

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

'Μικρο-εγχάραξη λεπτών υμενίων ZnO και CuInGaSe_{1-x}Te_x με laser για φωτοβολταϊκά στοιχεία 2ης γενιάς'

Διατριβή που υπεβλήθη για τη μερική ικανοποίηση των απαιτήσεων για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

Υπό τον Ηλία Αθαναηλίδη

Επιβλέπων Καθηγητής: Μανωλάκος Δημήτριος

ΕΜΠ Αθήνα, Σεπτεμβριος 2015

Περίληψη

Η ανάγκη για τη μείωση των χρησιμοποιούμενων υλικών στις φωτοβολταϊκές κυψέλες, καθώς και η μείωση του κόστους κατασκευής οδήγησε στην ανάπτυξη και μελέτη των λεπτών υμενίων και των ιδιοτήτων τους. Σημαντικό κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας είναι η εγχάραξη των υμενίων, ώστε να γίνει η μετατροπή τους από μεμονωμένες ηλιακές κυψέλες, σε ολοκληρωμένα φωτοβολταϊκά πλαίσια.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μικρο-επεξεργασία δύο βασικών τύπων λεπτών υμενίων. οι τύποι υμενίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υμένια του Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO) και υμένια χαλκοπυρίτη $CuInGaSe_{(1-x)}Te_x$. Τα υμένια ZnO που χρησιμοποιήθηκαν ήταν βιομηχανικά δείγματα της εταιρείας παραγωγής φωτοβολταϊκών Heliosphera, ενώ τα υμένια χαλκοπυρίτη παράχθηκαν με την μέθοδο e-beam evaporation.

Για την εγχάραξη τους χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, η οποία περιελάμβανε ένα παλμικό Nd: YAG laser (μήκους κύματος ακτινοβολίας 355nm, συχνότητας 10Hz και ενέργειας που κυμάνθηκε από 0.7 έως 2.0mJ/p κατά περίπτωση), διάφορα οπτικά εξαρτήματα (φακοί εστίασης, διαφράγματα) και μια κινητή βάση, στην οποία τοποθετούνταν τα υμένια.

Στόχος των εγχαράξεων των λεπτών υμενίων ήταν η δημιουργία καναλιών πλάτους $\sim 50 \mu m$. Κατά την διάρκεια των εγχαράξεων εξετάστηκε η επιρροή διαφόρων παραγόντων, όπως η ενέργεια του laser, τα οπτικά εξαρτήματα και η ταχύτητα πρόωσης της κινητής τράπεζας, ως προς την ποιότητα των παραγόμενων καναλιών.

Abstract

The need for reduction of materials used in photovoltaic cells, as well as reducing manufacturing costs led to the further development and study of thin film technology and their properties. An important part of the production process is the microscribing of the films in order to make the conversion from individual solar cells to full modules.

This master dissertation presents a micro-processing of two types of thin film technolgy are being presented. The type of films used, consist of zinc oxide (ZnO) and CIGS thin films. The ZnO films were samples provided by the photovoltaic production company Heliosphera, while CIGS films were produced by the method of e-beam evaporation method.

For the microscribing process, the experimental setup of the National Research Foundation, the apparatus was used included a pulsed Nd:YAG laser (at 355nm,repetition rate 10Hz and energy from 0.7 to 2.0 mJ/p, when applicable), various optical components (focus lenses, apertures) and a movable base, on which the films were placed.

The aim of the engravings of thin films was to create channels of 50μ m width. During the engraving process, the influence of various factors such as the energy of laser, optical components and the velocity of the moving table, on the quality of the channel, was examined.

Περιεχόμενα

1	Εισ	αγωγή		21
	1.1	Η ανάγκη γ	για την φωτοβολταϊκή τεχνολογία	21
	1.2	Το φωτοβα	ωλταϊκό φαινόμενο	22
2	Ημι	αγωγοί		27
	2.1	Ημιαγωγοί		27
		2.1.1 Kar	τηγορίες ημιαγωγών	31
		2.1.2 Επα	χφή τύπου <i>p</i> - <i>n</i>	34
	2.2	Τρόπος λει	.τουργίας φωτοβολταϊχής χυψέλης	37
	2.3	Ισοδύναμο	Κύκλωμα	39
	2.4	Τα ηλεκτρι	χά χαραχτηριστιχά	40
3	Kα	τηγοριοπο	ώηση $\Phi/{ m B}$ Στοιχείων	43
	3.1	Κρυσταλλι	κά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία (c-Si)	43
		3.1.1 Mo	νοκρυσταλλικού Πυριτίου (sc-Si)	43
		3.1.2 По)	λυχρυσταλλιχού Πυριτίου (mc -Si)	44
		3.1.3 Tau	νίας Πυριτίου (ribbon-Si)	46
	3.2	Φωτοβολτα	ϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων (Thin Films)	48
		3.2.1 Aµa	ορφου Πυριτίου (a-Si)	48
		3.2.2 Τελ	ιουριούχου Καδμίου (<i>CdTe</i>)	50
		3.2.3 Арс	σενιούχου Γαλλίου (GaAs)	51
		3.2.4 Xa	λχοπυριτών CIS/CIGS	52
		3.2.5 YB	ριδικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία (ΗJ – ΗΙΤ)	53
	3.3	Πολυμερή 🤉	και Οργανικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία	54
	3.4	Θερμοφωτα	οβολταϊκά Στοιχεία (TPV)	57
	3.5	Φωτοβολτα	ϊκά Στοιχεία με την χρήση νανοτεχνολογίας	58
		3.5.1 Car	rbon nanotubes (CNT)	59
		3.5.2 Qu	antum Dots (QD)	60
		3.5.3 Hot	t carrier solar cell (HC)	60

4	Mέ	θοδοι	εναπόθ	εσης και ανάπτυξη λεπτών υμενίων και εγχάραξης	63
	4.1	Τεχνι	κές εναπό	θεσης	63
	4.2	Χημικ	ή Εναπόθ	εση Ατμών (CVD)	64
	4.3	Φυσικ	ή Εναπόθ	εση Ατμών (<i>PVD</i>)	65
		4.3.1	Εξάχνω	ση υπό Κενό (Vacuum Evaporation)	66
		4.3.2	Ιοντοβολ	λή $(Sputtering)$	67
		4.3.3	Ιοντική	Επιμετάλλωση (Ion Plating)	68
		4.3.4	Παλμική	Εναπόθεσης με χρήση Laser(Pulsed Laser Deposition ή PLD) $$.	69
	4.4	Scribb	oing		74
		4.4.1	Διασύνδ	δεση και εγχάραξη λεπτών υμενίων	75
5	Χα	ραχτη	ρισμός)	λεπτών υμενίων	79
	5.1	Εισαγ	ωγή		79
	5.2	Περίθλ	λαση Ακτ	νών – X (XRD)	79
		5.2.1	Αρχές Λ	ιειτουργίας XRD	79
		5.2.2	Πειραμα	τική Διάταξη XRD	80
	5.3	Μικρο	σκόπιο Α	τομιχής Δύναμης (AFM)	80
		5.3.1	Αρχές Λ	ιειτουργίας AFM	81
		5.3.2	Τρόποι Ι	λειτουργίας AFM	84
		5.3.3	Αλληλετ	τίδραση με την επιφάνεια	86
		5.3.4	Αναγνώ	ριση και αποφυγή σφαλμάτων ΑFM	86
	5.4	Υπολα	ογισμός Π	άχους Λεπτών Υμενίων	89
		5.4.1	Ανάκλαα	ση του φωτός	90
			5.4.1.1	Διάθλαση του φωτός	90
			5.4.1.2	Πόλωση του φωτός	92
		5.4.2	Υπολογι	ιστικά μοντέλα προσδιορισμού πάχους λεπτών υμενίων	93
			5.4.2.1	Ανάκλαση και διάθλαση του φωτός στην επιφάνεια ενός διαφανούς μέσου	93
			5.4.2.2	Μέθοδος των πινάχων χρησιμοποιώντας τους συντελεστές Freshel	96
			5.4.2.3	Εφαρμογή της μεθόδου των πινάχων για τον υπολογισμό της ανα- χλαστιχότητας χαι της διαπερατότητας	98

		5.4.3	Μέθοδος υπολογισμού πάχους λεπτών υμενίων με την βοήθεια της μεθόδου Manifacier	101
		5.4.4	Προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού πάχους πολύ λεπτών υμενίων	102
	5.5	Φασμα	ατοφωτόμετρο (Spectrophotometer)	103
	5.6	Μέθο	δος $Tauc$	105
6	Πει	ιραματ	τική διάταξη	107
	6.1	Περιγ _ί	ραφή της διάταξης Scribing	107
		6.1.1	Υποσύστημα [1]	107
			6.1.1.1 Οπτικά εξαρτήματα	107
		6.1.2	Υποσύστημα [2]	112
			6.1.2.1 Φασματόμετρο ή Μονοχρωμάτορας	112
			6.1.2.2 Φωτοπολλαπλασιαστής	116
			6.1.2.3 Η οπτική ίνα	117
		6.1.3	Διαδικασία εγχάραξης των λεπτών υμενίων ZnO και $CuInGaSe_{(1-x)}Tex$.	118
7	Απ	οτελέα	τματα	121
	7.1	Πειρα	ιατικά δείγματα	121
	7.2	Εγχάρ	ραξη δειγμάτων με χρήση laser	121
		7.2.1	Εγχάραξη δειγμάτων ZnO με χρήση laser	124
		7.2.2	Εγχάραξη δειγμάτων χαλκοπυρίτη CIGS με χρήση laser	150
		7.2.3	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα εγχάραξης - Συμπεράσματα	166
8	Bελ	λτιώσε	ις	169
в	Βιβλιογραφία			

Κατάλογος Σχημάτων

1	Συνολική παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από ΑΠΕ	21
2	Εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκών στην Ελλάδα	22
3	Περιοχή ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που περιλαμβάνει τα κύματα του φωτός και άλλα γνωστά κύματα	23
4	Η σχέση ανάμεσα στην ενέργεια,το χρώμα και το μήκος κύματος	24
5	Το μήχος της απόστασης σε μονάδες αέριας μάζας εξαρτάται από την ζενίθια γωνία	25
6	Εκπεμπόμενη ακτινοβολία από την ατμόσφαιρα και οι παράγοντες που την επηρρεάζουν	25
7	Το φάσμα της ηλιαχής αχτινοβολίας εντός και εχτός της ατμόσφαιρας	26
8	Περιοδικός Πίνακας	27
9	(α)Στοιχειώδης κυψελίδα μονοκυρσταλλικού πυριτίου σε μορφή κρυσταλλικού πλέγ- ματος διαμαντιού (β) Η ατομική δομή του μονοκρυσταλλικού πυριτίου	28
10	Το μοντέλο δεμών χρυσταλλιχού πυριτίου $c-Si$ (Αριστερά: Όλα τα άτομα πυριτίου είναι δεμσευμένα. Δεξία: Σπάσιμο δεσμού ατόμων πυριτίου)	28
11	Κρυσταλλική δομή ατόμου πυριτίου	29
12	Αναπαράσταση ενεργειακών ζώνων και του ενεργειακού διάκενου	30
13	Ενεργειακές ζώνες και ενεργειακές στάθμες ενός κρυσταλλικού υλικού	31
14	Κρυσταλλική δομή ενδογενούς ημιαγωγού	32
15	Κρυσταλλική δομή εξωγενούς ημιαγωγού	32
16	Δημιουργία ημιαγωγού τύπου n	33
17	Δημιουργία ημιαγωγού τύπου p	34
18	Σ χηματισμός της επαφής $p-n$ και οι ιδιότητες της \ldots	35
19	Επαφή $p-n$ σε ισορροπία \ldots	36
20	Ορθή πόλωση διόδου p - n (-: ηλεκτρόνια, ο: οπές, \oplus : θετικά ιόντα, \oplus : αρνητικά ιόντα)	36
21	Αντίστροφη πόλωση διόδου p - n (-: ηλεκτρόνια, ο: οπές, \oplus : θετικά ιόντα, \ominus : αρνητικά ιόντα)	37
22	Τυπική λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου	38
23	Τυπική δομή φωτοβολταϊκού κελιού και ροή ρεύματος	38
24	Απλοποιημένο διάγραμμα ενός ισοδύναμου κυκλώματος για ένα φωτοβολταϊκό στοι- χείο	39
25	Χαρακτηριστική καμπύλη $I=f(V)$ για ένα ηλιακό κελί	40

26	Χαραχτηριστική $I-V,P-V$ και τα μεγέθη μέγιστης ισχύος φ/β στοιχείου	41
27	Χαραχτηριστιχές Ι-΄ σε συνάρτηση με την ένταση ηλιαχής αχτινοβολίας \ldots .	42
28	Φωτοβολταϊκό στοιχείο μονοκρυσταλλικού πυριτίου	43
29	Διαδικασία παραγωγής της μεθόδου Czochralski	44
30	Αρχή λειτουργίας Float – Zone. Θερμαινόμενος δακτύλιος κινείται κατακόρυφα και λιώνει το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο τοπικά, έτσι ώστε οι ακαθαρσίες να κινηθούν προς τα πάνω κατά την κρυστάλλωση	44
31	Τυπική διάταξη της διαδικασίας <i>Bridgman</i> για την παραγωγή πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Η τήξη και η στερεοποίηση γίνεται στο ίδιο δοχείο. Κατά τη στερεοποίηση το δοχείο με αργό ρυθμό κινείται εκτός της περιοχής των θερμαντήρων.	45
32	Διαδικασία block – casting. Μετά την τήξη το μείγμα μεταφέρεται σε ειδικό δοχείο χωρίς σύστημα θέρμανσης για την στερεοποίηση.	46
33	Φωτοβολταϊκό στοιχείο Ribbon Silicon	47
34	Σ χηματική αναπαράσταση της τεχνικής EFG σε καλούπι (a) και σε οκταγωνική διαμόρφωση (b)	47
35	Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου STR	48
36	Κρυσταλλική δομή a–Si και απεικόνιση παραγωγής a–Si με τη μέθοδο Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)	49
37	Τυπική δομή λεπτού υμενίου $a\!-\!Si$, με συνολικό πάχος εναπόθεσης $\sim 2\mu m$	49
38	Δ ομή υπερστρώματος χυψέλης $CdTe$	50
39	Τομή λεπτού υμενίου ΓαΑς	51
40	Αρχή της δομής ενός χελιού CIS/CIGS και εικόνα μικροσκοπίου	52
41	Σ χηματική αναπαράσταση διαφόρων τύπων HJ και HIT ηλιακών κελιών $. . . $	53
42	Σ χηματική αναπαράσταση τυπικών μορφών οργανικών φ/β στοιχείων \ldots	55
43	Κανονική και αντεστραμμένη διάταξη οργανικής φωτοβολταϊκής κυψελίδας	56
44	Τυπική ηλεκτρική σύνδεση κυψελίδων	56
45	Σ χηματική αναπαράσταση λειτουργίας TPV	57
46	Ισορροπία ενέργειας ΤΡΥ	58
47	Τυπιχή δομή Carbon nanotubes	59
48	Τυπιχή δομή Quantum Dots	60
49	Τυπιχή δομή Hot carrier solar cell	61
50	Κύριες μέθοδοι εναπόθεσης	63
51	Βασικές Διεργασίες κατά τη χημική εναπόθεση από ατμό	64

