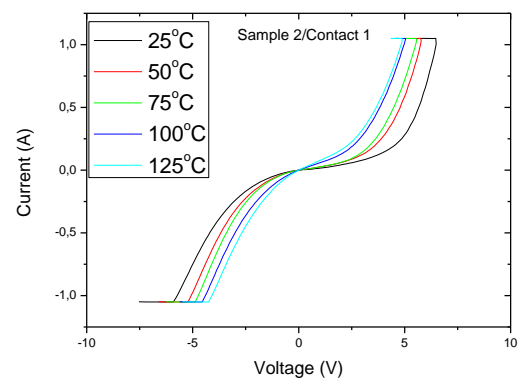
(γ)



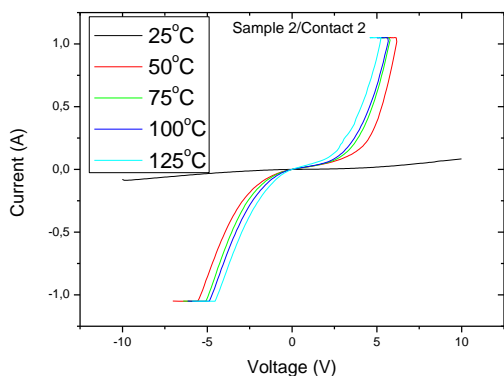
(δ)



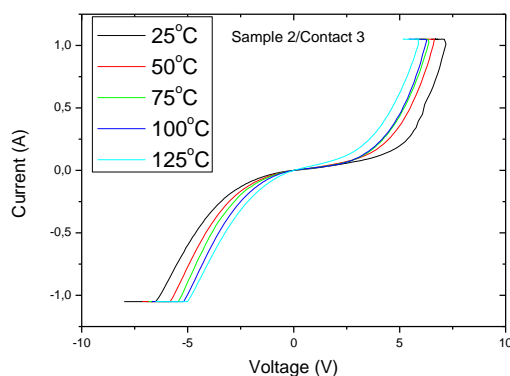
(ε)



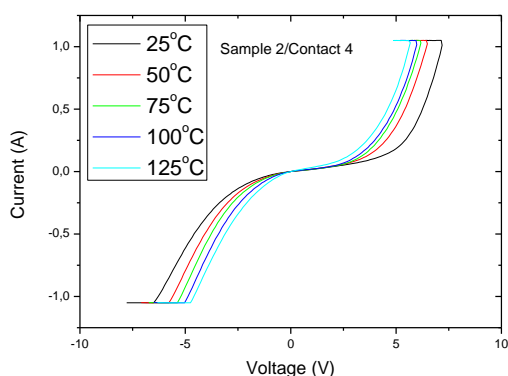
(στ)



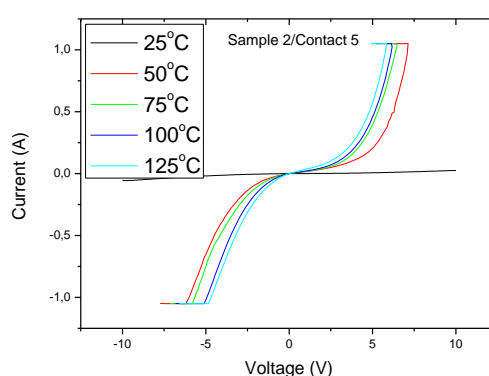
(ζ)



(η)



(θ)



(ι)

Εικόνα 8.7 (α)-(ι): Χαρακτηριστικές I-Vs για διάφορες επαφές σε δείγματα p-Si/Ag σε διάφορες θερμοκρασίες.

Στα πλαίσια ενός σύντομου σχολιασμού των διαγραμμάτων των εικόνων 8.7 (α)-(ι), μπορούμε να πούμε, ότι οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης για όλες τις μετρούμενες επαφές εμφανίζουν την αναμενόμενη συμπεριφορά με αποκλίσεις που δικαιολογούνται στα πλαίσια των ατελειών που εισάγονται από την διάταξη μέτρησης και κυρίως λόγω της φύσης του υποστρώματος των δειγμάτων. Το γεγονός ότι οι μετρήσεις αφορούν δείγματα με βάση το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο εισάγουν έναν παράγοντα μη απόλυτης ομοιομορφίας του υποστρώματος και επομένως δεν είναι εφικτή η επίτευξη όμοιων επαφών σε όλα τα δείγματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο συνίσταται από διάφορους προσανατολισμούς και μεγέθη κρυστάλλων πυριτίου και δεν μπορεί να προβλεφθεί σε ποιον κρύσταλλο θα αποτυπωθεί η επαφή του ασημιού. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε σκόπιμη η δημιουργία στο σύνολο 10 επαφών σε διαφορετικά σημεία του υποστρώματος, ώστε να ληφθούν οι μέσες τιμές των μετρούμενων μεγεθών.

8.2.3 Υπολογισμός φράγματος δυναμικού Φ_b των επαφών pSi/Ag

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, ο υπολογισμός του φράγματος δυναμικού που αναπτύσσεται κατά μήκος μιας επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, είναι ιδιαίτερης σημασίας για τον χαρακτηρισμό της επαφής. Η τεχνική που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του φραγμού δυναμικού (Φ_b) της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, περιγράφηκε επίσης σε προηγούμενο κεφάλαιο και προκύπτει από την εκθετική προσέγγιση των I-V χαρακτηριστικών στις μικρές τιμές των τάσεων. Ύστερα από την ανάλυση των γραφημάτων των εικόνων 8.7 (α)-(ι), προκύπτουν οι

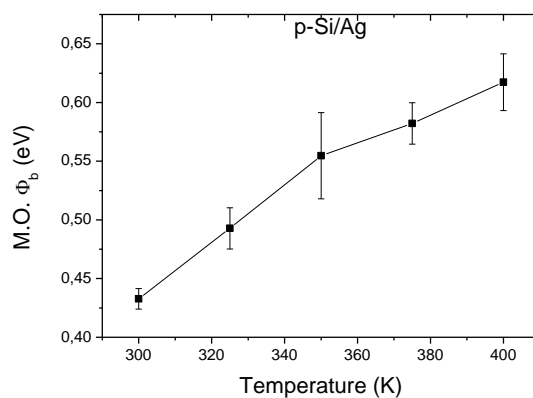
τιμές για το ύψος του φραγμού δυναμικού για τις επαφές των δειγμάτων pSi/Ag, οι οποίες φαίνονται στον πίνακα 8.2, που ακολουθεί.

Δείγμα	Επαφή	Θερμοκρασία (K)	Ύψος φραγμού (eV)	Δείγμα	Επαφή	Θερμοκρασία (K)	Ύψος φραγμού (eV)
1	1	300	(0,18019)	2	1	300	0,43312
		325	(0,44112)			325	0,51169
		350	0,52117			350	0,54926
		375	0,57724			375	0,54152
		400	0,63137			400	0,57098
	2	300	0,44495		2	300	(0,50041)
		325	0,48535			325	0,49817
		350	0,53482			350	0,60753
		375	0,59339			375	0,58832
		400	0,66296			400	0,59436
	3	300	0,431		3	300	0,41499
		325	0,47358			325	0,49196
		350	0,52094			350	0,57362
		375	0,58168			375	0,6084
		400	0,64197			400	0,60719
	4	300	0,44017		4	300	0,42172
		325	0,48105			325	0,53412
		350	0,51799			350	0,62771
		375	0,5668			375	0,59883
		400	0,61411			400	0,62071
5	300	0,44366	5	300	(0,50226)		
	325	0,48552		325	0,47355		
	350	0,52642		350	0,56681		
	375	0,57665		375	0,58881		
	400	0,60622		400	0,62248		

*Οι τιμές για το ύψος φραγμού που είναι σε παρένθεση προέρχονται από χαρακτηριστικές I-V, οι οποίες, μάλλον, δεν ελήφθησαν σωστά και εμφάνισαν παράλογη συμπεριφορά.

Πίνακας 8.2: Ύψος φραγμών επαφής για διάφορες θερμοκρασίες στα δείγματα pSi/Ag.

Στην εικόνα 8.8 φαίνεται το διάγραμμα των μέσων όρων και των τυπικών αποκλίσεων των υψών των φραγμάτων δυναμικού συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τις επαφές pSi/Ag. Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό, η μέση τιμή του ύψους του φραγμού επαφής για κάθε επαφή αυξάνει καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο σύμφωνα με την εξάρτηση του ύψους του φραγμού από την θερμοκρασία, όπως αυτός περιγράφεται στην σχέση 8.2. Επίσης, η τιμή του ύψους του φράγματος σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνεται από ~0,41eV έως ~0,45eV, η οποία είναι ανάλογη με την τιμή που συναντάμε στην βιβλιογραφία. Οι αποκλίσεις είναι αναμενόμενες μιας και τα δείγματα είναι κατασκευασμένα από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και οι επαφές δεν είναι όλες ίδιες. Επίσης, η λήψη των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα που δεν επιτρέπει την απόλυτη επαφή του δείγματος με τη βάση μέτρησης, γεγονός που εισάγει συστηματικά σφάλματα στις μετρήσεις.