52	Σχηματική αναπαράσταση θερμικής εναπόθεσης υπό κενό(Αριστερά:Με θέρμασνη μέσω αντίστασης. Δεξιά: Με δέσμη ηλεκτρονίων)	66
53	Αρχή λειτουργίας ιοντοβολής	67
54	Απλοποιημένα διαγράμματα DC και RF magnetron sputtering. Η κυκλωματική διαφορά των δύο συσκευών βρίσκεται στο κύκλωμα προσαρμογής της RF μονάδας	68
55	Τυπική διάταξη ιοντικής επιμετάλλωσης	69
56	Τυπική διάταξη PLD	70
57	Τομές υμενίων για τις τρεις βασιχές μεθόδους εναπόθεσης	73
58	Τυπική δομή (α) υπερστρωματικής(superstrate) και (β)υποστρωματικής(substrate) διαμόρφωσης λεπτών υμενίων	75
59	Σχηματική περιγραφή των βημάτων της παραγωγικής διαδικασίας για την δημιουργία μονολιθικών συνδέσεων σε λεπτά υμένια χαλκοπυρίτη.	76
60	Τυπικό σχεδιάγραμμα συνδέσεων (α) για λεπτά υμένια $CIGS$ και (β) για λεπτά υμένια $CdTe$	76
61	Διαδικασία παραγωγής λεπτών υμενίων	77
62	Ευρύτερη οιχογένεια των SPM (Scanning Probe Microscope)	81
63	Απεικόνιση διάταξης AFM	82
64	Εικόνα ακίδας ΑΦΜ από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο	83
65	Δ ιάγραμμα αλληλεπίδρασης μεταξύ αχίδας – επιφάνειας συναρτήσει της μεταξύ τους απόστασης και περιοχές λειτουργίας του AFM	85
66	Τρόποι λειτουργίας AFM	85
67	Αχίδα AFM χοντά στην επιφάνεια ενός δείγματος. Οι δυνάμεις μιχρής εμβέλειας απειχονίζονται με χόχχινο σημάδι ως η επιχάλυψη των ηλεχτρονιχών νεφών χαι οι δυνάμεις μαχράς εμβέλειας απειχονίζονται με βέλη	86
68	Λάθος ίχνη εμφανίζονται από μια αμβλεία ή απότομη αχμή. Σε τέτοια σφάλματα, το αποτέλεσμα εμφανίζεται μεγαλύτερο από το πραγματιχό	87
69	Μια διπλή αχίδα εμφανίζει σχιώδης ή διπλές ενδείξεις χατά την χατεύθυνση σάρωσης.	87
70	Λόγω του μεγέθους της αχίδας, η οπή δεν θα αναπαρασταθεί αχριβώς	88
71	Μια αλλοιωμένη αχίδα λόγω φθοράς, δημιουργεί σφάλματα, ενώ σαρώνει μοτίβα.	88
72	(α΄)Σφάλματα κατά την σάρωση ενός δοκιμαστικού μοτίβου λόγω της μη γραμμι- κότητας του σαρωτή. (β΄) Διάγραμμα κίνησης ανά σήμα οδήγησης. Παρατηρείται μεγάλη απόκλιση από έναν αντίστοιχο γραμμικό σαρωτή	88
73	(α΄) Το φαινόμενο της υστέρησης κατά την σάρωση ανά βήμα.(β΄) Το διάγραμμα εμφανίζει την απόκλιση από την πραγματική τιμή των μετρήσεων κατά των z άξονα, από το σημείο βαθμονόμησης.	89
74	Το φαινόμενο ερπυσμού στην κάθετη διεύθυνση: υπερύψωση στις αχμές κάθε βήμα- τος	89

75	Σ χηματική παράσταση (α) κατοπτρικής ανάκλασης, όπου όλες οι ανακλώμενες α- κτίνες είναι παράλληλες και (β) της διάχυτης ανάκλασης (διάχυσης), όπου οι ανα- κλώμενες ακτίνες κατευθύνονται σε τυχαίες διευθύνσεις	90
76	Σύμφωνα με το νόμο της ανάκλασης, $\vartheta_1=\vartheta_{1'}$	90
77	Ακτίνα προσπίπτει πλάγια στο επίπεδο που χωρίζει τον αέρα από το γυαλί. Η διαθλώμενη (στο γυαλί) ακτίνα πλησιάζει την κάθετο διότι $n_2>n_1$ και $u_2< u_1$	91
78	Δ ιάγραμμα ηλεκτρομαγνητικού κύματος κατευθυνόμενου κατά τον άξονα x . Το διάνυσμα E του ηλεκτρικού πεδίου ταλαντώνεται στο πεδίο xy , ενώ το διάνυσμα του μαγνητικού πεδίου H ταλαντώνεται στο επίπεδο xz .	92
79	(α) Μη πολωμένη δέσμη φωτός που κατευθύνεται κάθετα προς τη σελίδα. Το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να ταλαντώνεται με την ίδια πιθανότητα προς κάθε κατεύθυνση, (β) Γραμμικά (ή επίπεδα) πολωμένη δέσμη φωτός της οποίας το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται στην κατεύθυνση του βέλους	93
80	Το σύστημα συντεταγμένων κατά την πρόσπτωση ενός επίπεδου κύματος στο ε-πίπεδο $x0z$ για $z{=}0.\ldots$	94
81	Σύστημα n υμενίων	97
82	Υμένιο που απορροφά πάνω σε υπόστρωμα που απορροφά	99
83	Πραγματικό και φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης $n(\lambda)$ υλικού γύρω από μία συχνότητα συντονισμού	103
84	Σχηματική απεικόνιση $UV/Vis\ Spectrophotometer$	104
85	Τυπικά αποτελέσματα φασματομετρίας σε χαλκοπυρίτη	105
86	Παράδειγμα υπολογισμού ενεργειαχού διαχένου με την μέθοδο $Tauc$	106
87	Διαγραμματική αναπαράσταση της διάταξης εγχάραξης	107
88	Το προφίλ της δέσμης όταν εξέρχεται από το Nd:YAG laser	108
89	Το ομογενοποιημένο προφίλ της δέσμης	108
90	Το διάφραγμα $D1$ της πειραματιχής διάταξης \ldots	109
91	(α) Ο διαχωριστής δέσμης της πειραματιχής διάταξης, (β) Η λειτουργία του διαχω- ριστή δέσμης	110
92	Διάφραγμα $D2$ και $filter~532~nm$ της πειραματικής διάταξης \ldots	110
93	Φακός εστίασης, μικρομετρικός κοχλίας κίνησης της βάσης στήριξης του φακού και μεταλλικό διάφραγμα	111
94	DC κινητήρας της πειραματικής διάταξης για κίνηση της βάσης τοποθέτησης του στόχου	112
95	Αρχή λειτουργίας φράγματος περίθλασης τύπου Czerny – Turner	113
96	Δ ιαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού περίθλασης σε φράγμα ανάκλασης	114
97	Επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στην ευχρίνεια του φάσματος	115

98	Επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στην ένταση του φάσματος	116
99	Διαγραμματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των ηλεκτρικών κυκλωμάτων ενός φωτοπολλαπλασιαστή	116
100	Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής ίνας	117
101	Οπτική ίνα της πειραματικής διάταξης	118
102	Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (Heat Affected Zone - H.A.Z.)	121
103	Σχηματική αναπαράσταση της επικάθισης των ατμών του μετάλλου στις άκρες της τομής	122
104	Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης με το διάφραγμα $D2$ και τον εστιακό φακό \ldots	123
105	Απόσταση άνω αχμής φαχού εστίασης – βάσης τοποθέτησης στόχου της πειραμα- τιχής διάταξης	124
106	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser $0.7mJ/p$ (αριστερά) και $1.0mJ/p$ (δεξιά)	125
107	Κανάλια από μικρο – επεξεργασί α $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.5mJ/p$ (αριστερά) και $1.25mJ/p$ (δεξιά)	125
108	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser $2.0mJ/p$ (αριστερά)και $1.75mJ/p$ (δεξιά)	126
109	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 0.7 mJ/p$.	126
110	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.0 mJ/p$.	127
111	Κανάλι από μικρο – επεξεργασί α $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.25 mJ/p$.	127
112	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO , που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1.25mJ/p$, ταχύτητα $2Volts$, $D2=2mm$ και εστιακή απόσταση $d=88mm$	128
113	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.50 mJ/p$.	129
114	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.75 mJ/p$.	130
115	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 2.0 mJ/p$.	131
116	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.25 mJ/p$ και $1.0 mJ/p$	132
117	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.75 mJ/p$ και $1.5 mJ/p$	132
118	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~2.0mJ/p$ και $1.75mJ/p$	133
119	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.0 mJ/p$.	133
120	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser \ 1.25 mJ/p$.	134

121	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.25 mJ/p$.	134
122	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.5 mJ/p$.	135
123	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.75 mJ/p$.	136
124	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.0 mJ/p$.	137
125	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.0 mJ/p$.	137
126	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 1.5 mJ/p$.	138
127	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία $ZnO,$ με ενέργεια εστιασμένου $laser \; 2.0 mJ/p$.	139
128	Κανάλι από μιχρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.0mJ/p$ και ταχύτητες από $0.5Volt$ έως $1.5Volts$ (από αριστερά προς τα δεξιά)	140
129	Κανάλι από μιχρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.0mJ/p$ και ταχύτητα $2.0Volts$	140
130	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1mJ/p$ και ταχύτητα $2Volts$ και $D2=2mm,~d=96mm$.	141
131	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1mJ/p$ και ταχύτητα $2Volts$, $D2 = 2mm$, $d = 96mm$	142
132	Κανάλι από μιχρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.0mJ/p$ και ταχύτητα $1.5Volts$	143
133	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της δεξιάς πλευράς της αχμής και εντός του καναλιού, της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1mJ/p$ και ταχύτητα $1.5Volts, D2 = 2mm, d = 96mm$	144
134	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1mJ/p$ και ταχύτητα $1.5Volts, D2 = 2mm, d = 96mm$	145
135	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.0mJ/p$ και ταχύτητα $1.0Volt$	146
136	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.0mJ/p$ και ταχύτητα $0.75Volt$	146
137	Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO , με ενέργεια εστιασμένου $laser~1.0mJ/p$ και ταχύτητα $0.5Volt$	147
138	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1mJ/p$, ταχύτητα $0.5Volt$, $D2 = 2mm$ και εστιακή απόσταση $d = 96mm$	148
139	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της δεξιάς πλευράς της αχμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO , που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1mJ/p$, ταχύτητα $0.5Volt$, $D2 = 2mm$ και εστιακή απόσταση $d = 96mm$	149

140	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $2.8mJ/p$ και ταχύτητα $4.0Volts$	150
141	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $2.8mJ/p$ και ταχύτητα $2.0Volts$	151
142	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 2.8mJ/p, ταχύτητα 2Volts	152
143	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $2.8mJ/p$, ταχύτητα $2Volts$	153
144	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $2.5Volts$	154
145	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 2.5Volts	154
146	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1.0mJ/p$, ταχύτητα $2.5Volts$	155
147	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $2.5Volts,2mm$ εκτός εστιακής απόστασης	156
148	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $2.5Volts,4mm$ εκτός εστιακής απόστασης	156
149	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $2.0Volts,$ με εστιακή απόσταση $87mm$	157
150	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 2.0Volts και εστιακή απόσταση 87mm	157
151	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM , του πυθμένα της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο $laser$ ενέργειας $1.0mJ/p$, ταχύτητα $2.0Volts$ και εστιακή απόσταση $87mm$	158
152	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας $1.0mJ/p$, ταχύτητα $2.0Volts$ και εστιακή απόσταση $87mm$	159
153	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $0.5mJ/p$ και ταχύτητα $2.0Volts,$ με εστιακή απόσταση $87mm$	160
154	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $2.0Volts,$ με εστιακή απόσταση 87mm	160
155	Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.25 mJ/p$ και ταχύτητα $2.0 Volts,$ με εστιακή απόσταση $87 mm$	161

Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.25mJ/p, ταχύτητα 2.0Volts και εστιακή απόσταση 87mm	162
Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $2.0Volts,$ με εστιακή απόσταση $87mm$	163
Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $1.0Volt,$ με εστιακή απόσταση $87mm$	163
Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $0.5Volt,$ με εστιακή απόσταση $87mm$	164
Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου $laser$ $1.0mJ/p$ και ταχύτητα $0.5Volt,$ με εστιακή απόσταση $87mm$	164
Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 0.5Volt και εστιακή απόσταση 87mm	165
Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 0.5Volt και εστιακή απόσταση 87mm	166
Αρχή λειτουργίας διαμορφωτή δέσμης	169
Παράδειγμα διαμόρφωσης δέσμης. Αριστερά Gaussian δέσμη, δεξιά flat top δέσμη	169
Οπτικές παγίδες δέσμης laser	170
Αλληλεπίδραση της διαφορετικής διάρκειας παλμών $laser$	170
	Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της αχμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.25mJ/p, ταχύτητα 2.0Volts και εστιασμένου laser 1.0mJ/p και ταχύτητα 2.0Volts, με εστιασή απόσταση 87mm

Κατάλογος Πινάκων

1 Εισαγωγή

1.1 Η ανάγκη για την φωτοβολταϊκή τεχνολογία

Μετά τη Βιομηχανική Επανάσταση, οι ενεργειακές ανάγκες των κοινωνιών άλλαξαν εξ ολοκλήρου. Η εξάρτησή τους από τη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας αυξήθηκε ραγδαία, συνεπώς και η παραγωγή της. Μέχρι τότε η παραγωγή ενέργειας προερχόταν από την καύση του ορυκτού πλούτου του πλανήτη, δηλαδή κυρίως πετρέλαιο και κάρβουνο. Αυτή η μέθοδος είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των διαθέσιμων ποσοτήτων των ορυκτών κοιτασμάτων, αγνοώντας τότε ότι τα αποθέματα των ορυκτών έχουν πεπερασμένη ποσότητα.

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής εξακολουθεί να απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας, τις οποίες συνεχίζουμε να τις καλύπτουμε από τις συμβατικές πηγές ενέργειας. Εξαιτίας αυτής της αλόγιστης χρήσης της ηλεκτρικής ενέργειας είχαμε ως αποτέλεσμα να καταναλωθεί το μεγαλύτερο μέρος των διαθέσιμων πόρων, και πλέον το διαθέσιμο ποσοστό τους προς εκμετάλλευση να αρκεί μόνο για 40-50 χρόνια ακόμα, μέχρι δηλαδή την ολοκληρωτική τους εξάντληση.

Εκτός από το μεγάλο ζήτημα που δημιουργείται από την προαναφερθείσα εξάντληση των πόρων, η σύγχρονη κοινωνία ήρθε αντιμέτωπη και με μια ακόμα συνέπεια τη αλόγιστης ενεργειακής χρήσης, την καταστροφή του περιβάλλοντος. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου από τις συνεχείς εκπομπές καυσαερίων στην ατμόσφαιρα, η ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα εξαιτίας των εργοστασιακών λυμάτων και των διαρροών πετρελαίου, όπως επίσης και η μόλυνση του εδάφους με ραδιενέργεια από εργοστασιακά πυρηνικά ατυχήματα, έχουν καταστήσει πλέον επιτακτική την ανάγκη για την ανάπτυξη νέων εναλλακτικών τρόπων παραγωγής ενέργειας.

Η λύση στο ενεργειαχό πρόβλημα που προέχυψε, από την εξάντληση των ορυχτών αποθεμάτων, αλλά χαι στη μείωση της περιβαλλοντιχής χαταστροφής είναι οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (A.Π.Ε.). Οι Α.Π.Ε. είναι μορφές ενέργειας που προχύπτουν από τη φύση, όπως ο άνεμος, η βιομάζα, το νερό, ο ήλιος χ.α. Αρχιχά, αυτές οι μορφές ενέργειας είναι ανεξάντλητες, χαθώς υπάρχουν σε αφθονία στο φυσιχό μας περιβάλλον. Μάλιστα είναι χαι οι πρώτες μορφές ενέργειας που χρησιμοποίησε το ανθρώπινο είδος μέχρι τις αρχές του 20ου αιώνα, όπου χαι στράφηχε πλέον στον άνθραχα. Επιπρόσθετα, δεν στηρίζονται σε ρυπογόνες για το περιβάλλον μεθόδους εχμετάλλευσης, αντιθέτως έχουν υψηλή αποδοτιχότητα χαι ελάχιστη εχπομπή ρύπων.



Σχήμα 1: Συνολική παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από ΑΠΕ

Από τις εναλλαχτικές πηγές ενέργειας, η πιο κατάλληλη για τη χώρα μας, εξαιτίας της γεωγραφικής της θέσης, είναι η ηλιαχή ενέργεια. Ήδη την εκμεταλλευόμαστε ως πηγή θερμότητας (ηλιακός θερμοσίφωνας), μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η μετατροπή της ηλιαχής ενέργειας σε ηλεκτρική επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα μετατρέπουν την ηλιαχή αντινοβολία σε ηλεκτρισμό, μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου μετά από τη χρήση των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Κατά το φαινόμενο αυτό επιτελείται η μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια, στηριζόμενη στην ιδιότητα ορισμένων στοιχείων του περιοδικού πίνακα όταν απορροφούν ηλιαχό φως, να εμφανίζουν ηλεκτρική τάση στα άχρα τους.



Σχήμα 2: Εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκών στην Ελλάδα

1.2 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Μια από τις πιο βασικές λειτουργίες του φωτοβολταϊκού φαινομένου, στο οποίο στηρίζεται η λειτουργικότητα των φωτοβολταϊκών στοιχείων, είναι η παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων - οπών, λόγω της απορρόφησης της ορατής ή άλλου είδους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ημιαγωγούς.



Σχήμα 3: Περιοχή ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που περιλαμβάνει τα κύματα του φωτός και άλλα γνωστά κύματα

Στις αρχές του 20ου αιώνα, ο Einstein κατάφερε να εξηγήσει την επίδραση της συχνότητας και της έντασης του φωτός στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο εισάγοντας τα κβάντα φωτός. Σήμερα μπορούμε να αναλύσουμε την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, στους όρους που την χαρακτηρίζουν, όπως το μήκος κύματος (l) και η συχνότητα (v), καθώς και σε διακριτά σωματίδια, τα φωτόνια, τα οποία χαρακτηρίζονται από ενέργεια (hv) εκφρασμένη σε τάση ρεύματος.

Οι μαθηματικές εκφράσεις που εκφράζουν τα παραπάνω μεγέθη είναι οι εξής:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \tag{1}$$

$$hv = \frac{1}{q}\frac{hc}{\lambda} \tag{2}$$

Όπου, c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό (2.998 × 10⁸ m/s), h είναι η σταθερά Planck (6.625 × 10⁻³⁴ Js) και q είναι το στοιχειώδες φορτίο (1.602 × 10⁻¹⁹ C). Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η σχέση ανάμεσα στην ενέργεια, το χρώμα και το μήκος κύματος στο φως.



Σχήμα 4: Η σχέση ανάμεσα στην ενέργεια, το χρώμα και το μήκος κύματος

Μόνο ηλεκτρόνια με την κατάλληλη ενέργεια μπορούν να απορροφηθούν και να δημιουργήσουν ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών σε έναν ημιαγωγό. Επομένως, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την φασματικής κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας, δηλαδή των αριθμό των φωτονίων μιας συγκεκριμένης ενέργειας ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιούνται δυο ποσότητες που περιγράφουν το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτές οι ποσότητες είναι η φασματική πυκνότητα ισχύος $P(\lambda)$ (strectral power density) και η πυκνότητα ροής φωτονίων $\Phi(\lambda)$ (photon flux density). Η φασματική πυκνότητα ισχύος είναι η προσπίπτουσα ισχύς της ηλιακής ακτινοβολίας ανά μονάδα εμβαδού και ανά μονάδα μήκους κύματος $[W/m^3]$. Η πυκνότητα ροής φωτονίων ανά μονάδα εμβαδού, ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα μήκους κύματος της ηλιακής είναι το πλήθος φωτονίων ανά μονάδα εμβαδού, ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα μήκους κύματος $[ph/m^3 \times s]$. Η σχέση που διέπει τα δυο μεγέθη είναι η ακόλουθη:

$$\Phi(\lambda) = P(\lambda)\frac{\lambda}{hc} \tag{3}$$

Ο ήλιος απελευθερώνει τεράστιες ποσότητες ηλιαχής αχτινοβολίας στο ηλιαχό σύστημα. Η θερμοχρασία στον πυρήνα του ήλιου είναι αρχετή, ώστε να διευχολύνονται οι πυρηνιχές αντιδράσεις, που αποτελούν την πηγή της ηλιαχής ενέργειας. Η θερμοχρασία στην επιφάνεια του ήλιου πλησιάζει τους $5900^{\circ}K$ (μέλαν σώμα), χαι ονομάζεται φωτόσφαιρα. Η συνολιχή ισχύς της ηλιαχής αχτινοβολίας στην χάθετη απόσταση του ήλιου με την γη (χατά μέσο όρο) ονομάζεται ηλιαχή σταθερά (solar constant) χαι ισούται με $1353W/m^2$.



Σχήμα 5: Το μήχος της απόστασης σε μονάδες αέριας μάζας εξαρτάται από την ζενίθια γωνία

Η ηλιαχή αχτινοβολία εξασθενεί, όταν περάσει την ατμόσφαιρα της γης. Επομένως, η χατανομή του φάσματος της ηλιαχής αχτινοβολίας επηρεάζεται από την εξασθένηση, για αυτό το λόγο οι μετρήσεις στην επιφάνεια της γης παρουσιάζουν μεταβλητά φάσματα. Η σημαντιχότερη παράμετρος της εξασθένησης είναι η απόσταση που πρέπει να διανύσει το φως σε συνθήχες χαθαρού ουρανού μέσα από την ατμόσφαιρα. Ως βέλτιστη αέρια μάζα (optical air mass) ονομάζεται η αναλογία της πραγματιχής απόστασης που πρέπει να διανύσει το φως ως προς την ελάχιστη.



Σχήμα 6: Εκπεμπόμενη ακτινοβολία από την ατμόσφαιρα και οι παράγοντες που την επηρρεάζουν

Όταν ο ήλιος βρίσκεται σε γωνία θ από την κατακόρυφο στο επίπεδο του γήινου παρατηρητή, τότε η αέρια μάζα χαρακτηρίζεται από τον τύπο:

$$AirMass = \cos(\vartheta)^{-1} \tag{4}$$

Ως AM0 ορίζεται το φάσμα της ηλιαχής αχτινοβολίας εχτός ατμόσφαιρας, το οποίο ισούται με την ηλιαχή σταθερά. Ο όρος AM1 αναφέρεται στην περίπτωση που ο ήλιος βρίσχεται χαταχόρυφα από το επίπεδο της γης, χαι ως AM1.5 ορίζεται ένα τυπιχό φάσμα της ηλιαχής αχτινοβολίας στην επιφάνεια της γης, όταν ο ήλιος βρίσχεται στις 48.2°. Η εξασθένηση χατά AM1.5 ισούται με $827W/m^2$, αλλά επιχράτησε ως πρότυπη τιμή τα $1000W/m^2$ για την σχεδίαση των φωτοβολταϊχών στοιχείων.



Σχήμα 7: Το φάσμα της ηλιαχής ακτινοβολίας εντός και εκτός της ατμόσφαιρας

Κύριο λόγος της εξασθένησης και της διασκόρπισης της ηλιακής ακτινοβολίας είναι τα αέρια σωματίδια, τα σωματίδια σκόνης και άλλα αερολύματα στην ατμόσφαιρα. Ειδικότερα, οι ατμοί, το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα προκαλούν απορρόφηση, η οποία όμως είναι επιλεκτική ως προς τα μήκη κύματος, για αυτό το λόγο παρατηρούνται κενά στην κατανομή του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7. Το όζον απορροφά μήκη κύματος κάτω των 0.3 μm, εμποδίζοντας την υπεριώδη ακτινοβολία από τις αρνητικές επιπτώσεις της στους έμβιους οργανισμούς, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα παρεμποδίζει την υπέρυθρη ($\lambda > 1 \mu m$), που προκαλεί κλιματικές αλλαγές.

2 Ημιαγωγοί

2.1 Ημιαγωγοί

Στη σημερινή εποχή, για την απορρόφηση των φωτονίων από την συντριπτική πλειοψηφία των φωτοβολταϊκών στοιχείων, που έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία φορέων φορτίου και τον επακόλουθο διαχωρισμό τους, χρησιμοποιούνται ημιαγώγιμα υλικά. Ένας ημιαγωγός διαθέτει δύο δρόμους τους οποίους μπορούν να κινηθούν τα ηλεκτρικά φορτία. Πρώτον, έχει το συνηθισμένο δρόμο που ακολουθούν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, στη ζώνη αγωγιμότητας. Δεύτερο, διαθέτει τον ασυνήθιστο δρόμο της ζώνης σθένους, που ακολουθούν οι οπές. Τα ημιαγώγιμα στρώματα είναι το πιο σημαντικό τμήμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου και αποτελούν την καρδιά του συστήματος.

Οι κυριότεροι ημιαγωγοί είναι τετρασθενή στοιχεία, όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge), καθώς και χημικές ενώσεις με τετραεδρική δομή, όπως το θειούχο κάδμιο (CdS) ή το αρσενιούχο γάλλιο (GaAs). Η αγωγή του ρεύματος στους ημιαγωγούς διευκολύνεται όταν αυτοί δεν χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή αλλά νοθευμένοι.

Οι ημιαγωγοί (Semiconductors) αποτελούν υλικά, που διαθέτουν μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, από τους αγωγούς, αλλά μεγαλύτερη από τους μονωτές. Η κρυσταλλική φύση τους σημαίνει την συσχέτιση των ατόμων με τον περιοδικό πίνακα. Αυτή η περιοδικότητα, σε συνδυασμό με τις ατομικές ιδιότητες των στοιχείων, είναι οι κύριοι λόγοι για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών.

Ι	II	III	IV	V	VI
		В	С	N	0
		Al	Si	Р	S
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te

Δχημα δ: Περιοδικός Πινακας	Σχήμα	8:	Περιοδικός	Πίναχας
-----------------------------	-------	----	------------	---------

Το πυρίτιο που είναι ένα υλικό σε αφθονία στη Γη, για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται από το 1950 στα πρώτα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Από το Σχήμα 8, παρατηρούμε ότι το πυρίτιο βρίσκεται στην στήλη IV, διαθέτοντας στη ζώνη σθένους του 4 ηλεκτρόνια, που μπορεί να μοιραστεί με γειτονικά άτομα, ώστε να σχηματιστούν ομοιοπολικοί δεσμοί.

Ο ατομικός αριθμός του πυριτίου είναι 14, κάτι που σημαίνει ότι 14 ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα του ατόμου. Στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας σε ένα άτομο πυριτίου υπάρχουν 4 ηλεκτρόνια σθένους. Τα ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούν δεσμούς με άλλα άτομα πυριτίου. Οι δεσμοί που δημιουργούνται είναι ομοιοπολικοί για αυτό το λόγο κάθε άτομο πυριτίου μπορεί να σχηματίσει δεσμούς με άλλα 4 άτομα πυριτίου.



Σχήμα 9: (α)Στοιχειώδης κυψελίδα μονοκυρσταλλικού πυριτίου σε μορφή κρυσταλλικού πλέγματος διαμαντιού (β) Η ατομική δομή του μονοκρυσταλλικού πυριτίου

Επομένως όλα τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων πυριτίου είναι δεσμευμένα στους ομοιοπολικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν ελεύθεροι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος και το σώμα να μη διαθέτει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτό συμβαίνει μόνο στην ιδανική κατάσταση ελάχιστης ενέργειας (0°K) όπως φαίνεται στο Σχήμα 10. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι δεσμοί αυτοί σπάνε, λόγω της απορρόφησης θερμικής ενέργειας. Η θερμική ενέργεια προκαλεί την διέγερση ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε δεσμούς και ταυτόχρονα το σπάσιμο του δεσμού αυτού. Μέσω αυτής της διαδικασίας εμφανίζονται στο κρυσταλλικό πλέγμα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές.