Εικόνα 8.8: Διάγραμμα μέσου όρου των υψών των φραγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα pSi/Ag.

8.2.4 Ποιοτικός χαρακτηρισμός των επαφών pSi/Ag

Όσο αναφορά το χαρακτηρισμό των επαφών pSi/Ag, παρόλο που δεν ελήφθησαν εικόνες SEM, ωστόσο πραγματοποιήθηκε ποιοτικός χαρακτηρισμός μέσω του ‘scotch tape test’. Και για αυτή την κατηγορία δειγμάτων, η πρόσφυση του μετάλλου στο υπόστρωμα αποδείχθηκε σταθερή, αφού ήταν ανθεκτική στην ακαριαία αποκόλληση της αυτοκόλλητης ταινίας σε πολλαπλές δοκιμές με διάφορες ταχύτητες και προσανατολισμούς αποκόλλησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

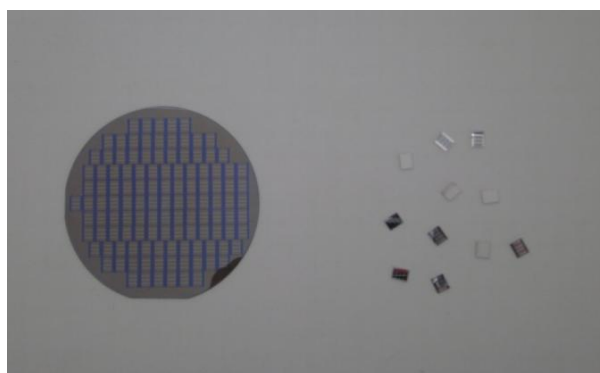
Εφαρμογές επαφών χαλκού σε φωτοβολταϊκές διατάξεις

Στα πλαίσια της εφαρμογής των παρατηρήσεων των προηγούμενων κεφαλαίων σε ολοκληρωμένες διατάξεις, κρίθηκε σκόπιμη η κατασκευή ενός συστήματος φωτοβολταϊκών διατάξεων από κελιά μονοκρυσταλλικού πυριτίου, τα οποία αποτελούνται από το υπόστρωμα, ενδιάμεσο στρώμα βολφραμίου και επαφές χαλκού τυπωμένες μέσω screen-printing, ώστε να προκύψουν ηλιακά κελιά. Στη συνέχεια, τα κελιά αυτά συνδέονται σε σειρά μέσω κόλλησης συρμάτων χαλκού και τοποθετούνται κάτω από κατάλληλο διαπερατό πλέγμα δέσμευσης και συγκέντρωσης του φωτός, κατασκευασμένο από πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS). Τα δείγματα αυτά αποτελούν ολοκληρωμένες φωτοβολταϊκές διατάξεις και ο χαρακτηρισμός τους φαίνεται στα κεφάλαια που ακολουθούν.

9.1 Διεργασίες παρασκευής των ηλιακών κελιών

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 6, όπου γίνεται η περιγραφή των πρώτων υλών των δειγμάτων, στη περίπτωση των υποστρωμάτων μονοκρυσταλλικού πυριτίου, χρησιμοποιήθηκαν 3'' δισκίδια μονοκρυσταλλικού πυριτίου, τα οποία υπέστησαν διεργασίες ανάπτυξης δομών, ώστε να προκύψουν ηλιακά κελιά.

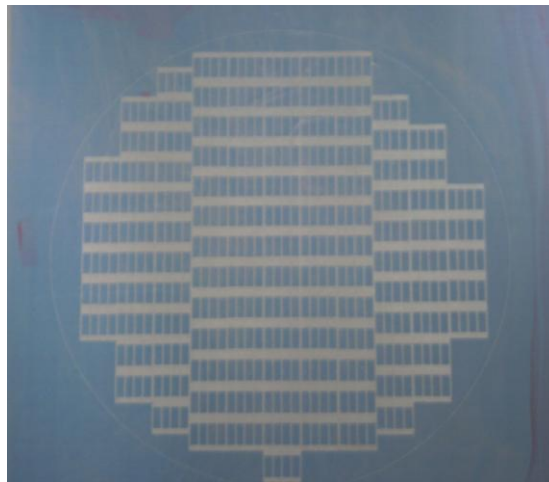
Πιο αναλυτικά, τα δισκίδια, σε πρώτο στάδιο, υπέστησαν ισχυρό καθαρισμό για την αφαίρεση τυχόν οξειδίων από την επιφάνειά τους, μέσω διαλύματος θεικού οξέως σε υπεροξείδιο, σύμφωνα με το πρωτόκολλο καθαρισμού 'piranha'. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε θερμική οξείδωση και λιθογραφία, ώστε μετά την εγχάραξη του οξειδίου να έχει προσδιοριστεί, στην μπροστινή μεριά του δισκιδίου, το σχήμα του τελικού κελιού και τα σημεία όπου θα γίνει η κοπή των δομών. Το στάδιο αυτό, του προσδιορισμού των δομών, κρίνεται απαραίτητο λόγω της κοπής που θα ακολουθήσει. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την κοπή του δισκιδίου για την απομόνωση των ηλιακών κελιών, η μηχανική καταπόνηση που προκαλεί ο τροχός κοπής, δημιουργεί φθορές στον κρύσταλλο και θραύσματα στα σημεία κοπής, γεγονός που επηρεάζει την απόδοση του κελιού. Η παρουσία του οξειδίου στα σημεία κοπής προστατεύει το κελί από τέτοιου είδους φαινόμενα [Πανούσης Ν., 2013]. Αφού σχηματιστούν οι δομές των κελιών στο δισκίδιο, όπως φαίνεται και στο αριστερό τμήμα της εικόνας 9.1, ακολουθούν οι διεργασίες των ιοντικών εμφυτεύσεων στο υπόστρωμα, με σκοπό την δημιουργία της p^+-p-n^+ επαφής. Τα υποστρώματα είναι p -τύπου, επομένως, πραγματοποιείται εμφύτευση φωσφόρου στην μπροστινή μεριά, για την δημιουργία της n^+ -περιοχής, και εμφύτευση βορίου στην πίσω μεριά, για την δημιουργία της p^+ -περιοχής. Πλέον, έχει σχηματιστεί η p^+-p-n^+ επαφή, η οποία αποτελεί τον πυρήνα του ηλιακού κελιού.



Εικόνα 9.1: Το 3'' δισκίδιο με σχηματισμένες της δομές από οξείδιο αριστερά, κομμένες δομές δεξιά.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η ανάπτυξη ενός λεπτού στρώματος βολφραμίου μέσω CVD και στις δύο μεριές του δισκιδίου, το οποίο θα λειτουργήσει ως φράγμα κατά της διάχυσης του χαλκού κατά την επιμετάλλωση μέσω screen-printing. Οι συνθήκες με τις οποίες έγινε η εναπόθεση του βολφραμίου προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις παρατηρήσεις του κεφαλαίου 7, όπου ουσιαστικά έγινε ο πειραματικός έλεγχος των πειραματικών συνθηκών ώστε το στρώμα του βολφραμίου να είναι ικανό να λειτουργήσει ως φράγμα κατά τις διάχυσης του χαλκού.

Ύστερα από την εναπόθεση του βολφραμίου, ακολούθησε η αποτύπωση του μεταλλικού πλέγματος πάνω στο δισκίδιο, με χρήση του κατάλληλου πάτερν. Το πάτερν για την αποτύπωση του μπροστινού πλέγματος φαίνεται στην εικόνα 9.2, ενώ η πίσω μεριά του δισκιδίου επιμεταλλώθηκε, όλη, με λεπτό στρώμα χαλκού. Η αποτύπωση έγινε μέσω της τεχνικής screen-printing, όπως περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Το πλαίσιο με το πάτερν σφηνώθηκε πάνω στην ειδικά διαμορφωμένη βάση ενώ το υπόστρωμα ευθυγραμμίστηκε κάτω από το πλαίσιο. Στη συνέχεια, απλώθηκε η μεταλλική πάστα του χαλκού από την πάνω μεριά και με την χρήση της ειδικής σπάτουλας, ο χαλκός πέρασε το πλέγμα και εναποτέθηκε πάνω στο υπόστρωμα, ακριβώς στα επιθυμητά σημεία.



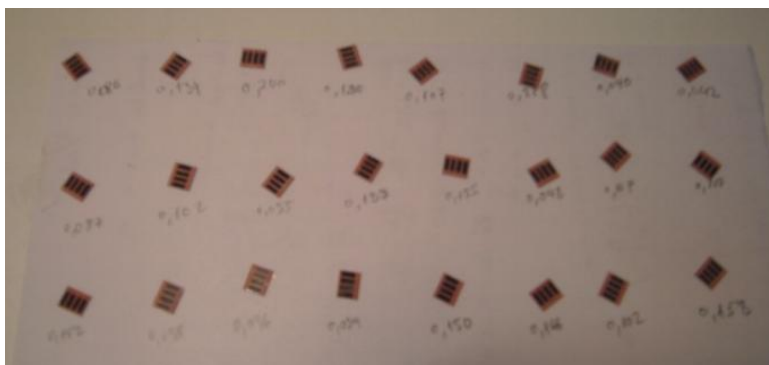
Εικόνα 9.2: Πλαίσιο με το πάτερν αποτύπωσης για το μπροστινό μεταλλικό πλέγμα των δομών.