Σχήμα 10: Το μοντέλο δεμών χρυσταλλιχού πυριτίου c - Si(Αριστερά: Όλα τα άτομα πυριτίου είναι δεμσευμένα. Δεξία: Σπάσιμο δεσμού ατόμων πυριτίου)

Οι οπές λειτουργούν σαν παγίδες δέσμευσης για όσα ηλεκτρόνια έχουν χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Αλλά ακόμη και αν δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια στην περιοχή γύρω από την

οπή, δεν σημαίνει ότι η κενή θέση μένει αμεταχίνητη, καθώς μπορεί να προσελχύσει χάποιο ηλεκτρόνιο σθένους γειτονικού δεσμού. Οι οπές διαγράφουν και αυτές μια άταχτη χίνηση στο σώμα, από ένα δεσμό στον άλλο, αφού είναι τυχαία η κατεύθυνση από την οποία θα έρθει το γειτονικό ηλεκτρόνιο που θα συμπληρώνει τον ατελή δεσμό. Όταν όμως επιβάλλεται εξωτερικό πεδίο, το ηλεκτρόνιο θα προσέλθει από την κατεύθυνση που ευνοείται ενεργειαχά. Τότε η χίνηση των οπών είναι προσανατολισμένη και αντίθετη αυτής των ηλεκτρονίων που κατευθύνονται προς υψηλότερα δυναμικά.

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την περιοχή του δεσμού τους, χάρη στην κινητική ενέργεια που απέκτησαν από την θερμική ενέργεια. Όταν η ενέργεια τους μειωθεί σημαντικά, δεσμεύονται στην κενή θέση κάποιου ατελούς δεσμού, που μπορεί να συναντήσουν στον δρόμο τους και παύουν να είναι ελεύθερα. Κατά συνέπεια ο ημιαγωγός διαθέτει πλέον ευκίνητους φορείς ηλεκτρισμού, οι οποίοι και του προσδίδουν αξιόλογη ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διακριτή τιμή E_n (n=1,2,3...). Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη (energy band). Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά διάκενα (energy gap), δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειες στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς.



Ενεργειακά Επίπεδα Ατόμου Πυριτίου

Σχήμα 11: Κρυσταλλική δομή ατόμου πυριτίου

Η ζώνη που είναι πλήρως καλυμμένη ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band) και τα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του υλικού, αφού δεν διαθέτει ελεύθερες ενεργειακές θέσεις, που μπορούν να καταληφθούν. Η πρώτη κενή ή μερικώς πληρωμένη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) και είναι υπεύθυνη για την ύπαρξη ηλεκτρικού ρεύματος στον ημιαγωγό.



Σχήμα 12: Αναπαράσταση ενεργειαχών ζώνων και του ενεργειαχού διάχενου

Στους ηλεκτρικούς αγωγούς είτε η ζώνη σθένους είναι μερικώς συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια, είτε οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στις δύο ζώνες και συνεπώς η μετάβαση των ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει πιο εύκολα.

Αν η ζώνη σθένους είναι συμπληρωμένη και υπάρχει μεγάλο ενεργειακό διάκενο μεταξύ αυτής και της κενής ζώνης αγωγιμότητας, τότε τα ηλεκτρόνια δεν είναι δυνατόν να μεταπηδήσουν στην άδεια ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να μην καθίσταται δυνατή η αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και το υλικό να παρουσιάζεται σαν μονωτής.

Οι ημιαγωγοί είναι βασιχά μονωτές με μιχρό ενεργειαχό διάχενο ανάμεσα στην ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγής. Λόγου του μιχρού ενεργειαχού διάχενου, με την αύξηση της θερμοχρασίας είναι δυνατόν ηλεκτρόνια να διεγερθούν και να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγής. Έτσι, το υλικό συμπεριφέρεται σαν μονωτής στις χαμηλές θερμοχρασίες, ενώ η αγωγιμότητα του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοχρασίας, αφού ολοένα και περισσότερα ηλεκτρόνια αποχτούν την απαραίτητη ενέργεια, ώστε να προωθηθούν στην ζώνη αγωγής.



Σχήμα 13: Ενεργειαχές ζώνες και ενεργειαχές στάθμες ενός κρυσταλλικού υλικού

2.1.1 Κατηγορίες ημιαγωγών

Ενδογενείς ημιαγωγοί

Ενδογενείς (intrinsic semiconductors) ονομάζονται οι ημιαγωγοί που δεν έχουν προσμείξεις. Κατά αχολουθία δεν υπάρχουν φορείς φορτίου στους 0K. Αν η θερμοχρασία αυξηθεί, θα υπάρξουν φορείς λόγω θερμιχής διέγερσης, δηλαδή ηλεχτρόνια που θα αποχτήσουν αρχετή ενέργεια λόγω θερμότητας, ώστε να μεταπηδήσουν στην ζώνη αγωγής αφήνοντας ταυτόχρονα ένα χενό (οπή) στη ζώνη σθένους. Αυτό συνεπάγεται, ότι το πλήθος n των ηλεχτρονίων χαι το πλήθος p των οπών θα είναι ίδιο για τους ενδογενείς ημιαγωγούς.



Σχήμα 14: Κρυσταλλική δομή ενδογενούς ημιαγωγού

Εξωγενείς ημιαγωγοί

Εκτός από την αύξηση της αγωγιμότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας, η αγωγιμότητα των ημιαγωγών μπορεί να αυξηθεί και από την προσθήκη κατάλληλων προσμίξεων στο πλέγμα του ενδογενή ημιαγωγού. Οι προσμίξεις τοποθετούνται ανάμεσα στην ζώνη σθένους και αγωγής και δημιουργούν την ζώνη νόθευσης (donor band), καλύπτοντας έτσι το ενεργειακό διάκενο μεταξύ των δύο ζωνών του ημιαγωγού. Η ζώνη που παρεμβάλλεται λειτουργεί ως γέφυρα που ενώνει τις ζώνες σθένους και αγωγής, επιτρέποντας τη μετακίνηση ηλεκτρονίων και συνεπώς την εμφάνιση αγωγιμότητας. Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους ονομάζονται εξωγενείς ημιαγωγοί ή ημιαγωγοί πρόσμιξης (doped semiconductors).



Σχήμα 15: Κρυσταλλική δομή εξωγενούς ημιαγωγού

Ημιαγωγοί τύπου n

Για την δημιουργία ενός ημιαγωγού τύπου n (negative), απαιτείται η προσθήκη μιας ελάχιστης ποσότητας ενός στοιχείου της 5ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα. Τέτοια στοιχεία είναι ο Φώσφορος, το Αρσενικό, το Αντιμόνιο κ.ά.. Πιο αναλυτικά, για κάθε άτομο πρόσμιξης τα τέσσερα εξωτερικά ηλεκτρόνια του πυριτίου συμμετέχουν σε δεσμούς με γειτονικά άτομα, ενώ το πέμπτο παραμένει χωρίς κάποια ένωση. Αυτό το ηλεκτρόνιο, αποσπάται από το άτομο και κινείται ελεύθερα, όταν λάβει την ελάχιστη ενέργεια που μπορεί να προσλάβει. Μάλιστα, αυτό το ηλεκτρόνιο για να μεταπηδήσει στην ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται πολύ μικρότερο ποσό ενέργειας από ότι στην περίπτωση του καθαρού ημιαγωγού. Επειδή με αυτή τη διαδικασία τα ελεύθερα ηλεκτρόνια αποτελούν την πλειοψηφία και επειδή είναι φορείς αρνητικού φορτίου, για αυτό το λόγο ο ημιαγωγός λέγεται τύπου n. Τέλος, το στοιχείο πρόσμιξης ονομάζεται δότης.



Σχήμα 16: Δημιουργία ημιαγωγού τύπου n

Ημιαγωγοί τύπου p

Στην περίπτωση πρόσμιξης του πυριτίου με τρισθενή άτομα, όπως το Βόριο (B), τότε θα προχύψει η χρυσταλλιχή δομή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 17. Τα τρία ηλεχτρόνια δεν επαρχούν για να σχηματιστούν τέσσερις δεσμοί με το πυρίτιο, επομένως δημιουργούνται χενές θέσεις ηλεχτρονίων στους δεσμούς. Με αυτή τη διαδιχασία εμφανίζονται τόσες οπές, όσα χαι τα άτομα πρόσμιξης, που επειδή έχουν την δυνατότητα να δεχτούν ηλεχτρόνιο στη θέσης της οπής, λέγονται άτομα αποδέχτη.



Σχήμα 17: Δημιουργία ημιαγωγού τύπου p

2.1.2 Επαφή τύπου p - n

Η χρήση των ημιαγωγών, στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, δεν οφείλεται στην καθ΄ αυτήν δημιουργία των ηλεκτρονίων ή των οπών (φορείς αγωγιμότητας), όπως περιεγράφηκε παραπάνω, αλλά στη διάχυση των φορέων όταν έρθουν σε επαφή ένα τεμάχιο ημιαγωγού τύπου p με ένα τεμάχιο ημιαγωγού τύπου n. Κατά την επαφή αυτή δημιουργείται η επαφή p - n (p - n junction), η οποία ουσιαστικά συνιστά την περιοχή κοντά στην διαχωριστική επιφάνεια των δυο ημιαγωγών. Η ηλεκτρική διάταξη που αποτελείται από έναν ημιαγωγό τύπου n σε επαφή με έναν ημιαγωγό τύπου p, τα άκρα των οποίων φέρουν ηλεκτρικές συνδέσεις, καλείται δίοδος ημιαγωγού (semiconductor diode).



Σχήμα 18: Σχηματισμός της επαφής p-n και οι ιδιότητες της

Κατά την επαφή των δυο ημιαγωγών ένα μέρος από τις οπές του τεμαχίου τύπου p διαχέεται προς το τεμάχιο τύπου n, όπου οι οπές είναι πολύ λιγότερες, ενώ παράλληλα ένα μέρος από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του τεμαχίου n διαχέεται προς το τεμάχιο τύπου p, όπου τα ηλεκτρόνια είναι λιγότερα. Οι μετακινήσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα, να αλλάξει δραματικά η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών στην διαχωριστική επιφάνεια των δυο τμημάτων, η οποία και καλείται ζώνη εξάντλησης (depletion layer). Όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 19, όταν επέλθει ισορροπία, οι συγκεντρώσεις των οπών και των ηλεκτρονίων στην περιοχή εξάντλησης είναι δραματικά μικρότερες σε σύγκριση με εκείνες των ημιαγωγών p και n.



Σχήμα 19: Επαφή p-n σε ισορροπία

Η μεταχίνηση των ηλεκτρονίων και των οπών προς τα τμήματα p και n αντίστοιχα, έχει ως αποτέλεσμα οι πλευρές της ένωσης να φορτίζονται θετιχά και αρνητικά και το υλικό να χάνει στο σημείο επαφής την ηλεκτρική ουδετερότητα και παράλληλα να εμφανίζεται μια διαφορά δυναμικού στην περιοχή της ζώνης εξάντλησης. Αυτή η διαφορά δυναμικού εμποδίζει την παραπέρα διάχυση των ηλεκτρονίων και οπών, επομένως η επαφή p - n παρουσιάζει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά στην διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 20: Ορθή πόλωση διόδου p - n (-: ηλεκτρόνια, ο: οπές, ⊕: θετικά ιόντα, ⊖: αρνητικά ιόντα)

Υπάρχουν δυο τρόποι επιβολής τάσεως σε μια δίοδο p-n. Ο πρώτος είναι να επιβληθεί στην δίοδο ορθή πόλωση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20. Αυτό σημαίνει ότι ο αρνητικός πόλος της πηγής πρέπει να συνδεθεί με το τμήμα τύπου n και ο θετικός με το τμήμα τύπου p. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην εμποδίζεται η ροή των ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται από τον αρνητικό πόλο της πηγής προς την περιοχή της επαφής p-n, όπου συνδέονται με τις οπές που δημιουργούνται κατά την κίνηση των ηλεκτρονίων προς το θετικό πόλο της πηγής. Η επαφή p-n παρουσιάζει αντίσταση στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, όταν επιβληθεί αντίστροφη πόλωση. Στην αντίστροφη πόλωση ο αρνητικός πόλος της πηγής συνδέεται με το τμήμα p, θετικός με το τμήμα τύπου n,
αποτέλεσμα να έχουμε απομάχρυνση ηλεκτρονίων από το τμήμα n προς το θετικό πόλο, όσο και επανασύνδεση των ηλεκτρονίων που έρχονται από την πηγή με τις οπές του τμήματος p. Αυτό οδηγεί σε σημαντική μείωση των ηλεκτρονίων και των οπών στις δυο πλευρές της ένωσης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά ο αριθμός των θετικών και αρνητικών ιόντων εκατέρωθεν της ένωσης. Ως τελικό αποτέλεσμα στην περίπτωση αυτή είναι τα φορτισμένα ιόντα να δημιουργούν ένα ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο, το οποίο προβάλλει μεγάλη αντίσταση στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 21: Αντίστροφη πόλωση διόδου p - n (-: ηλεκτρόνια, ο: οπές, \oplus : ϑ ετικά ιόντα, \ominus : αρνητικά ιόντα)

2.2 Τρόπος λειτουργίας φωτοβολταϊκής κυψέλης

Ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο απαρτίζεται από μια δίοδο, η οποία προστατεύεται από το εξωτερικό περιβάλλον. Η προστασία αυτή πρέπει να είναι κάποιο πολύ λεπτό στρώμα (0.5 μm), ώστε τα φωτόνια να μπορούν να φτάσουν στον ημιαγωγό. Ακόμα, υπάρχουν ηλεκτρόδια που μειώνουν την εσωτερική αντίσταση του συστήματος. Το ηλεκτρόδιο στην μπροστινή πλευρά δεν πρέπει να καλύπτει το φωτοβολταϊκό στοιχείο, παρά μόνο ένα μικρό τμήμα. Τέλος, μια αντιαντανακλαστική επίστρωση βοηθά στην καλύτερη απορρόφηση του ηλιακού φάσματος, μηδενίζοντας την ανάκλαση του φωτός.



Σχήμα 22: Τυπική λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου

Το τμήμα του ημιαγωγού αποτελείται από μια λεπτή επιφάνεια τύπου n, νοθευμένη, που ονομάζεται εκπομπός, στην οποία εισέρχονται αρχικά τα φωτόνια. Στη συνέχεια, ο ημιαγωγός αποτελείται από ένα στρώμα μεγαλύτερου πάχους τύπου p, που απορροφάτε όσο δυνατόν περισσότερη ακτινοβολία. Τέλος, στα ηλεκτρόδια συλλέγεται και ρέει το ρεύμα.



Ηλεκτρόνια και Ροή Ρεύματος σε Ηλιακά Κελιά

Σχήμα 23: Τυπική δομή φωτοβολταϊκού κελιού και ροή ρεύματος

2.3 Ισοδύναμο Κύκλωμα

Ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο που δεν δέχεται ηλιακή ακτινοβολία αποτελείται από έναν τυπικό ημιαγωγό, στον οποίο ρέει ηλεκτρικό ρεύμα από τον ημιαγωγό τύπου p στον τύπου n, εάν η τάση είναι από το p προς n στη δίοδο. Όταν η δίοδος εκτεθεί στο φως, τότε παράγεται φωτορεύμα I_{Ph} , το οποίο είναι ανάλογο της ακτινοβολίας G και ρέει από την πλευρά n στην πλευρά p. Αυτή η σύμβαση μπορεί να αναπαρασταθεί σαν ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα με μια ιδανική πηγή ρεύματος I_{Ph} και μια δίοδο. Για λόγω πληρότητας μπορούμε να προσθέσουμε αντιστάσεις σε σειρά R_S και παράλληλα R_P .



Σχήμα 24: Απλοποιημένο διάγραμμα ενός ισοδύναμου χυχλώματος για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο

Όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό, ένα ρεύμα εξισορρόπησης ρέει συνεχώς στο ισοδύναμο κύκλωμα του φωτοβολταϊκού στοιχείου, και έτσι λαμβάνει χώρα η εξής διαδικασία: ένα φωτορεύμα ίσο με I_{Ph} από την πλευρά n προς την πλευρά p (λόγω της επίδρασης της τάσης του ανοιχτού κυκλώματος V_{OC}) ρέει μέσω της διόδου από την πλευρά p στην πλευρά n, ως ρεύμα I_D .

Η μαθηματική εξίσωση που ορίζει το ρεύμα I στην απλοποιημένη μορφή του ισοδύναμου χυχλώματος (χωρίς τις αντιστάσεις) ως παράγοντας της τάσης V είναι η εξής:

$$I = I_{Ph} - I_D = I_{Ph} - I_S(e^{\frac{eV}{nkT}} - 1) = I_{Ph} - I_D(e^{\frac{V}{V_T}} - 1)$$
(5)

Όπου,

 $I_{Ph} = φωτορεύμα = ρεύμα βραχυκυκλώματος του απλοποιημένου κυκλώματος$ $<math>I_D = ρεύμα κορεσμού που ρέει στην αντίθετη κατεύθυνση, και αυξάνεται εκθετικά με την άνοδο$ της θερμοκρασίας.

Αναπτύσσοντας την εξίσωση 5 μπορούμε να υπολογίσουμε την τάση του φωτοβολταϊκού στοιχείου στο απλοποιημένο κύκλωμα. Επομένως,

$$V = \frac{nkT}{e}\ln(1 + \frac{I_{Ph} - I}{I_S}) = V_T\ln(1 + \frac{I_{Ph} - I}{I_S})$$
(6)

Όταν έχουμε I = 0, μπορούμε να υπολογίσουμε την τάση του ανοιχτού χυχλώματος V_{OC} :

$$V_{OC} = \frac{nkT}{e} \ln(1 + \frac{I_{Ph} - I}{I_S}) = V_T \ln(1 + \frac{I_{Ph} - I}{I_S}) \approx V_T \ln(\frac{I_{Ph}}{I_S}) \quad for \quad I_{Ph} \succ I_S$$
(7)

2.4 Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά

Ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο όταν βρίσκεται στο σκοτάδι, τότε δεν παράγει ρεύμα I_{Ph} , επομένως το ρεύμα της διάταξης είναι μόνο το ρεύμα της διόδου. Η χαρακτηριστική καμπύλη ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου που δέχεται ακτινοβολία έχει την ίδια μορφή με την αντίστοιχη καμπύλη χωρίς ακτινοβολία, μετατοπισμένη όμως κατά I_{SC} (ρεύμα βραχυκύκλωσης), κατά την αρνητική διεύθυνση. Το ηλιακό κελί καταναλώνει ενέργεια στα τεταρτημόρια 1 και 3, ενώ παράγει ενέργεια όταν βρίσκεται στο 4° (Σχήμα 25), η οποία είναι η πιο σημαντική φάση για την μελέτη των φωτοβολταϊκών συστημάτων.



Σχήμα 25: Χαρακτηριστική καμπύλη I = f(V) για ένα ηλιακό κελί

Το σχήμα 25 παρουσιάζει την χαρακτηριστική καμπύλη I = f(V) για ένα ηλιακό κελί. Σε χαμηλές τιμές της τάσης του ρεύματος, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία συμπεριφέρονται σαν ιδανικές πηγές ρεύματος. Όμως, καθώς η τάση πλησιάζει την τάση ενός ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} , το ρεύμα μειώνεται σχεδόν κατακόρυφα. Η ενέργεια αποτελεί τον κύριο παράγοντα για την σχεδίαση των ηλιακών κελιών. Ο τύπος της ισχύς ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου δίνεται από την σχέση:

$$P = V * I \tag{8}$$

Υπολογίζοντας μέσω της χαμπύλης I = f(V) το ρεύμα, έχουμε την χαμπύλη P = f(V), όπως φαίνεται στο Σχήμα 26. Στο σημείο MPP (maximum power point) ένα ηλιαχό χελί φτάνει την μέγιστη ισχύ που μπορεί να παράγει. Για την βελτιστοποίηση ενός φωτοβολταϊκού συστήματος, προσπαθούμε να επιτύχουμε την λειτουργία των στοιχείων χοντά σε αυτό το σημείο. Αυτό δεν είναι πάντα εύχολο λόγω παραγόντων όπως η ηλιαχή αχτινοβολία, η θερμοχρασία, οι χατασχευαστιχές ανοχές χ.ά.. Η συσχευή που χρησιμοποιείται για αυτή τη εργασία ονομάζεται ανιχνευτής σημείου μέγιστης ισχύος (maximum power point tracker).



Σχήμα 26: Χαρακτηριστική I - V, P - V και τα μεγέθη μέγιστης ισχύος φ/β στοιχείου

Η μέγιστη ισχύς που μπορεί να παράγει ένα ηλιακό κελί είναι πάντα μικρότερη από το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης I_{SC} με την τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} . Ένα σημαντικό παράγοντας σύγκρισης της απόδοσης των φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι ο παράγοντας πλήρωσης (*Fill Factor*, *FF*). Η σχέση που δίνει τον παράγοντα είναι:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} * I_{SC}} \tag{9}$$

Ο παράγοντας πλήρωσης για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία του εμπορίου κυμαίνεται στο 60% με 80%, ενώ για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία των εργαστηρίων είναι στο 85%.

Ως συντελεστής απόδοσης ενός ηλιαχού χελιού ν ορίζεται το πηλίχο της μέγιστης ισχύος (P_{max}) προς το γινόμενο της προσπίπτουσας ηλιαχής αχτινοβολίας (G) με την επιφάνεια του φωτοβολταϊχού στοιχείου (A).

$$\eta = \frac{P_{max}}{G * A} \tag{10}$$

Τέλος, σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει ο τρόπος που αλλάζουν οι χαρακτηριστικές καμπύλες όταν επιδρά στο ηλιακό κελί η ακτινοβολία και η θερμοκρασία. Αρχικά, πρέπει να λάβουμε υπόψιν ότι το ρεύμα βραχυκυκλώματος είναι εκθετικά ανάλογο της ακτινοβολίας, αντιθέτως η τάση ανοιχτού κυκλώματος αυξάνεται ελάχιστα με την αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτό σημαίνει ότι η τάση ενός φωτοβολταϊκού κελιού μπορεί να είναι μεγάλη ακόμα και αν δεν επικρατεί ηλιοφάνεια, κάτι που πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν στην τοποθέτηση των φωτοβολταϊκών συστημάτων (Σχήμα 27).



 Σ χήμα 27: Χαρακτηριστικές Ι-
΄ σε συνάρτηση με την ένταση ηλιακής ακτινοβολίας

3 Κατηγοριοποίηση Φ/B Στοιχείων

3.1 Κρυσταλλικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία (c-Si)

3.1.1 Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου (sc-Si)

Τα ηλιαχά χελιά από φέτες πυριτίου είναι ο παλαιότερος τύπος ηλιαχών χελιών χαθώς αναπτύχθηχε χατά το 1950 από την εταιρεία Bell Laboratories για διαστημιχές εφαρμογές. Το πρώτο φωτοβολταϊκό στοιχείο που δημιουργήθηχε το 1953 είχε απόδοση 6%, αλλά το 1958 τα 108 ηλιαχά χελιά του διαστημόπλοιου "Vanguard 1" πέτυχαν απόδοση 10.5%. Στην σημερινή εποχή οι αποδόσεις αυτού του τύπου των φωτοβολταϊχών στοιχείων χυμαίνονται στα $\sim 25\%$ σε εργαστηριαχά επίπεδα χαι στα $\sim 15\%$ σε βιομηχανιχές συνθήχες.



Σχήμα 28: Φωτοβολταϊκό στοιχείο μονοκρυσταλλικού πυριτίου

Το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (monocrystalline silicon ή sc–Si) αποτελείται από μια ομοιόμορφη μοριακή δομή και συγκρινόμενο με άλλα υλικά που δεν παρουσιάζουν δομή κρυστάλλου, παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση λόγω της υψηλής του ομοιομορφίας. Η κύρια διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή του είναι η μέθοδος Czochralski (CZ process ή CZ - Si). Η μέθοδος αυτή είναι η κυρίαρχη στην παραγωγή μονοκρυσταλλικών ηλιακών κελιών.

Κατά την διαδικασία αυτή αρχικά γίνεται τήξη πολυκρυσταλλικού πυριτίου στους 1400°C. Στη συνέχεια, μέσω ενός κρυστάλλου πολυπυριτίου (seed crystal) που βυθίζεται στην επιφάνεια του λιωμένου πυριτίου, ωθείται προς τα πάνω με αργή κατακόρυφη και περιστροφική κίνηση ταυτόχρονα το ρευστό πυρίτιο. Το αρχικό κομμάτι του πυριτίου λειτουργεί σαν πυρήνας κρυστάλλωσης και το ρευστό πυρίτιο στερεοποιείται και σχηματίζεται σταδιακά ένας μεγάλος κρύσταλλος πυριτίου με την αργή ανύψωση. Η τελική ράβδος που θα δημιουργηθεί είναι το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο που αποτελείται από πλινθώματα (ingots). Το πάχος της ράβδου μπορεί να φτάσει έως 30cm διάμετρο και έως 2m μήκος και μπορεί να μεταβληθεί μέσω της αλλαγής της θερμοκρασίας ή των ταχυτήτων κίνησης. Τέλος, η ράβδος υπόκεινται κοπή σε λεπτούς δίσκους πάχους 150μm εώς 500μm.



Σχήμα 29: Διαδιχασία παραγωγής της μεθόδου Czochralski

Αν η ποιότητα του χρυστάλλου πρέπει να αυξηθεί, τότε χρησιμοποιείται η μέθοδος Float - Zone (FZ ή Zone Melt) αντί της μεθόδου CZ - Si. Σε αυτή τη μέθοδο ο αρχιχός χρύσταλλος πολυπυριτίου τοποθετείται κάτω από μια καταχόρυφη ράβδο πολυχρυσταλλικού πυριτίου. Παράλληλα, ένα πηνίο κινείται κατά μήχος της ράβδου και δημιουργεί μια ζώνη λιωμένου πυριτίου. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου αναγκάζουμε τις προσμίζεις του χρυστάλλου να μετακινηθούν προς τα επάνω λόγω της θερμότητας και να σχηματίζουμε υψηλής ποιότητας μονοχρυσταλλικές μορφές στον αρχιχό χρύσταλλο. Όμως, η μέθοδος FZ - Si θεωρείται αρχετά πιο δαπανηρή σε σχέση με την CZ - Si και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται μόνο σε ειδικές περιπτώσεις.



Σχήμα 30: Αρχή λειτουργίας *Float – Zone*. Θερμαινόμενος δακτύλιος κινείται κατακόρυφα και λιώνει το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο τοπικά, έτσι ώστε οι ακαθαρσίες να κινηθούν προς τα πάνω κατά την κρυστάλλωση

Στο τελικό στάδιο τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια στις δυο όψεις των δίσκων και οι διάφορες επιφάνειες προστασίας, όπως το γυαλί και η αντιανακλαστική επιφάνεια. Το μονοκρυσταλλικά ηλιακά κελιά παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, όπως τη απόδοσης ανά μονάδα επιφάνειας, αλλά και τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, αλλά μειονεκτούν στον τομέα του κόστους παραγωγής σε σχέση με τα πολυκρυσταλλικά.

3.1.2 Πολυχρυσταλλιχού Πυριτίου (mc -Si)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πολυκρυσταλλικού πυριτίου (multicrystalline silicon ή mc-Si) αποτελούνται από περιοχές μονοκρυσταλλικού πυριτίου που μπορούν να παρατηρηθούν οπτικά, αλλά

δεν παρουσιάζουν την ομοιόμορφη δομή του μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία εμφανίζουν μικρότερη απόδοση σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά. Σε εργαστηριακές συνθήκες ο βαθμός απόδοσης κυμαίνεται στο ~20%, ενώ τα εμπορικά ηλιακά κελιά ~15%.

Οι δυο χύριες τεχνιχές παραγωγής είναι η μέθοδος Bridgman και η μέθοδος block – casting. Και οι δυο διαδικασίες είναι οικονομικά φθηνότερες και περιορίζουν την ποσότητα χαμένου υλικού κατά την παραγωγική διαδικασία. Η κύρια διαφορά ανάμεσα στις δυο διαδικασίες είναι η χρήση μιας χοάνης για την τήξη και την στερεοποίηση του πυριτίου κατά την μέθοδο Bridgman, ενώ στην μέθοδο block – casting είναι απαραίτητη η χρήση και δεύτερης για την φάση της στερεοποίησης.

Στην περίπτωση της μεθόδου Bridgman, το πυρίτιο τήκεται σε ειδικά κατασκευασμένο δοχείο και παραμένει εκεί για την στερεοποίηση του σε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Το δοχείο αυτό διαθέτει ειδική επιφάνεια που αποτρέπει τυχόν κολλήματα του ρευστού στα τοιχώματα, κατά την αύξηση του όγκου του υλικού κατά την στερεοποίηση, που θα οδηγούσαν στην καταστροφή του δοχείου ή του υλικού. Σε αντίθεση με αυτή τη μέθοδο, κατά την διαδικασία block – casting η τήξη γίνεται σε ένα απλό δοχείο και για την στερεοποίηση χρησιμοποιείται ένα δεύτερο δοχείο.

Συνήθως, και για τις δυο διαδικασίες παραγωγής, η στερεοποίηση πραγματοποιείται στον πυθμένα του δοχείου κάτω από την θερμοκρασία τήξης (1400°C) του πυριτίου. Κατά την μέθοδο Bridgman η μείωση της θερμοκρασίας γίνεται απλά μεταφέροντας εκτός κλιβάνου στερεοποίησης το δοχείο. Σε αντίθεση, με την μέθοδο block – casting, που ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται από ειδικούς θερμαντήρες που προσαρμόζονται στο πρώτο δοχείο. Το δεύτερο σύστημα παραγωγής, λόγω της εξέλιξης και ευελιξίας του θερμικού συστήματος παρουσιάζει μικρότερες ταχύτητες παραγωγής.