Ακολούθησαν οι διεργασίες του στεγνώματος και του ψησίματος της μεταλλικής πάστας σύμφωνα, και πάλι, με τις συνθήκες που κρίθηκαν κατάλληλες με βάση τις παρατηρήσεις του κεφαλαίου 7.

Αφού πλέον είχαν δημιουργηθεί οι επιθυμητές δομές στο δισκίδιο, ακολούθησε η διαδικασία του κοψίματος. Είτε πριν είτε μετά το κόψιμο των δισκιδίων, πρέπει να γίνει η εγχάραξη του βολφραμίου από την πάνω μεριά των δομών. Κατά την CVD του βολφραμίου στην πάνω μεριά του δισκιδίου, το βολφράμιο εναποτέθηκε σε όλη την επιφάνεια του δισκιδίου. Όμως κατά την επιμετάλλωση μπροστά δημιουργήθηκε ένα μεταλλικό πλέγμα από λεπτές γραμμές, ώστε να είναι εφικτή η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από την μεγαλύτερη επιφάνεια του πυριτίου. Έτσι, θα πρέπει να αφαιρεθεί το βολφράμιο από την επιφάνεια του πυριτίου ώστε να παραμείνει καθαρή η επιφάνεια του πυριτίου και να γίνεται αποδοτικά η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η εγχάραξη του βολφραμίου γίνεται με χρήση υγρού εγχάρακτη καθώς τα ηλιακά κελιά εμβαπτίζονται επανειλημμένα σε αυτόν και στη συνέχεια στεγνώνονται με αέριο άζωτο.

Όσο αναφορά την κοπή των κελιών, αυτή γίνεται με τη χρήση κατάλληλου dicer, ο οποίος παρέχει την δυνατότητα ακριβής οριοθέτησης των σημείων κοπής και το κόψιμο γίνεται με συνεχή ψεκασμό νερού στον τροχό κοπής.

Εν τέλει, τα ηλιακά κελιά είναι έτοιμα. Γίνεται ένας γρήγορος χαρακτηρισμός, με τη χρήση απλού πολύμετρου, ώστε να ελεγχθούν οι δομές ως προς την λειτουργία τους και τυχόν ελαττωματικά ηλιακά κελιά απορρίπτονται. Στην εικόνα 9.3 φαίνονται τα ηλιακά κελιά όπως είναι στην τελική τους μορφή.



Εικόνα 9.3: Ηλιακά κελιά που λειτουργούν έτοιμα για διασύνδεση.

9.2 Διασύνδεση ηλιακών κελιών και τοποθέτηση στην τελική διάταξη

Εφόσον έχουν δημιουργηθεί ένα σύνολο από ηλιακά κελιά, είναι σημαντικό να επιτευχθεί η διασύνδεση των κελιών μεταξύ τους, ώστε να δημιουργηθεί μία λειτουργική μονάδα ικανή να παράγει υπολογίσιμο ποσό ενέργειας. Στην διασύνδεση ηλιακών κελιών σε σειρά, όλο το κύκλωμα, στην ιδανική περίπτωση, διαρρέεται από το ίδιο ρεύμα και η συνολική τάση είναι άθροισμα των τάσεων του κάθε κελιού. Αντίστοιχα, στην διασύνδεση κελιών παράλληλα, το κύκλωμα, ιδανικά, διαρρέεται από το άθροισμα των ρευμάτων που παράγεται σε κάθε κελί, ενώ η τάση που παράγεται το κύκλωμα είναι ίδια σε όλο το κύκλωμα και καθορίζεται από την μικρότερη παραγόμενη τάση ενός κελιού. Πειραματικά πραγματοποιήθηκαν διασυνδέσεις σε σειρά αλλά και παράλληλα, ωστόσο στη συνέχεια ακολουθεί η παρουσίαση μίας ολοκληρωμένης διάταξης σύνδεσης ηλιακών κελιών σε σειρά.

Στις εικόνες 9.4 φαίνονται δύο ηλιακά κελιά συνδεδεμένα με σύρμα χαλκού. Η κόλληση του σύρματος γίνεται με θερμική κόλληση κασσίτερου. Μικρό κομμάτι κασσίτερου τοποθετείται πάνω στον χαλκό και με θέρμανση επιτυγχάνεται η κόλληση του ηλεκτροδίου. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε ώστε να αποφευχθεί η κόλληση του κασσίτερου στην επιφάνεια του πυριτίου, ώστε να παραμείνει όσο τον δυνατόν καθαρή η περιοχή του εκπομπού του ηλιακού κελιού. Επίσης, για λόγους περιορισμού των φαινομένων σκίασης στα ηλιακά κελιά, χρησιμοποιήθηκαν αρκετά μικρές ποσότητες μετάλλου για την κόλληση, καθώς και επίπεδα σύρματα χαλκού. Σε ένα κύκλωμα, το πάχος και το μήκος των ηλεκτροδίων, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο μιας και επηρεάζουν τις απώλειες του κυκλώματος λόγω εισαγωγής σειριακών αντιστάσεων στη διάταξη. Στις παρούσες διατάξεις το μήκος και το πάχος των χάλκινων συρμάτων δεν είναι αυστηρά προκαθορισμένο, ωστόσο έγινε προσπάθεια να είναι αρκετά μικρά σε διαστάσεις, αλλά να είναι εφικτός και ο χειρισμός τους, καθώς και να είναι τα ίδια για όλα τα ηλιακά κελιά. Οι αποστάσεις που τοποθετήθηκαν τα ηλιακά κελιά στο κύκλωμα, καθορίστηκαν από το πλέγμα των συγκεντρωτικών φακών από PDMS, το οποίο κατασκευάστηκε ύστερα από κατάλληλες προσομοιώσεις σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ώστε η ηλιακή ακτινοβολία να εστιάζεται αποδοτικότερα στο κέντρο των φακών, όπου τοποθετούνται τα ηλιακά κελιά [Πανούσης Ν., 2013].



Εικόνα 9.4: Διασύνδεση δύο ηλιακών κελιών με σύρμα χαλκού και κόλληση κασσίτερου (μπρος και πίσω πλευρά).

Ύστερα από την ενσύρματη διασύνδεση των ηλιακών κελιών, ακολουθεί η τοποθέτησή τους και η ευθυγράμμισή τους στο ειδικά κατασκευασμένο πλέγμα συγκεντρωτικών φακών από PDMS. Στην εικόνα 9.5 φαίνονται στα αριστερά τα ηλιακά κελιά και στα δεξιά το πλέγμα των φακών.



Εικόνα 9.5: Τα ηλιακά κελιά με το πίσω ηλεκτρόδιο στα αριστερά και το πλέγμα των φακών στα δεξιά.

Για τον σωστό υπολογισμό των αποστάσεων μεταξύ των ηλιακών κελιών, πρώτα γίνεται η κόλληση των κελιών πάνω σε μία διάφανη λεπτή επιφάνεια και στη συνέχεια η επιφάνεια προσκολλάται, με προσοχή, πάνω στο πλέγμα των φακών. Τα δύο αυτά στάδια φαίνονται στην εικόνα 9.6. Στα αριστερά είναι τα κελιά κολλημένα στην διαφάνεια και στα δεξιά η διαφάνεια έχει κολληθεί στο πλέγμα των συγκεντρωτικών φακών.