Σχήμα 31: Τυπική διάταξη της διαδικασίας *Bridgman* για την παραγωγή πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Η τήξη και η στερεοποίηση γίνεται στο ίδιο δοχείο. Κατά τη στερεοποίηση το δοχείο με αργό ρυθμό κινείται εκτός της περιοχής των θερμαντήρων.



Σχήμα 32: Διαδικασία block – casting. Μετά την τήξη το μείγμα μεταφέρεται σε ειδικό δοχείο χωρίς σύστημα θέρμανσης για την στερεοποίηση.

Τέλος, κατά την παραγωγή πολυκρυσταλλικού πυριτίου οι λεπτές φέτες του τελικού προϊόντος είναι σε τετραγωνικό σχήμα, σε αντίθεση με το κυκλικό των μονοκρυσταλλικών στοιχείων. Επομένως, καλύπτεται μεγαλύτερη επιφάνεια του φωτοβολταϊκού πλαισίου από πλάκες πυριτίου.

Τα πλεονεκτήματα που έχουν τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι ευκολότερη και λιγότερο δαπανηρή διαδικασία παραγωγής σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά στοιχεία. Επίσης, η απόδοσή τους επηρεάζεται λιγότερο από τις υψηλές θερμοκρασίες. από την άλλη μεριά, κύριο μειονέκτημα είναι η χαμηλή απόδοση που παρουσιάζουν, λόγω της χαμηλότερης καθαρότητας του πυριτίου.

3.1.3 Ταινίας Πυριτίου (ribbon-Si)

Κύριος στόχος της ανάπτυξης φωτοβολταϊκών στοιχείων ταινιών πυριτίου (Ribbon Silicon) ήταν η μείωση του κόστους, μέσω της διαδικασίας της κοπής, αλλά και το λιγότερο χαμένο πυρίτιο. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της απευθείας χρησιμοποίησης των παραγόμενων ταινιών στα ηλιακά κελιά. Η ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας έγινε με ραγδαίους ρυθμούς κατά τη δεκαετία του 1980. Πάνω από 20 τεχνικές δοκιμάστηκαν, όμως μόλις 2 χρησιμοποιήθηκαν για μαζική εμπορική παραγωγή.



Σχήμα 33: Φωτοβολταϊκό στοιχείο Ribbon Silicon

Η εταιρεία ASE Americas ανέπτυξε την μέθοδο Egde δεφινεδ film fed growth process (EFG). Κατά τη διαδικασία αυτή η ταινία πυριτίου εξέρχεται μέσα από μήτρα που περιέχει λιωμένο πυρίτιο, σε σχήμα που είναι προκαθορισμένο. Τα εξαγόμενα φύλλα παρουσιάζουν μικρότερη ποιότητα υλικού, σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά, αλλά έχουν απόδοση ~15%.



Σχήμα 34: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής EFG σε καλούπι (a) και σε οκταγωνική διαμόρφωση (b).

Η δεύτερη πιο δημοφιλής παραγωγική διαδικασία είναι η String ribbon process (STR) και αναπτύχθηκε το 1994 από την εταιρεία Evergreen. Η παραγωγική διαδικασία είναι απλή και στηρίζεται στην ανοδική κίνηση δυο αντιστάσεων σε κυλινδρική μορφή μέσα από μια μήτρα με λιωμένο πυρίτιο. Το πάχος της ταινίας εξαρτάται από την ταχύτητα που κινούνται οι δυο κύλινδροι. Η κοπή γίνεται με κοπτικά εργαλεία από διαμάντι και τα τελικά στοιχεία έχουν απόδοση ~15%.



Σχήμα 35: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου STR

3.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων (Thin Films)

Η συνεχή ανάγκη μείωση του κόστους παραγωγής ήταν ο κύριος λόγος της συνεχούς έρευνας πάνω σε νέα υλικά και νέους τρόπους παραγωγής ηλιακών κελιών. Μια τεχνολογία που βρίσκεται σε ραγδαία ανάπτυξη είναι η τεχνολογία λεπτών υμενίων (thin films solar cells). Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της τεχνολογίας είναι το χαμηλό κόστος των υλικών. Επιπλέον, ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα είναι η σύνδεση σε σειρά κατά την παραγωγή μεγάλων επιφανειών στρωμάτων ηλιακών κελιών. Για αυτό το λόγο ολόκληρα τμήματα κελιών κατασκευάζονται μέσω διαδικασιών εναπόθεσης υλικών. Αυτή η παραγωγική διαδικασία αποτελεί το οικονομικό πλεονέκτημα της μεθόδου, η οποία όμως είναι αρκετά απαιτητική, λόγω της ελαχιστοποίησης των ατελειών στα ηλιακά κελιά. Το μερίδιο αγοράς αυτή τη στιγμή είναι μικρό για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτής της τεχνολογίας, όμως εκτιμάται ότι θα αυξηθεί κατά πολύ στο μέλλον.

3.2.1 Άμορφου Πυριτίου (a-Si)

Η πρώτη επιστημονική δημοσίευση που αφορούσε το άμορφο πυρίτιο (a–Si) στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία έγινε στα τέλη της δεκαετίας του 1960. Τα πρώτα εμπορικά προϊόντα εμφανίστηκαν μια δεκαετία αργότερα. Όμως, η κατανόηση βασικών ιδιοτήτων έγινε αρκετό καιρό αργότερα. Κύριο πρόβλημα ήταν η απότομη πτώση της απόδοσης των κελιών, όταν αυτό εκτεθεί στο ηλιακό φως (Staebler–Wronski effect). Το φαινόμενο αυτό ακόμα δεν έχει εξηγηθεί πλήρως, αλλά μια επικρατούσα εξήγηση είναι ότι το ηλιακό φως που δημιουργεί τους φορείς φορτίου (οπές – ηλεκτρόνια) σπάει τους ασθενείς δεσμούς πυριτίου και υδρογόνου, δημιουργώντας παράλληλα περιττό υλικό χωρίς δομή. Αυτό το περιττό υλικό μειώνει την ικανότητα απορρόφησης του κελιού.

Σήμερα, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου έχουν μερίδιο αγοράς και χρησιμοποιούνται για οικιακές χρήσεις. Η εργαστηριακή απόδοση τους είναι $\sim 13\%$, ενώ σε εμπορικής χρήσης πάνελ είναι $\sim 7\%$.

Τα χύρια πλεονεχτήματα που εμφανίζουν είναι η χαλύτερη απόδοση σε συνθήχες διάχυτου φωτός

και ο μικρός επηρεασμός από τις υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 36: Κρυσταλλική δομή a-Si και απεικόνιση παραγωγής a-Si με τη μέθοδο Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

Το άμορφο πυρίτιο ουσιαστικά είναι ένα κράμα πυριτίου με υδρογόνο. Το ενεργειακό φάσμα παρουσιάζει αύξηση από 1.12eV σε 1.7eV. Η διαδικασία παραγωγής ονομάζεται Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition ή CVD) και στηρίζεται στο σιλάνιο (SiH₄). Οι τυπικές θερμοκρασίες που απαιτούνται είναι κάτω των $500^{\circ}C$, ώστε να συσσωματωθεί το υδρογόνο στην μεμβράνη. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής είναι η Χημική Εναπόθεση Ατμών με τη χρήση Πλάσματος (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ή PECVD).

Κατά τη διαδιχασία αυτή, το σιλάνιο χαι το υδρογόνο σε μορφή αερίου ρέουν σε θερμό θάλαμο (~200°C) και εισέρχονται σε ηλεχτρομαγνητικό πεδίο υψηλών συχνοτήτων. Αυτό προχαλεί επιτάχυνση των ελεύθερων ηλεχτρονίων, που με την σειρά τους διασπούν τα αρχικά μόρια των αερίων. Τα φορτισμένα σωματίδια του πλάσματος αντιδρούν με την επιφάνεια του υποστρώματος και δημιουργούν έτσι το αρχικό επίπεδο του άμορφου πυριτίου. Με την συνεχή παροχή των δύο αερίων το επίπεδο αυτό αναπτύσσεται. Αυτή η διαδιχασία μπορεί να πραγματοποιηθεί και χωρίς την παρουσία του πλάσματος, αλλά σε υψηλότερη θερμοχρασία (~450°C).



Σχήμα 37: Τυπική δομή λεπτού υμενίου a-Si, με συνολικό πάχος εναπόθεσης $\sim 2\mu m$

Μια τυπική διάταξη ενός ηλιακού κελιού άμορφου πυριτίου που παράχθηκε μέσω της διαδικασίας *PECVD*, φαίνεται στο Σχήμα 37. Αρχικά, όλη η επιφάνεια καλύπτεται με γυαλί και στην συνέχεια με ένα επίπεδο διαφανών αγώγιμων οξειδίων (*Transparent Conducting Oxide* ή *TCO*), μιας τεχνολογίας που χρησιμοποιείται στην παραγωγή επίπεδων οθονών τηλεόρασης. Τα πιο συνηθισμένα υλικά είναι το οξείδιο του ίνδιου και κασσιτέρου (*ITO*) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (*ZnO*). Η τυπική μορφή δομή του ημιαγωγού που ακολουθεί είναι *p-i-n* σε μορφή sandwich. Τέλος, το οπίσθιο ηλεκτρόδιο είναι συνήθως από αλουμίνιο.

3.2.2 Τελουριούχου Καδμίου (CdTe)

Το Τελουριούχο Κάδμιο είναι μια χημική ένωση ημιαγωγών από την 2η και 6η ομάδα στοιχείων του Σχήματος. Το CdTe είναι ένας άμεσος ημιαγωγός, κάτι που αποφέρει μεγαλύτερη ηλιακή απορρόφηση, με ενεργειακό διάκενο 1.45eV. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα που παρουσιάζει είναι η πληθώρα μεθόδων εναπόθεσης με πολύ καλά ποιοτικά αποτελέσματα. Η πιο συνηθισμένη διαδικασία παραγωγής είναι η θερμική εναπόθεση (Close Spaced Sublimation ή CSS). Σε αυτή την διαδικασία ο ημιαγωγός θερμαίνεται σε θερμοκρασία ~500°C και ο ημιαγωγός ατμοποιείται και εναποτίθεται σε υπόστρωμα χαμηλότερης θερμοκρασίας.

Η τυπική διάταξη ενός ηλιακού κελιού *CdTe* παρουσιάζεται στο Σχήμα 38. Τα ηλιακά κελιά αυτού του τύπου παρουσιάζουν καλές αποδόσεις τόσο σε διάταξη υποστρώματος, όσο και σε διάταξη υπερστρώματος. Μεγαλύτερη απόδοση εμφανίζεται στη δομή υποστρώματος, η οποία και αναλύεται παρακάτω.

Κάτω από το επίπεδο του γυαλιού τοποθετείται αγώγιμα ηλεκτρόδια ITO. Για το n-type στρώμα χρησιμοποιείται θειούχο κάδμιο (CdS), επειδή το CdTe δεν σχηματίζει αποτελεσματικό n-type στρώμα. Το στρώμα που πραγματοποιείται η απορρόφηση του φωτός είναι το αμέσως επόμενο και αποτελείται από p-type πολυκρυσταλλικό CdTe. Τα δύο αυτά στρώμα λόγω των διαφορετικών υλικών ονομάζονται έτερο – επαφή (heterojunction).



Σχήμα 38: Δομή υπερστρώματος κυψέλης CdTe

Οι ιδιότητες απορρόφησης της ένωσης αρχικά δεν αποδίδουν ικανοποιητικά, για αυτό το λόγο επεξεργάζονται με τη χρήση χλωριούχου καδμίου (CdCl₂). Η επεξεργασία γίνεται σε θάλαμο θερμοκρασίας 450°C με ταυτόχρονη διάχυση CdCl₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 38, το τμήμα του

CdTe έχει πάχος 5 – 10μm, αν και παρουσιάζει μεγάλο βαθμό απορρόφησης φωτός, λόγω της δυσκολίας παραγωγής λεπτών υμενίων με καλή κρυσταλλική δομή σε μεγάλες επιφάνειες. Τέλος, ο μεγαλύτερος απόδοσης που έχει καταγραφεί είναι 18.3%, ενώ σε εμπορικές εφαρμογές είναι 13%.

3.2.3 Αρσενιούχου Γαλλίου (GaAs)

Η μελέτη του φωτοβολταϊκού φαινομένου με τη χρήση αρσενιούχου γαλλίου έγινε αρχικά το 1954, από τον *Heinrich Welker*. Συγκρινόμενο με άλλους ημιαγωγούς, το *GaAs* έχει ενεργειακό διάκενο 1.424eV, τιμή που θεωρείται πρακτικώς βέλτιστη, τόσο για το φάσμα *AM*1.5 όσο και για το *AM*0 (Σχήμα 7). Επειδή, το *GaAs* είναι άμεσα απορροφητικός ημιαγωγός, λόγω του υψηλού συντελεστή απορρόφησης ηλιακού φωτός χρειάζεται υλικά υπέρλεπτων υμενίων, κάτι που το καθιστά ικανό για παραγωγή τόσο κρυσταλλικών όσο και λεπτών υμενίων φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το συγκεκριμένο κράμα υλικών είναι το μεγάλο ενεργειακό διάκενο, η υψηλή απόδοση στην απορρόφηση του φωτός και οι πολύ καλές ιδιότητες των φορέων φορτίων (μικρή μάζα και μεγάλη κινητικότητα). Στον αντίποδα, κύρια αρνητικά είναι το υψηλό κόστος παραγωγής, το πλήθος ατελειών στην κρυσταλλική δομή και οι ακαθαρσίες, που δεν μπορούν να αντισταθμιστούν μέσω κάποια τεχνικής εναπόθεσης και προκαλούν μείωση στην απόδοση της απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας. Ακόμα, παρουσιάζει χειρότερες μηχανικές ιδιότητες από το Si κάτι που οδηγεί εύκολα στην αστοχία των παραγόμενων στοιχείων.



Σχήμα 39: Τομή λεπτού υμενίου ΓαΑς

Το GaAs λόγω της μεγάλης θερμικής αδράνειας που εμφανίζει, σε συνδυασμό με την απόδοσή του, χρησιμοποιείται σε διαστημικές εφαρμογές. Ειδικότερα, η απόδοση του μειώνεται στο μισό σε θερμοκρασία 2000°C, σε σύγκριση με το Si που έχει αντίστοιχη θερμοκρασία τους 1200°C. Ακόμα, σε περιπτώσεις συγκεντρωμένης ακτινοβολίας, το υψηλό κόστος παραγωγής του ισοσταθ-

μίζεται από την υψηλή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που προσφέρει. Ο βαθμός απόδοσης των συγκεκριμένων φωτοβολταϊκών στοιχείων κυμαίνεται στα 25% - 30%.