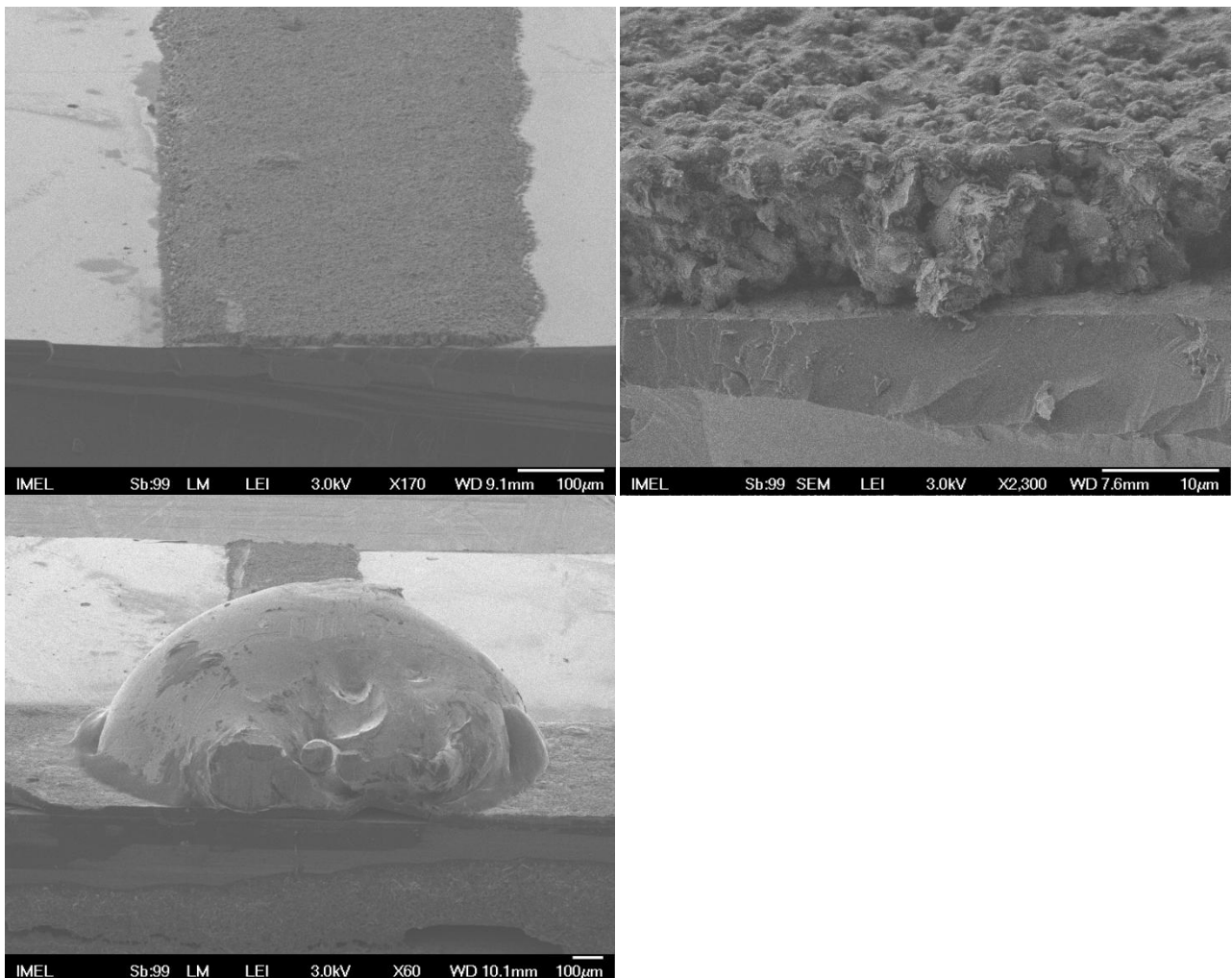


Εικόνα 9.6: Το δίκτυο των ηλιακών κελιών πριν και αφού κολληθεί στο πλέγμα των φακών.

Πλέον η διάταξη θεωρείται έτοιμη και μπορεί ύστερα από έναν ποιοτικό και λειτουργικό χαρακτηρισμό να χρησιμοποιηθεί σε ανάλογες εφαρμογές. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δεν πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις στις διατάξεις που παρασκευάστηκαν. Ουσιαστικά μελετήθηκε, ως επί το πλείστον, η δυνατότητα επίτευξης χάλκινης επιμετάλλωσης των ηλιακών κελιών. Η όλη διαδικασία εξελίχθηκε χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα και η επιμετάλλωση με χαλκό μέσω screen-printing και ενδιάμεσο φράγμα βολφραμίου, φαίνεται να είναι επιτυχής.

9.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός επαφών cSi/W/Cu των ηλιακών κελιών

Στην εικόνα 9.7 φαίνεται ένα κομμάτι της μεταλλικής επαφής των ηλιακών κελιών από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο και ενδιάμεσο στρώμα βολφραμίου. Στην πάνω αριστερά φωτογραφία, απεικονίζεται ένα τμήμα της μπροστινής γραμμής του μεταλλικού πλέγματος του ηλιακού κελιού, στο οποίο μπορεί να γίνει αντιληπτή η οριοθέτηση και το μέγεθος της μεταλλικής γραμμής. Με σκούρο χρώμα απεικονίζεται η γραμμή του χαλκού και δεξιά και αριστερά με το ανοιχτό χρώμα φαίνεται η επιφάνεια του πυριτίου αφού έχει γίνει η εγχάραξη του βολφραμίου. Στην πάνω δεξιά φωτογραφία, φαίνεται μία μεγέθυνση στην διεπιφάνεια του χαλκού με το υπόστρωμα πυριτίου. Όπως και σε προηγούμενα δείγματα, παρατηρούμε ότι η δομή του χαλκού εμφανίζει έντονο πορώδες και ανομοιογένεια, τα οποία, όπως φαίνεται, δεν δρουν ανασταλτικά ως προς την πρόσφυση του μετάλλου στο υπόστρωμα.



Εικόνα 9.7: Εικόνες από SEM της επαφής cSi/W/Cu.

Στην κάτω φωτογραφία της εικόνας 9.7, απεικονίζεται σε μεγέθυνση μια κόλληση με καλά πάνω στην επαφή του χαλκού. Όπως φαίνεται, ο κασσίτερος της κόλλησης έχει δημιουργήσει κράμα με τον χαλκό με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η κόλληση ηλεκτροδίων στα ηλιακά κελιά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

Μελέτη ανάπτυξης SAMs από MDPA για επιμετάλλωση αλουμινίου

Το κεφάλαιο αυτό αφορά τις διεργασίες ανάπτυξης αυτο-οργανωμένων στρωμάτων από MDPA με σκοπό την επίτευξη επαφής μετάλλου, κυρίως χαλκού, πάνω σε λεπτό στρώμα αλουμινίου. Η δημιουργία μεταλλικής επαφής πάνω στο αλουμίνιο είναι εξαιρετικά δυσχερής λόγω της αφιλόξενης επιφάνειας του αλουμινίου. Για το λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες για την τροποποίηση αυτών των επιφανειών με σκοπό την επιτυχή ανάπτυξη μεταλλικών επαφών.

10.1 Δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με αλουμίνιο και SAMs από MDPA

Μελέτες σχετικά με την απόδοση των p-n επαφών στις φωτοβολταϊκές διατάξεις πυριτίου που προορίζονται για βιομηχανική παραγωγή, έδειξαν ότι η ανάπτυξη ενός λεπτού στρώματος αλουμινίου, μερικών δεκάδων μικρομέτρων, στην πίσω μεριά του κελιού, δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για την αποδοτικότερη συλλογή των φορέων που παράγονται στην επαφή p-n. Πιο συγκεκριμένα, κατά την δημιουργία της p-n επαφής κατά μήκος του πυριτίου, ουσιαστικά γίνεται ντοπάρισμα στην εκάστοτε μεριά του πυριτίου, με άτομα με πλειονότητα φορέων ανάλογων της κάθε μεριάς. Η επαφή p-n είναι αρκετή για την δημιουργία ενός ηλιακού κελιού, αρκεί απλά να γίνει η συλλογή των δημιουργούμενων φορέων κατά την έκθεση του πυριτίου στην ηλιακή ακτινοβολία. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί παράγοντες απωλειών με αποτέλεσμα το παραγόμενο ρεύμα να μειώνεται και η απόδοση του κελιού να είναι πολύ μικρή. Στα πλαίσια της βελτίωσης των απωλειών γίνονται προσπάθειες για τη μείωση των επανασυνδέσεων των φορέων καθώς διασχίζουν τη διαδρομή μέσα στο πυρίτιο μέχρι την συλλογή τους. Προς αυτήν την κατεύθυνση εφαρμόζεται η ανάπτυξη του λεπτού στρώματος αλουμινίου στο τελείωμα της p-περιοχής της p-n επαφής, με σκοπό την ανάπτυξη μιας p^+ -περιοχής, η οποία θα βοηθήσει την κατευθυνόμενη πορεία των φορέων πλειονότητας προς την συλλογή τους. Παρά την ευεργετική συνεισφορά του αλουμινίου στα ηλιακά κελιά, ωστόσο ήταν η αιτία εισαγωγής ενός άλλου θεμελιώδους προβλήματος. Το αλουμίνιο αποτελεί ένα από τα πιο αφιλόξενα μέταλλα ως προς την δημιουργία επαφής με άλλα μέταλλα, ενώ η συλλογή των φορέων γίνεται μέσω αγώγιμων ηλεκτροδίων, τα οποία δεν είναι δυνατόν να κολληθούν στην επιφάνεια του αλουμινίου. Στο σημείο αυτό έρχεται να εφαρμοστεί η θεωρία των αυτο-οργανωμένων στρωμάτων, ώστε να δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες για την επίτευξη κόλλησης ηλεκτροδίων στο αλουμίνιο.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγιναν προσπάθειες ανάπτυξης SAMs από την ένωση 11-Mercaptodoungyl phosphorus acid (MDPA), η οποία ανήκει στην κατηγορία των οργανοφωσφορικών οξέων. Η ένωση αυτή λόγω της παρουσίας του φωσφόρου αναμένεται να σχηματίσει στην επιφάνεια του αλουμινίου ένα στρώμα με τα φωσφορικά άτομα προσδεμένα στα άτομα του αλουμινίου, αφήνοντας στην ελεύθερη επιφάνεια ελεύθερες ρίζες για την κόλληση των μεταλλικών ηλεκτροδίων. Ως επί το πλείστον δημιουργήθηκαν δείγματα από κομμάτια βιομηχανικών ηλιακών κελιών, τα οποία αποτελούνται από λεπτά φύλλα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με σχηματισμένο στην μπροστινή μεριά μεταλλικό πλέγμα από ασήμι και στην πίσω μεριά έχουν λεπτό στρώμα αλουμινίου για τον σχηματισμό του back surface field (BSF). Η ένωση MDPA που χρησιμοποιήθηκε ήταν υπό μορφή σκόνης και η ανάπτυξη των αντίστοιχων SAMs έγινε είτε μέσω υδατικών διαλυμάτων είτε μέσω έκθεσης σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση από την φωσφορική ένωση.

10.2 Διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων pSi/Al/MDPA

Με σκοπό την χημική ανάπτυξη των αυτό-οργανωμένων στρωμάτων από MDPA δοκιμάστηκαν δύο τεχνικές. Η μία βασίζεται στην ανάπτυξη μέσω διάλυσης της ένωσης σε υδατικό διάλυμα και η άλλη στην ανάπτυξη μέσω της υψηλής τάσης των ατμών της ένωσης. Η πρώτη τεχνική βασίζεται σε δοκιμασμένες και προτεινόμενες διεργασίες για την επιτυχή και ομοιόμορφη ανάπτυξη SAMs, ενώ η τεχνική της έκθεσης των δειγμάτων σε περιβάλλον με υψηλή τάση ατμών της ένωσης, προέκυψε λόγω της έντονης μυρωδιάς που εμφανίζει η ένωση MDPA.

Στην περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν μέσω υδατικού διαλύματος ακολουθήθηκε ανάλογο πρωτόκολλο με εκείνο για την ανάπτυξη SAMs από MPTMS. Συνοπτικά τα βήματα που εκτελέστηκαν ήταν τα εξής:

1. Κόψιμο ενός ηλιακού κελιού σε μικρότερα κομμάτια, ώστε να είναι πιο εύκολος και πρακτικός ο χειρισμός των δειγμάτων.
2. Παρασκευή διαλύματος MDPA για την ανάπτυξη των SAMs, αναμειγνύοντας 1gr από την ένωση σε 100ml τολουένιο.
3. Μαγνητική ανάδευση του διαλύματος μέχρι να διαλυθούν καλά όλοι οι κόκκοι της οργανο-φωσφορικής ένωσης.
4. Εισαγωγή των δειγμάτων στο διάλυμα και θερμική ανόπτηση του διαλύματος για 40min στους 60°C.
5. Ξέπλυμα των δειγμάτων με τολουένιο, στέγνωμα με άζωτο και θερμική ανόπτηση για 5min στους 60°C, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης.

Αντίστοιχα, στην περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν μέσω της έκθεσης των δειγμάτων σε περιβάλλον με υψηλή τάση ατμών της οργανο-φωσφορικής ένωσης, τα βήματα που εκτελέστηκαν ήταν τα εξής:

1. Επίσης, κόψιμο ενός ηλιακού κελιού σε μικρότερα κομμάτια, ώστε να είναι πιο εύκολος και πρακτικός ο χειρισμός των δειγμάτων.
2. Τοποθέτηση ολόκληρου του δοχείου με την ένωση MDPA, στον πάτο μίας γυάλας από ανθεκτικό γυαλί σε χαμηλές πιέσεις.
3. Τοποθέτηση των δειγμάτων εντός της γυάλας με την επιφάνεια του αλουμινίου να βρίσκεται στην πάνω μεριά ώστε να είναι ελεύθερη να αλληλεπιδράσει με την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα.
4. Κλείσιμο της γυάλας, σφραγίζοντας αεροστεγώς την ένωση του καπακιού με το κυρίως σώμα της γυάλας.
5. Άντληση του αέρα από το εσωτερικό της γυάλας, προσαρμόζοντας κατάλληλα μηχανική αντλία κενού.
6. Παραμονή των δειγμάτων στην γυάλα με τον πρικήρσορα για αρκετές ώρες (περίπου 15-20 ώρες).
7. Σπάσιμο του κενού και αφαίρεση των δειγμάτων από την γυάλα.

Ύστερα από τις παραπάνω διαδικασίες προέκυψαν μία σειρά δειγμάτων, τα οποία προορίζονται για μικροσκοπική ανάλυση, ώστε να διαπιστωθεί αν επιτεύχθηκε η ανάπτυξη του επιθυμητού SAM.

10.3 Μικροσκοπική και μορφολογική ανάλυση των δειγμάτων

Όπως υποδηλώνει και το όνομά τους, τα SAMs είναι αυτο-οργανωμένα στρώματα ατομικού μεγέθους και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατή η απεικόνισή τους με μικροσκοπικά συστήματα, τα

οποία δεν δύνανται να εντοπίσουν δομές σε μέγεθος ατόμου. Την δυνατότητα ανίχνευσης δομών σε ατομική κλίμακα, παρέχει το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης ή ευρέως γνωστό ως AFM και για το λόγο αυτό εικόνες των δειγμάτων από το AFM, χρησιμοποιούνται ως βασικά στοιχεία μορφολογικού χαρακτηρισμού των δημιουργούμενων SAMs. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκε απεικόνιση των δειγμάτων και μέσω SEM, κατά την οποία, παρόλο που δεν είναι δυνατή η απεικόνιση του μονοστρώματος, ουσιαστικά γίνεται μια ποιοτική αξιολόγηση της επαφής αλουμινίου-χαλκού, όσο αναφορά την μεταξύ τους πρόσφυση.

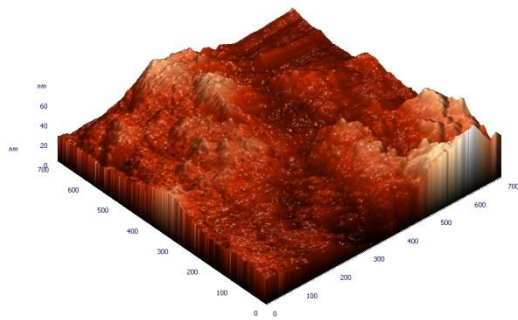
10.3.1 Εικόνες από το AFM

Παρακάτω παρατίθενται εικόνες από το AFM ενδεικτικών δειγμάτων για την κάθε τεχνική ανάπτυξης του μονοστρώματος. Ο σκοπός είναι η ανάδειξη της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων αλλά και η συγκριτική παρουσίαση των δύο τεχνικών ανάπτυξης των SAMs που εκτελέστηκαν.

Δείγμα pSi/Al σκέτο ως αναφορά

Θα ήταν χρήσιμη η παρουσίαση των εικόνων από το AFM σε διάφορες μεγεθύνσεις για το καθαρό υπόστρωμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με την επίστρωση αλουμινίου, χωρίς να έχει υποστεί καμία εναπόθεση. Το δείγμα αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά κατά την συγκριτική παρουσίαση των δειγμάτων που έχουν υποστεί την χημική τροποποίηση ανάπτυξης των SAMs.

Μεγέθυνση 700x700nm

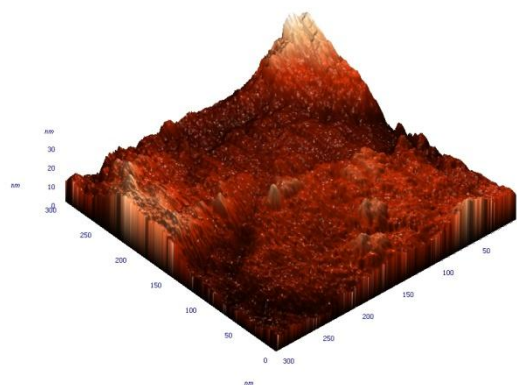


Statistical analysis roughness

Root mean square: 236,813nm

Max: 1188,25nm

Μεγέθυνση 300x300nm



Statistical analysis roughness

Root mean square: 149,79nm

Max: 759,896nm

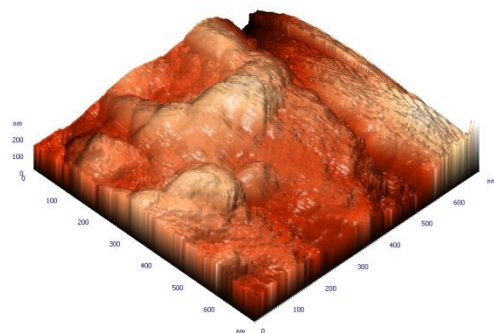
Εικόνα 10.1: Εικόνες AFM από δείγμα pSi/Al σκέτο, ως αναφορά.

Σε έναν σύντομο σχολιασμό της εικόνας 10.1, παρατηρούμε ότι η επιφάνεια του αλουμινίου, που βρίσκεται πάνω στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, εμφανίζει μια ανομοιομορφία, με μέσο ύψος περίπου 200nm. Ωστόσο, η μορφολογία της επιφάνειας του αλουμινίου είναι ελαφρώς στρογγυλεμένη εμφανίζοντας κόκκους, χωρίς επαναλαμβανόμενα μοτίβα. Η εικόνα αυτή δικαιολογείται λόγω των ατελειών που εισάγονται κατά την αποτύπωση του στρώματος του αλουμινίου μέσω screen-printing.