3.2.4 Χαλκοπυριτών CIS/CIGS

Οι χαλχοπυρίτες αποτελούν χημιχές ενώσεις βασισμένες σε στοιχεία της 1ης, 3ης και 6ης ομάδας του περιοδιχού πίναχα (Σχήμα 8). Τα χυριότερα χράματα αυτής της κατηγορίας είναι ο δισεληνοϊνδιούχος χαλχός (Copper Indium Diselenide ή CIS ή CuInSe₂) και ο δισεληνογαλλιούχος χαλχός (Copper Gallium Diselenide ή CIGS ή CuGaSe₂). Όμοια με το a-Si και το CdTe, αυτή η ομάδα υλιχών έχει άμεσο ενεργειαχό διάχενο και υψηλό συντελεστή απορρόφησης ηλιαχής αχτινοβολίας, κάτι που μειώνει το πάχος του στοιχείου και ταυτόχρονα το χόστος του. Έρευνες πάνω στα χελιά CIS πραγματοποιήθηκαν πρώτη φορά το 1970. Το 1974 ο Sigurd Wanger κατασχεύασε ηλιαχό χελί από CuInSe₂/CdS πετυχαίνοντας απόδοση 12%, ιδιαίτερα υψηλή για την εποχή.

Το ενεργειαχό διάχενο, μετά την προσθήχη Ga, που επιτυγχάνεται σε στοιχεία CIGS είναι 1.25eV, χωρίς να έχουμε μείωση της απόδοσης. Επίσης, το διθειούχο ίνδιο (Copper Indium Disulphide ή CuInS₂) παρουσιάζει ενεργειαχό διάχενο 1.5eV, χοντά δηλαδή στο βέλτιστο για την ηλιαχή απορρόφηση και αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για μελλοντικές εφαρμογές. Το πλέον υποσχόμενο υλικό αυτή τη στιγμή είναι CuIn_xGa_(1-x)Se₂. Όταν έχουμε συμμετοχή του Ga (x = 0), τότε έχουμε το χράμα CuGaSe₂ με ενεργειαχό διάχενο 1.7eV, ενώ με την απουσία του Ga και την ταυτόχρονη παρουσία του In, έχουμε ενεργειαχό διάχενο 1eV. Επομένως, μεταβάλλοντας την ύπαρξη In και Ga μπορούμε να κινηθούμε ανάμεσα δυο αχραίες τιμές ενεργειαχών διαχένων και να επιτύχουμε βέλτιστη απόδοση ανά συνθήχη.



Σχήμα 40: Αρχή της δομής ενός χελιού CIS/CIGS και εικόνα μιχροσκοπίου

Μια τυπική διάταξη ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου CIS/CIGS ακολουθεί την δομή υποστρώματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 40. Αρχικά, τοποθετούνται όλα τα υλικά σε γυάλινο υπόστρωμα που έχει υποστηρικτό ρόλο. Το οπίσθιο ηλεκτρόδιο αποτελείται από μολυβδαίνιο (Mo) και αποτελεί την ωμική επαφή που βοηθά στη ροή του ρεύματος. Η επιλογή του Mo έγινε καθώς έχει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε αντιδιαστολή με τις διαβρωτικές συνθήκες παραγωγής του CIS. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στρώμα από νιτρίδιο του πυριτίου (Si₃N₄), ώστε να αποφευχθεί προσμίξεις κατά την παραγωγική διαδικασία από την γυάλινη επιφάνεια στον απορροφητή. Η επαφή p-n σχηματίζεται όπως ακριβώς και στα κελιά CdTe, ανάμεσα στο επίπεδο του απορροφητή και το επίπεδο CdS. Λόγω της τοξικότητας του Cd, έχει γίνει προσπάθεια αντικατάστασης του, με κυριότερο αρνητικό την μείωση της απόδοσης. Τέλος, χρησιμοποιείται ως TCO, οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και στην ουσία παίζει το ρόλο του n - type ημιαγωγού, που αυξάνει την διαπερατότητα προς τον απορροφητή.

Η χυριότερη τεχνική παραγωγής εναπόθεσης είναι η θερμική συνεξάτμιση των στοιχείων, κατά την οποία έχουμε την εναπόθεση με τη μορφή ατμών κάθε στοιχείου ξεχωριστά σε θερμαινόμενο υπόστρωμα. Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία νατρίου στην διαδικασία μπορεί να βελτιώσει την χρυσταλλική δομή και τις ηλεκτρικές ιδιότητες του CIGS. Ο συνολικός χρόνος ανάπτυξης ποικίλει από 10 εώς 90 λεπτά, ανάλογα τους ρυθμούς έγχυσης των ατμών. Με αυτή τη τεχνική παραγωγής έχουμε επιτευχθεί οι μεγαλύτερες αποδόσεις σε εργαστηριακό επίπεδο (19.6%), ενώ σε εμπορικό επίπεδο υπάρχουν κελιά απόδοσης 15%.

3.2.5 Υβριδικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία (HJ – HIT)

Η αναχάλυψη της ετερο-επαφής (Heterojunction ή HJ) και της ετερο-επαφής με εσωτερικό στρώμα Hetrojunction with intrinsic layer ή HIT) από την Sanyo Ltd. Τα πρώτα χρόνια του 1960 οδήγησε στη δημιουργία νέων τεχνολογιών ηλιαχών κελιών με βάση το πυρίτιο. Η τεχνολογία αυτή στηρίζεται στην ένωση επιπέδων χρυσταλλικού πυριτίου με άμορφο πυρίτιο. Ηλιαχά κελιά HJ παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση από τα κελιά c - Si και χαμηλότερο κόστος παραγωγής από λεπτά υμένια τύπου a - Si. Λόγω των ελαττωμάτων που παρουσιάζουν τα επίπεδα c - Si, απαιτεί μεγάλος συνδυασμός επιπέδων a - Si και c - Si. Το πρόβλημα αυτό ξεπεράστηκε με την προσθήκη ενδιάμεσου επιπέδου άμορφου υδρογονοποιημένου πυριτίου (a - Si : H), ανάμεσα στο επίπεδο του νοθευμένου a - Si : H και το νοθευμένου c - Si. Η δομή που προχύπτει ονομάζεται ετερο-επαφή με ενδιάμεσο στρώμα (HIT).



Σχήμα 41: Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων τύπων HJ και HIT ηλιακών κελιών

Για την αύξηση της απόδοσης των στοιχείων HJ και HIT προτάθηκαν η εισαγωγή επαφής ηλεκτρικού πεδίου στην πίσω επιφάνεια (Back Συρφας Field ή BSF), καθώς και αμφίπλευρες δομές. Το 1991 η εταιρεία Sanyo πέτυχε απόδοση ~16%, κάτι που κατάφερε να αυξήσει στο ~21% το 2005. Η μεγαλύτερη καταγεγραμμένη απόδοση είναι 23%. Παράλληλα, γίνονται προσπάθειες ελαχιστοποίησης του κόστους μέσω της μείωσης του πάχους των φύλλων κρυσταλλικού πυριτίου. Οι εργαστηριακές έρευνες σε αυτή την τεχνολογία ηλιακών κελιών προσανατολίζεται στην βελτιστοποίηση βασικών παραμέτρων, όπως το είδος και οι συνδυασμοί των επιπέδων, καθώς και το πάχος κάθε στρώματος.

3.3 Πολυμερή και Οργανικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Εισαγωγικά & Τύποι OPVs

Οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs) έχουν σαν δομική τους μονάδα την οργανική φωτοβολταϊκή κυψελίδα (OSC – Organic Solar Cell ή αλλιώς PSC – Plastic Solar Cell). Η OSC χρησιμοποιεί οργανικά ηλεκτρονικά υλικά, όπως αγώγιμα οργανικά πολυμερή ή μικρότερα οργανικά μόρια κατάλληλα για την δημιουργία ηλεκτρικού φορτίου από την απορρόφηση του φωτός και για την μεταφορά του φορτίου αυτού στους ειδικούς ακροδέκτες της διάταξης.

Τα χρησιμοποιούμενα υλικά παραγωγής των OSC έχουν, πρώτον, χαμηλό κόστος παρασκευής και συνεπώς είναι οικονομικά εφικτή η μαζική τους παραγωγή. Αυτό αποτελεί ξεκάθαρο πλεονέκτημα έναντι των ανόργανων ημιαγωγών (Si, Ge, GaAs, κτλ). Δεύτερο πλεονέκτημά τους είναι η δυνατότητα παραγωγής τους σε συνθήκες περιβάλλοντος δωματίου, χωρίς έτσι να απαιτούν συνθήκες υψηλού κενού ή υψηλές θερμοκρασίες, όπως απαιτεί για παράδειγμα η παρασκευή των silicon wafers. Τρίτον, η ευκαμψία των οργανικών αγώγιμων πολυμερών τα καθιστά ικανά να χρησιμοποιηθούν υπό συνθήκες κάμψης ή στρέψης της OSC χωρίς να επηρεάζεται αισθητά η απόδοση της διάταξης OPV. Από την άλλη, η κρυσταλλική δομή των ανόργανων ημιαγωγών τους προσδίδει σκληρότητα μεν, αλλά αδυναμία προσαρμογής σε παρόμοιες συνθήκες. Στην περίπτωση που εξετάζουμε, ένα ύφασμα από μόνο του παρουσιάζει ευκαμψία. Για την πλήρη εναρμόνιση της ηλεκτρονικής διάταξης με το ύφασμα, είναι απαραίτητη λοιπόν η χρήση οργανικών αγώγιμων πολυμερών.

Ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης των οργανικών πολυμερών είναι υψηλός. Αυτό σημαίνει πως μεγάλη ποσότητα ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να απορροφηθεί από σχετικά μικρή ποσότητα τέτοιου υλικού, μειώνοντας έτσι ακόμα περισσότερο το κόστος κατασκευής. Εντούτοις, σημαντικό –προς το παρόν- μειονέκτημα των OSCs έναντι των ανόργανων φωτοβολταϊκών κυψελίδων είναι η χαμηλή απόδοσή τους. Ακολουθεί η χημική αστάθεια (λόγω της πολυμερικής φύσης τους) και η χαμηλότερη αντοχή τους σεμηχανική καταπόνηση.

Στα οργανικά φωτοβολταϊκά είναι σημαντική η σειρά τοποθέτησης των επιμέρους στρωμάτων αλλά και το υλικό τους. Αυτό το κριτήριο κατηγοριοποιεί τα OPVs σε: Single Layer OPVs, Bilayer OPVs, Bulk Heterojunction OPVs (BHJ), Graded Heterojunction OPVs. Θα γίνει μια σύντομη αναφορά σε αυτά ώστε να παρουσιαστούν αργότερα οι διαδικασίες παρασκευής των οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων με πληρέστερο τρόπο.

Single Layer OPVs

Αποτελούν την απλούστερη δομή OSC. Σε αυτά, το πολυμερές που δημιουργούνται τα εξιτόνια συμπιέζεται από δύο αγώγιμα υποστρώματα εκατέρωθέν του. Το πρώτο υπόστρωμα έχει υψηλό έργο εξόδου (work function) και συνήθως επιλέγεται σαν υλικό το ITO (Indium Tin Oxide) και λειτουργεί σαν άνοδος της διάταξης. Το δεύτερο layer πρέπει να έχει χαμηλό έργο εξόδου και λειτουργεί ως κάθοδος της διάταξης. Συνήθως επιλέγονται μέταλλα όπως Al, Mg ή Ca. Τέτοιες διατάξεις όμως μειονεκτούν ως προς την απόδοσή τους. Ο συντελεστής μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική είναι μικρότερος του 0.1% κυρίως διότι η διαφορά των έργων εξόδου που έχουν τα υλικά ανόδου και καθόδου δεν είναι αρκετά υψηλή ώστε να διαχωριστεί οριστικά ένα εξιτόνιο σε ένα ηλεκτρόνιο και μια οπή. Αντ'αυτού παρατηρείται συνήθως επανασύνδεση ηλεκτρονίων & οπών προτού αυτά φτάσουν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Η υποτυπώδης μορφή ενός τέτοιου OSC φαίνεται στο Σχήμα 42.1.

Bilayer OPV

Αυτός ο τύπος περιλαμβάνει δύο υποστρώματα ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο της διάταξης. Τα υλικά αυτών διαφέρουν σκόπιμα ως προς την ηλεκτρονιοσυγγένεια (electron affinity) και την ενέργεια ιονισμού τους. Έτσι αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις στη διεπιφάνειά τους.

Εξαιτίας του εντονότερου ηλεκτροστατικού πεδίου υπάρχει αυξημένη πιθανότητα μετάπτωσης ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού που απορρόφησε το φωτόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας του πολυμερικού δέκτη ηλεκτρονίων. Με λίγα λόγια αυξάνεται η πιθανότητα διάσπασης των εξιτονίων στη διεπιφάνεια. Το υπόστρωμα με τη μεγαλύτερη ηλεκτρονιοσυγγένεια και ενέργεια ιονισμού λειτουργεί σαν δέκτης ηλεκτρονίων ενώ αυτό με τη χαμηλότερη σαν δότης. Ο συντελεστής μετατροπής ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια αυξάνεται έτσι στο 1% υπό μονοχρωματική ακτινοβολία αλλά προβληματίζει το κατάλληλο πάχος κάθε υποστρώματος, διότι ένα ελάχιστο πάχος κατάλληλο για αξιόλογη απορρόφηση φωτονίων είναι τα 100nm, ενώ το βάθος διάχυσης ενός εξιτονίου μόλις τα 10nm. Έτσι μόνο ένα μικρό ποσοστό εξιτονίων προσεγγίζει τη διεπιφάνεια των υποστρωμάτων αυτών. Η μορφή ενός τέτοιου OSC δίνεται στο Σχήμα 42.2.

Bulk Heterojunction OSC (BHJ)

Στο βελτιωμένο αυτό τύπο OSC ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο υπάρχει ένα υπόστρωμα, το οποίο αποτελεί μίξη δύο πολυμερών με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διαφορά ηλεκτρονιοσυγγένειας και ενέργειας ιονισμού. Αποτελεί βελτίωση της bilayer μορφής, διότι το πάχος του layer είναι συγκρίσιμο με την απόσταση διάχυσης του εξιτονίου (10nm). Έτσι, τα εξιτόνια που προκύπτουν μπορούν ευκολότερα να πλησιάσουν την διεπαφή δότη-δέκτη και να διασπαστούν σε ηλεκτρόνια & οπές σε μεγαλύτερες ποσότητες. Κατόπιν, τα ηλεκτρόνια και οι οπές συλλέγονται από τον αντίστοιχο δέκτη (ο δότης ηλεκτρονίων λειτουργεί επίσης σαν δέκτης οπών και το αντίστοφο) και οδηγούνται στην κάθοδο και άνοδο αντίστοιχα. Στο σχήμα 42.3 δίνεται η υποτυπώδης δομή μιας BHJ χυψελίδας.