Δείγμα pSi/Al/MDPA με ανάπτυξη του SAM από διάλυμα

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, έγιναν δοκιμές για την ανάπτυξη των SAMs από MDPA με δύο διαφορετικές τεχνικές. Η πρώτη εξ' αυτών αφορά την ανάπτυξη μέσω της εμβάπτισης των δειγμάτων σε υδατικό διάλυμα της φωσφορικής ένωσης. Στην εικόνα 10.2 φαίνονται οι εικόνες από το AFM σε δύο μεγεθύνσεις για δείγμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο έχει αποτυπωμένο στρώμα αλουμινίου και στη συνέχεια έχει γίνει εμβάπτιση στο διάλυμα με το MDPA.

Μεγέθυνση 700x700nm

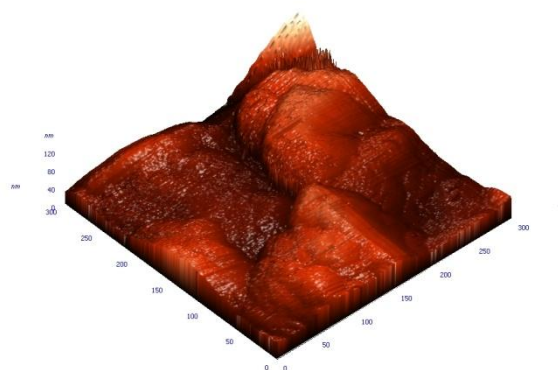


Statistical analysis roughness

Root mean square: 30,5458nm

Max: 290,46nm

Μεγέθυνση 300x300nm



Statistical analysis roughness

Root mean square: 15,1839nm

Max: 121,918nm

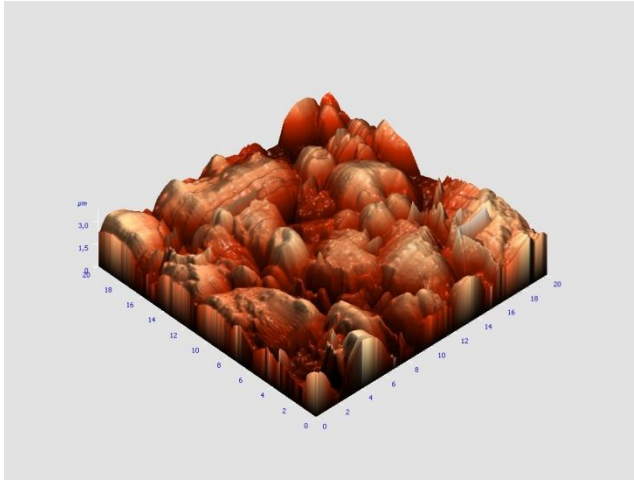
Εικόνα 10.2: Εικόνες AFM από δείγμα pSi/Al/MDPA από διάλυμα.

Συγκρίνοντας την εικόνα 10.2, με την εικόνα 10.1, εύκολα παρατηρούμε την αλλαγή στην μορφολογία της επιφάνειας του αλουμινίου κατά την ανάπτυξη του SAM από MDPA μέσω διαλύματος. Το μέσο ύψος των δομών στην επιφάνεια του δείγματος μειώθηκε αισθητά και είναι πλέον γύρω στα 20nm. Επίσης, οι δομές είναι εμφανώς πιο στρογγυλεμένες, γεγονός που υποδεικνύει ότι έχει επέλθει χημική τροποποίηση στην επιφάνεια του αλουμινίου. Οι παρατηρήσεις αυτές, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η τεχνική ανάπτυξης μονοστρώματος MDPA από διάλυμα, δίνει ενθαρρυντικά αποτελέσματα, αν και δεν επιβεβαιώθηκε η στοιχειομετρία του μονοστρώματος.

Δείγμα pSi/Al/MDPA με ανάπτυξη του SAM από υψηλή τάση ατμών

Η άλλη μέθοδος που εφαρμόστηκε για την ανάπτυξη του MDPA, αφορά την έκθεση των δειγμάτων σε περιβάλλον με υψηλή τάση ατμών από την οργανοφωσφορική ένωση. Στην εικόνα 10.3, φαίνονται εικόνες από το AFM σε διάφορες μεγεθύνσεις από τα δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου, με ένα στρώμα αλουμινίου και πιθανόν μονόστρωμα από MDPA.

Μεγέθυνση 20x20μm

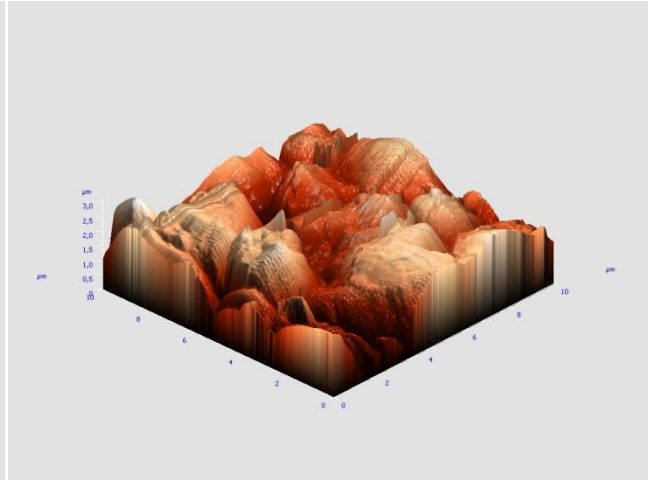


Statistical analysis roughness

Root mean square: 630,039nm

Max: 3952,98nm

Μεγέθυνση 10x10μm



Statistical analysis roughness

Root mean square: 506,882nm

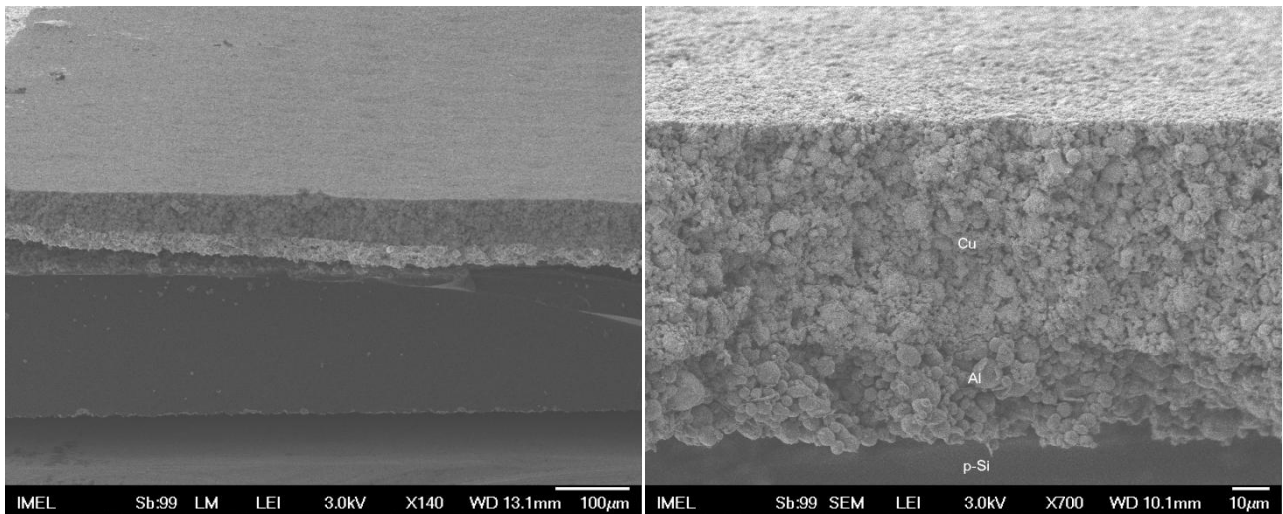
Max: 3113nm

Εικόνα 10.3: Εικόνες AFM από δείγμα pSi/Al/MDPA από υψηλή τάση ατμών.

Λόγω αδυναμίας λήψης εικόνων με μεγαλύτερη μεγέθυνση στο δείγμα αυτό, λήφθηκαν εικόνες για μικρότερες μεγεθύνσεις, σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα. Ουσιαστικά, στην εικόνα 10.3 φαίνεται ποιοτικά πως έχει διαμορφωθεί η επιφάνεια του αλουμινίου κατά την έκθεσή του σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση του MDPA. Και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στο δείγμα που η ανάπτυξη του μονοστρώματος έχει γίνει μέσω διαλύματος, παρατηρούμε ότι η επιφάνεια του αλουμινίου είναι ελαφρώς πιο στρογγυλεμένη από την αντίστοιχη εικόνα του σκέτου πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Στην περίπτωση αυτή, το μέσο μετρούμενο ύψος της επιφάνειας του δείγματος δεν είναι δυνατόν να μας δώσει πληροφορίες, μιας και αναφερόμαστε σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Ωστόσο, είναι εμφανές ότι η μορφολογία της επιφάνειας και σε αυτό το δείγμα έχει τροποποιηθεί γεγονός που ενισχύει την υπόθεση για την ανάπτυξη μονοστρώματος από MDPA και μέσω της έκθεσης του αλουμινίου σε θάλαμο με υψηλή τάση ατμών από την ένωση.

10.3.2 Εικόνες από το SEM

Στα πλαίσια ενός ποιοτικού χαρακτηρισμού των επαφών χαλκού και αλουμινίου με ενδιάμεσο στρώμα MDPA, κρίθηκε σκόπιμη η απεικόνιση, σε κάθετη τομή, της επαφής μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Ουσιαστικά, στις εικόνες από το SEM, είναι δυνατή η απεικόνιση της επαφής των δύο μετάλλων, χωρίς να είναι δυνατόν να απεικονιστεί το μονόστρωμα από MDPA, λόγω του ατομικού του πάχους. Παρόλα αυτά, ο στόχος της απεικόνισης μέσω SEM είναι να γίνει εμφανές αν υφίσταται πρόσφυση μεταξύ των δύο μετάλλων, η οποία ευνοείται από την παρουσία του MDPA. Στην εικόνα 10.4, φαίνεται η κάθετη τομή ενός δείγματος pSi/Al/MDPA/Cu, σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις. Το δείγμα έχει παρασκευαστεί με την τεχνική της έκθεσης σε υψηλή τάση ατμών και η επαφή χαλκού έχει αποτυπωθεί με την τεχνική screen-printing και έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε κατάλληλες συνθήκες.



Εικόνα 10.4: Εικόνες SEM από το δείγμα pSi/Al/MDPA/Cu.

Αναλύοντας την εικόνα 10.4, παρατηρούμε ότι η επαφή του αλουμινίου με τον χαλκό φαίνεται να είναι σταθερή σε όλο το μήκος της απεικονιζόμενης τομής. Αν και η μηχανική καταπόνηση που υπέστη το δείγμα κατά την δημιουργία της τομής, προκάλεσε την αποκόλληση ενός τμήματος του αλουμινίου από το υπόστρωμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, ωστόσο, η επαφή μεταξύ των δύο μετάλλων φαίνεται να μην επηρεάστηκε και η εικόνα που λαμβάνουμε κατά την εγκάρσια απεικόνιση να είναι θετική. Τα δύο μέταλλα φαίνεται να έχουν μία ομοιογενή ανάμειξη και ίσως κατά την θερμική επεξεργασία του χαλκού να έχει δημιουργηθεί κάποιο κράμα στην διεπιφάνεια των δύο υλικών. Όπως και σε προηγούμενα δείγματα η σύσταση του αλουμινίου και του χαλκού εμφανίζει κοκκώδη δομή με έντονο πορώδες, γεγονός που ευνοεί την πρόσφυση των δύο μετάλλων μεταξύ τους.

Σύμφωνα με την παραπάνω μικροσκοπική ανάλυση σχετικά με τα δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με επίστρωση αλουμινίου και ανάπτυξη SAMs από MDPA, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η οργανοφωσφορική ένωση εναποτίθεται επιτυχώς επάνω στο αλουμίνιο αφήνοντας πρόσφορο έδαφος για την κόλληση του χαλκού μέσω screen-printing.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια προσπάθεια να συνοψιστούν και να παρουσιαστούν τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας. Σκοπός κάθε μορφής έρευνας είναι η συλλογή δεδομένων, η αξιολόγησή τους και η διεξαγωγή συμπερασμάτων με στόχο την παρουσίασή τους και την διάθεσή τους στην υπόλοιπη ερευνητική κοινότητα ώστε να αξιοποιηθούν και να συνδράμουν στην εξέλιξη του εκάστοτε αντικειμένου.

11.1 Συνοπτική παρουσίαση συμπερασμάτων

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας αποτελεί, το μείζον θέμα της βιομηχανίας των φωτοβολταϊκών διατάξεων, η επιμετάλλωση του πυριτίου μέσω της τεχνικής screen-printing. Στα πλαίσια αυτού του θέματος επιχειρήθηκαν δοκιμές επιμετάλλωσης με χαλκό και ασήμι σε υποστρώματα πολυκρυσταλλικού και μονοκρυσταλλικού πυριτίου με ενδιάμεσα στρώματα αλουμινίου, βολφραμίου, νιτρίδιου του τιτανίου, καθώς και ατομικά στρώματα από οργανικές ενώσεις, όπως παρουσιάστηκε αναλυτικά στα προηγούμενα κεφάλαια. Στόχος ήταν η επίτευξη σταθερής επαφής των μετάλλων με τα υποστρώματα και η επίτευξη κόλλησης με καλάι. Ο χαρακτηρισμός των επαφών έγινε επιλεκτικά σε δείγματα που εμφάνισαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων και μικροσκοπικής ανάλυσης. Ενώ παράλληλα έγινε προσπάθεια για ανάπτυξη ολοκληρωμένων φωτοβολταϊκών διατάξεων με βάση τις παρατηρήσεις που προέκυψαν από τις παρατηρήσεις της εργασίας. Συμπερασματικά, λοιπόν, συνοψίζουμε στα εξής:

Όσο αναφορά την τεχνική του screen-printing, σημαντικοί ρυθμιστικοί παράγοντες αποτελούν οι διεργασίες του drying και του firing. Αν και οι κατασκευάστριες εταιρίες των μεταλλικών παστών υποδεικνύουν τις συνθήκες για την θερμική επεξεργασία των μεταλλικών παστών, διαπιστώθηκε ότι στο σύνολο των δειγμάτων δεν ήταν δυνατή η επίτευξη επαφής υπό αυτές τις συνθήκες. Επιβεβαιώθηκε ότι η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας κατά το drying και το firing, είναι απαγορευτική, καθώς προκαλούν ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Ενώ οι ομαλές μεταβολές της θερμοκρασίας δίνουν εμφανώς θετικότερα αποτελέσματα. Επίσης, η ροή αερίου αζώτου στον περιβάλλοντα χώρο των δειγμάτων κατά την θερμική τους επεξεργασία, μείωσε εν μέρει τα σημάδια οξείδωσης των δειγμάτων.

Σχετικά με τον περιορισμό της διάχυσης των μετάλλων στα υποστρώματα, κατά την θερμική επεξεργασία, χρησιμοποιήθηκαν ενδιάμεσα στρώματα από βολφράμιο και νιτρίδιο του τιτανίου. Η παρουσία τους λειτούργησε ανασταλτικά στην διάχυση των μετάλλων στο πυρίτιο.

Ωστόσο δεν κατέστη δυνατή η δημιουργία καλής επαφής σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, επιβάλλοντας την μεταφορά της διεργασίας του firing σε θάλαμο με ελεγχόμενη πίεση και περιβάλλον ρυθμιστικού αερίου. Σε αυτές τις συνθήκες επιτεύχθηκαν επαφές χαλκού και σε πολυκρυσταλλικό και σε μονοκρυσταλλικό πυρίτιο.

Κατά τον μορφολογικό και ποιοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, διαπιστώθηκε ότι δείγματα σε υποστρώματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου εμφανίζουν πιο ασθενή πρόσφυση των μεταλλικών επαφών από αντίστοιχα δείγματα σε υποστρώματα μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

Η ανάπτυξη αυτο-οργανωμένων ατομικών στρωμάτων από την ένωση MPTMS, ως συνδετικό στρώμα μεταξύ πολυκρυσταλλικού πυριτίου και χαλκού, φαίνεται να ήταν επιτυχής, καθώς τα δείγματα υπέστησαν ηλεκτρικό, ποιοτικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό.

Σύμφωνα με τις ηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με ενδιάμεσο στρώμα MPTMS και επιμετάλλωση χαλκού, το φράγμα δυναμικού της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, εμφανίζει αναμενόμενη συμπεριφορά, καθώς αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και κυμαίνεται από 0,41 έως 0,49eV. Ενώ αντίστοιχα, η επαφή πολυκρυσταλλικού πυριτίου με ασήμι κυμαίνεται από 0,41 έως 0,45eV.

Κατέστη δυνατή η ανάπτυξη ηλιακών κελιών με δομή από κρυσταλλικό πυρίτιο, λεπτό στρώμα βολφραμίου και επιμετάλλωση χαλκού μέσω screen-printing. Η διασύνδεση αυτών των ηλιακών κελιών ήταν επιτυχής, δίνοντας την δυνατότητα δημιουργίας μίας ολοκληρωμένης ηλιακής διάταξης με σύνδεση των κελιών σε σειρά.

Τέλος, η ανάπτυξη του ατομικού αυτο-οργανωμένου στρώματος από την οργανοφωσφορική ένωση MDPA, φαίνεται να ήταν επιτυχής, δίνοντας την δυνατότητα επιμετάλλωσης στρώματος αλουμινίου με χαλκό. Οι εικόνες από το AFM, επιβεβαιώνουν την τροποποίηση της επιφάνειας του αλουμινίου κατά την έκθεσή του είτε σε διάλυμα είτε σε περιβάλλον με υψηλή τάση ατμών της ένωσης MDPA. Αντίστοιχα, οι εικόνες από SEM, καταδεικνύουν την καλή πρόσφυση των δύο μετάλλων.

11.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις και συμπεράσματα, σχετικά με την επιμετάλλωση χαλκού σε υποστρώματα πυριτίου μέσω της τεχνικής screen-printing, θα ήταν χρήσιμο για την εξέλιξη της μελέτης πάνω σε αυτόν τον τομέα να γίνουν μερικές προτάσεις για την κατεύθυνση που πρέπει να ακολουθήσει η μελλοντική έρευνα.

Όσο αναφορά τα δείγματα που υλοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, θα ήταν απαραίτητη η περαιτέρω ανάλυσή τους. Σε καμία περίπτωση, τα συμπεράσματα που προέκυψαν δεν είναι απόλυτα και εν γένει θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί επιπλέον χαρακτηρισμός. Για παράδειγμα η χρήση προφιλόμετρου θα μπορούσε να δώσει επιπλέον πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων, ενώ η χρήση XRD θα παρείχε πληροφορίες σχετικά με την στοιχειομετρία των δειγμάτων. Επίσης, θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί βελτιωμένος ηλεκτρικός χαρακτηρισμός, κυρίως όσο αναφορά την πιο καλή επαφή του υποστρώματος με την βάση μέτρησης.

Πέρα όμως από την περαιτέρω μελέτη των ήδη υπάρχοντων δειγμάτων, θα ήταν χρήσιμη η παρασκευή και άλλων δειγμάτων με διαφοροποιημένες συνθήκες. Δηλαδή, μια ιδέα θα ήταν η χρήση εναλλακτικών φραγμάτων κατά της διάχυσης στα υποστρώματα πυριτίου, όπως είναι το νιτρίδιο του τανταλίου, το νιτρίδιο του ζirkονίου και άλλα μεταλλικά νιτρίδια. Από την άλλη, η μεταβολή των συνθηκών παρασκευής των ήδη διαθέσιμων βολφραμίου και νιτρίδιου του τιτανίου, θα μπορούσε να επηρεάσει το τελικό αποτέλεσμα.

Σχετικά με την παρατήρηση της ασθενέστερης πρόσφυσης του χαλκού στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, σε σύγκριση με το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, θα μπορούσε να προταθεί, ένας τρόπος επεξεργασίας της επιφάνειας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, ο οποίος να δημιουργεί ευνοϊκότερες συνθήκες πρόσφυσης. Για παράδειγμα, η έκθεση των υποστρωμάτων σε ατμούς υδροφθορίου πριν την οποιαδήποτε εναπόθεση, μπορεί να απομακρύνει οξειδία που έχουν αναπτυχθεί ακόμα και στα όρια των κρυστάλλων, κάνοντας στην σύσταση του υποστρώματος πιο καθαρή σε πυρίτιο.

Τέλος, όσο αναφορά την ανάπτυξη των αυτο-οργανωμένων ατομικών στρωμάτων, δεδομένου ότι η τεχνική είναι πολλά υποσχόμενη, αυτό που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι το γεγονός ότι οι οργανικές αυτές ενώσεις βασίζονται στην χημική τροποποίηση των επιφανειών οπότε η επιλογή τους γίνεται με βάση τη δυνατότητα χημικής αλληλεπίδρασης των δύο υλικών που θέλουμε να

φέρουμε σε επαφή με την οργανική ένωση. Βάση αυτού μας δίνεται η δυνατότητα να αναζητήσουμε και άλλες ενώσεις που θα εμφανίζουν την ιδιότητα της αυτο-οργάνωσης.

Αναμφισβήτητα οι τεχνικές και οι δυνατότητες για περαιτέρω διερεύνηση του θέματος είναι πολλές, όπως πολλές είναι και οι ανεξιχνίαστες πτυχές του. Η εργασία αυτή αποτελεί ένα μικρό κομμάτι της μελέτης της επιμετάλλωσης χαλκού και στόχος της είναι να συμβάλει, έστω και λίγο, στο σύνολο της επιστημονικής έρευνας.

Βιβλιογραφία

- [Aldrich, 2006]: Sigma-Aldrich, 'Molecular self-assembly', Material Matters Vol.1 No.2, 2006
- [Bartsch J., 2010]: J. Bartsch, A. Mondon, C. Schetter, M. Hörteis, S.W. Glunz, 'Copper as conducting layer in advanced front side metallization processes for crystalline silicon solar cells, exceeding 20% on printed seed', Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, Germany 2010
- [eia]: U.S. Energy Information Administration, 'International Energy Statistics', www.eia.gov
- [Faidah A., 1988]: Faidah Adel Saleh, PhD Thesis, 'Screen printed layers of CdS for solar cells', Durham University 1988
- [Grigorov K., 1992]: K.G. Grigorov et al., 'Diffusion of silicon in titanium nitride films. Efficiency of TiN barrier layers', Appl. Phys. A55 1992, pg.502-504
- [Hilali M., 2005]: Mohamed M. Hilali, PhD Thesis, 'Understanding and development of manufacturable screen-printed contacts on high sheet-resistance emitters for low cost silicon solar cells', Georgia Institute of Technology 2005
- [iea, 2013]: International Energy Agency, 'Key World Energy Statistics', www.iea.org, France 2013
- [Lee C., 2007]: Chiapying Lee and Yu-Lin Kuo, Research Summary, 'The evolution of diffusion barriers in copper metallization', JOM 2007, pg. 44-49
- [Mai L., 2010]: Mai Ly, PhD Thesis, 'Overcoming the performance and limitations of commercial screen-printed solar cells', The University of New South Wales 2010
- [Mette A., 2007]: Mette Ansgar, PhD Thesis 'New concepts for front side metallization of industrial silicon solar cells', Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems 2007
- [NREL]: National Renewable Energy Laboratory, www.nrel.gov
- [Papadimitropoulos G., 2009]: Papadimitropoulos G., Speliotis T., Arapoyianni and Davazoglou D., 'Initial stages of thermally and hot-wire assisted CVD Copper on SiLK[®] and LTO substrates activated with Mercaptopropyl Triethoxysilane self-assembled monolayers', ECS Transactions 25 (8), pg. 893-899
- [Pritchett M., 2004]: Pritchett Merry, PhD Thesis, 'Adherence/diffusion barrier layers for copper metallization: Amorphous carbon: Silicon polymerized films', University of north Texas, 2004
- [Rha S., 1998]: Sa-Kyun Rha et al., 'Improved TiN films as a diffusion barrier between copper and silicon', Thin Solid Films 320 1998, pg.134-140
- [Seemant R., 2006]: Seemant Rawal, PhD Thesis, 'Alternative nitride diffusion barriers on silicon and germanium for copper metallization', University of Florida 2006

[Shin Y., 2004]: Young-Hoon Shin and Yukihiro Shimogaki, 'Diffusion barrier property of TiN and TiN/Al/TiN films deposited with FMCVD for Cu interconnection in ULSI', STAM 5 2004, pg.399-405

[Sze S., 1981]: Sze S. M., Kwok K. , 'Physics of Semiconductor Devices', 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1981

[Thomas O., 1989]: Thomas O., Charai A., D'Heurle M., 'Comparison of the diffusion barrier properties of tungsten films prepared by hydrogen and silicon reduction of tungsten hexafluoride', Thin solid films 171 1989, pg. 343-357

[Ulman A., 1996]: Abraham Ulman, 'Formation and structure of Self-Assembled Monolayers', Chem. Rev. 96, 1996, pg.1533-1554

[Δαμιανίδης Μ., 2011]: Δαμιανίδης Μ., Κατσαρός Γ., Τόλης Μ., Στεργιόπουλος Φ., Ομαδική εργασία, 'Οδηγός μελέτης και υλοποίησης φωτοβολταϊκών έργων', Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας 2011.

[Καραλέξη Ε., 2012]: Καραλέξη Ερασμία, Διπλωματική εργασία, 'Σχεδιασμός και ανάπτυξη αυτόνομου συστήματος φωτισμού με φωτοβολταϊκό και διάταξης καταγραφής επιδόσεων λειτουργίας', ΕΜΠ 2012.

[Μπούκος Ν., 2012]: Μπούκος Νικόλαος, Εργαστηριακός οδηγός, 'Σημειώσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας', Δ.Π.Μ.Σ. 'Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις', 2012

[Πανούσης Ν., 2013]: Πανούσης Νικόλαος, Διπλωματική εργασία 'Ανάπτυξη και μελέτη επαφής Si με Cu και εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές κυψέλες', Ε.Μ.Π. 2013

[Παπαδημητρόπουλος Γ., 2009]: Παπαδημητρόπουλος Γεώργιος, Διπλωματική εργασία, 'Ένα νέο τρανζίστορ βασισμένο στο υποξείδιο του χαλκού (Cu₂O)', Ε.Κ.ΠΑ. 2004

[Παπαδημητρόπουλος Γ., 2014]: Παπαδημητρόπουλος Γεώργιος, Διδακτορική διατριβή, 'Εναπόθεση υμενίων Cu και WO_x με θερμική και θερμαινόμενου νήματος Χημική Εναπόθεση από Ατμό. Χαρακτηρισμός και εφαρμογή τους στην μικροηλεκτρονική', Ε.Κ.ΠΑ. 2009