Graded Heterojunction OSC (GHJ)

Αποτελεί συνδυασμό των δύο προηγουμένων δομών, όπου ουσιαστικά αντί για μια επίπεδη διεπαφή ανάμεσα στα ενεργά οργανικά στρώματα, γίνεται διείσδυση του ενός τύπου πολυμερούς στον άλλο. Η διείσδυση όμως προϋποθέτει όσο το δυνατόν καλύτερα καθορισμένη θέση και συγκέντρωση του ενός πολυμερούς στον χώρο που θα άνηκε στον άλλο πολυμερές (αν υπήρχε μόνον bilayer δομή). Έτσι αυξάνεται η ροή ηλεκτρονίων και οπών διότι μειώνεται μεν η απόσταση που διανύει ένα εξιτόνιο προτού διασπαστεί και αυξάνεται η διεπιφάνεια δότη – δέκτη ηλεκτρονίων. Ο συντελεστής απόδοσης έχει φτάσει πειραματικά μέχρι και 4% [2].





Οι παραπάνω δομές μπορούν να συμπεριληφθούν σε μια ολοκληρωμένη διάταξη όπως φαίνεται στο Σχήμα 43. Η σειρά με την οποία τοποθετούνται τα υποστρώματα καθορίζει τις δύο βασικές μορφές των OPV: την κανονική (regular) και την ανεστραμμένη (inverted). Επιλέγοντας regular ή inverted δομή είναι δυνατή η επιλογή της πολικότητας της διάταξης. Επίσης, αποδεικνύεται πειραματικά πως η inverted δομή παρατείνει το χρόνο ζωής της διάταξης. Σε κάθε περίπτωση όμως επιβάλλεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διαφάνεια των υποστρωμάτων έως το ενεργό υπόστρωμα. Τέλος, το πάχος του τελικού υμενίου είναι της τάξης των δεκάδων μm.



Σχήμα 43: Κανονική και αντεστραμμένη διάταξη οργανικής φωτοβολταϊκής κυψελίδας

Πώς συνδέονται μεταξύ τους οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες

Τα παραπάνω σχήματα απειχονίζουν αφαιρετιχά μια χυψελίδα. Όμως το OPV συνήθως αποτελείται από πολλές OSCs συνδεδεμένες σε σειρά. Μια τέτοια συστοιχία, που μπορεί μετά να συνδεθεί εν παραλλήλω με τις υπόλοιπες αντίστοιχες, παρουσιάζεται σαν παράδειγμα στο Σχήμα 44: 3 inverted OSCs εν σειρά. Η ηλεχτριχή σύνδεση επιτυγχάνεται με το να συνδεθεί το ηλεχτρόδιο χαθόδου της μιας χυψελίδας με το ηλεχτρόδιο ανόδου της αμέσως επόμενης χ.ο.χ. Συνεπώς τα υποστρώματα δεν στοιβάζονται το ένα αχριβώς πάνω στο άλλο, αλλά με την παραχάτω μορφή. Τα υποστρώματα συνήθως προτιμάται να τοποθετούνται χλιμαχωτά ώστε να μεγαλώσει η απόσταση ανόδου - χαθόδου της ίδιας χυψελίδας και να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα βραχυχύχλωσής της.



Σχήμα 44: Τυπική ηλεκτρική σύνδεση κυψελίδων

Μετά τη δημιουργία του υμενίου (regular ή inverted διάταξης), απομένει να γίνει το λεγόμενο encapsulation (ενθυλάχωση). Είναι απαραίτητο για την προστασία της διάταξης από τη φθορά της επιφάνειάς της (λόγω οξείδωσης από το οξυγόνο του αέρα, από μόρια νερού ή λόγω άλλων διαβρωτιχών παραγόντων). Υπάρχουν διάφοροι τρόποι encapsulation.

3.4 Θερμοφωτοβολταϊκά Στοιχεία (TPV)

Μέσω της διαρχής αναζήτησης βελτίωσης των φωτοβολταϊχών συστημάτων, η θερμοβολταϊχή τεχνολογία μπήχε στο στόχαστρο της αχαδημαϊχής μελέτης. Ένα θερμοβολταϊχό στοιχείο αποτελεί ένα χαινοτόμο σύστημα μετατροπής της ηλιαχής αχτινοβολίας μέσω της χαύσης σε ηλεκτριχή ενέργεια. Η εναλλαγή αυτή πραγματοποιείται μέσω του συστήματος του Σχήματος 45. Τα βασιχά μέρη ενός θερμοφωτοβολταϊχού συστήματος είναι μια πηγή θερμότητας (P_{in}), ένας εχπομπός (*Emitter*), ένα φίλτρο (*Filter*) και μια διάταξη φωτοβολταϊχών χελιών (*PVCells*).



Σχήμα 45: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας TPV

Στο Σχήμα 45 επίσης παρουσιάζεται το σύστημα προθέρμανσης της διάταξης (HX - A), που χρησιμοποιεί τα προϊόντα της καύσης. Οι εναλλάκτες θερμότητας HX - PV και HX - CP είναι τα σημεία που πραγματοποιείται η παραγωγή θερμότητας του συστήματος και οι οποίοι ανακτούν της θερμότητα μέσα από την ψύξη των ηλιακών κελιών και τα αέρια παράγωγα της καύσης.

Μερικά από τα κυριότερα πλεονεκτήματα του θερμοβολταϊκού συστήματος είναι:

- ο υψηλός συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμων, καθώς γίνεται ανάκτηση του μεγαλύτερου μέρους των θερμικών απωλειών, καθιστώντας το σύστημα ικανό τόσο για χρήση παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, όσο και για παραγωγή θερμότητας
- χαμηλός βιομηχανικός θόρυβος, λόγω της απουσίας κινούμενων μερών
- εύχολη συντήρηση, όμοια με χοινούς λέβητες
- μεγάλη ευελιξία καυσίμων

Με βάση τα παραπάνω, οι πηγές θερμότητας για ένα TPV σύστημα μπορούν από μια ευρεία ομάδα καυσίμων, όπως ορυκτά καύσιμα (π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο), στερεά αστικά απόβλητα, πυρηνικά

καύσιμα. Ένα TPV σύστημα έχει πολύ μικρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο (π.χ. CO, NO_x), επειδή στις περισσότερες περιπτώσεις γίνεται χρήση συσκευών καύσης, όπως οι κοινοί λέβητες.

Η χύρια χρήση των θερμοφωτοβολταϊχών συστημάτων είναι είτε η παραγωγής ηλεχτριχής ενέργειας, είτε η παραγωγή θερμότητας. Όμως, με την περαιτέρω μελέτη της έχει βρει εφαρμογή στην αυτοχινητοβιομηχανία και σε τομείς της βιομηχανίας με αυξημένες ενεργειαχές ανάγχες. επίσης, τα συστήματα αυτά έχουν προταθεί για χρήση ως φορητές γεννήτριες, συστήματα συμπαραγωγής ενέργειας και ηλιαχές μονάδες ηλεχτριχής ενέργειας. Τέλος, περαιτέρω έρευνα πάνω στα TPV συστήματα πραγματοποιείται σε στρατιωτιχές και διαστημιχές εφαρμογές.

Οι πρώτες ερευνητικές μελέτες στα *TPV* πραγματοποιήθηκαν στην αρχή της δεκαετίας του 1960, όμως μόλις την τελευταία δεκαετία είχαμε σημαντική αξιοποίηση και συστηματική έρευνα σε αυτή τη τεχνολογία. Η απόδοση που προσφέρουν τα συστήματα *TPV* κυμαίνεται σε ένα εύρος 0.6% - 11% με την προοπτική αύξησης μέχρι 24% στο μέλλον.



Σχήμα 46: Ισορροπία ενέργειας TPV

3.5 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία με την χρήση νανοτεχνολογίας

Η σημερινή τεχνολογία των φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι πολύ δύσκολο να ανταγωνιστεί τα ορυκτά καύσιμα ή τις μεγάλες ηλεκτρικές παραγωγικές μονάδες. Η μικρή απόδοση που παρουσιάζουν καθώς και το υψηλό κόστος παραγωγής καθιστούν αδύνατη την εμπορική κυριαρχία τους, αλλά η χρήση της νανοτεχνολογίας θεωρείται πολλά υποσχόμενη για την εξέλιξη των φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη που στηρίζονται αυτή τη στιγμή τα φωτοβολταϊκά 3ης γενιάς, ώστε να συμπιέσουν σημαντικά το κόστος παραγωγής και να αυξήσουν την απόδοση τους. Άλλες θετικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ηλιακά κελιά αυτής της τεχνολογίας είναι τα καλύτερα μηχανικά χαρακτηριστικά τους καθώς και το χαμηλό βάρος. Οι νανοδομές χαρακτηρίζονται βάση των διαστάσεων που χρησιμοποιούν. Ειδικότερα, υπάρχουν τα νανοδομημένα διαχυτα υλικά (Nanostructured Bulk Materials) (3D), κβαντικά πηγάδια (Quantum Wells) (2D), ανθρακούχοι νανοσωλήνες και νανοσύρματα (Carbon Nanowires – Nanotubes) (1D) και κβαντικές κηλίδες (Quantum Dots) (0D).

Τα νανοδομημένα διάχυτα υλικά ήταν ανάμεσα στα πρώτα υλικά σε επίπεδο νανοκλίμακας που μελετήθηκαν, κυρίως λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων τους που βάση του νόμου Hall – Petch έχουν όριο αντοχής αντιστρόφως ανάλογο με το μέγεθός τους. Επίσης, τα υλικά αυτά δεν παρουσίαζαν τους περιορισμούς των περισσότερων γνωστών τεχνολογιών, κυρίως λόγω της ικανότητας του ελέγχου του ενεργειακού διακένου. Τα νανοδομημένα υλικά (Al, Ni κ.ά.) και τα κεραμικά (οξείδια, νιτρίδια, καρβίδια κ.ά.) που επιλέχθηκαν παράχθηκαν με διάφορες μεθόδους όπως χημική σύνθεση νανο – σκόνης ακολουθούμενη από πυροσυσσωμάτωση.

3.5.1 Carbon nanotubes (CNT)

Η δομή των ανθρακούχων νανοσωλήνων αποτελείται από πλέγματα διατεταγμένα σε εξαγωνικό σχήμα, παρουσιάζοντας παράλληλα εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Η διάταξη στο χώρο μπορεί να αναπαρασταθεί σαν πίνακας ν γραμμών και μ στηλών, οι οποίες καθορίζουν την ανάπτυξη του γραφενίου στον χώρο. Οι νανοσωλήνες διακρίνονται σε μεταλλικούς και ημιαγώγιμους και ανήκουν είτε στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (single walled), είτε στους νανοσωλήνες πολλών τοιχωμάτων (multi walled), οι οποίοι αποτελούνται από δομές έκκεντρων σωλήνων.



Σχήμα 47: Τυπική δομή Carbon nanotubes

Η επιλογή τους σαν αξιόπιστο φωτοευαίσθητο υλικό στηρίζεται στα πλεονεκτήματα που εμφανίζει σαν ένωση p - n. Συγκεκριμένα, οι νανοσωλήνες επικαλύπτονται από ειδικά ημιαγώγιμα υλικά, ώστε να δημιουργηθούν οι επαφές p και n. Η ένωση p - n που προκύπτει εμφανίζει μεγαλύτερη επιφάνεια, επομένως έχουμε περισσότερη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες.

Η εφαρμογή των νανοσωλήνων σήμερα περιορίζεται στη χρήση τους σαν διαφανή ηλεκτρόδια σε πολυμερικά ηλιακά κελιά βελτιώνοντας την απόδοση τους. Ακόμα, ερευνητικές ομάδες εργάζονται στην δημιουργία ηλιακών κελιών με νανοσωματίδια από CdSe και CdTe. Η απόδοση των κελιών

χυμαίνεται ανάμεσα στο 3 με 4%,η οποία αναμένεται να αυξηθεί λόγω της εντατικής έρευνας στον συγκεκριμένο τομέα.

3.5.2 Quantum Dots (QD)

Οι κβαντικές κηλίδες αποτελούν την βάση για τη δημιουργία ενός ειδικού ημιαγώγιμου συστήματος, το οποίο είναι συνδυασμός υλικών από ομάδες του περιοδικού πίνακα διατεταγμένες σε διάφορες μορφές σε κλίμακα νανομέτρων. Τα ηλιακά κελιά παρουσιάζουν ρυθμιζόμενο ενεργειακό διάκενο. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία με μεγάλο ενεργειακό διάκενο απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα φωτός δημιουργώντας μεγαλύτερη τάση εξόδου, ενώ στοιχεία με μικρό ενεργειακό διάκενο παράγουν περισσότερο ρεύμα και μικρότερη τάση εξόδου.

Κύριο χαρακτηριστικό των κβαντικών κηλίδων είναι η αποδοτικότητα που παρουσιάζουν στην απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας σε ένα μεγάλο εύρος των φασμάτων εκπομπής. Για αυτό το λόγο οι ερευνητές στοχεύουν στην αύξηση της αποδοτικότητας των παραγόμενων ηλιακών κελιών αυτού του τύπου. Η σχεδίαση της διάταξης στηρίζεται σε μια τρισδιάστατη μορφή, η οποία επιμηκύνει την ζωή των ζευγών οπών – ηλεκτρονίων, τα οποία συλλέγουν και μεταφέρουν τους θερμούς φορείς (hot carriers) για την παραγωγή υψηλότερης τάσης.



Σχήμα 48: Τυπιχή δομή Quantum Dots

Η τεχνολογία των κβαντικών κηλίδων έχει εφαρμοστεί σε αρκετά ημιαγώγιμα υλικά. Τα αποτελέσματα αφορούσαν κυρίως την χρήση του GaAs, το οποίο αν και παρουσίαζε καλύτερα αποτελέσματα στην έξοδο, ήταν ακριβότερο σε σύγκριση με ημιαγωγούς πυριτίου.

3.5.3 Hot carrier solar cell (HC)

Η τεχνική των θερμών φορέων είναι μια απαιτητική μέθοδος για την αύξηση της απόδοσης των ηλιακών κελιών. Αυτό οφείλεται στην χρήση επιλεκτικών επαφών ενέργειας, οι οποίες απορροφούν ενέργειες φωτονίων πριν το σημείο που μετατρέψουν την επιπλέον ενέργεια σε θερμότητα. Πιο συγκεκριμένα, οι θερμοί φορείς πρέπει να συλλεχθούν από τον απορροφητή, από ένα μικρό

ενεργειαχό εύρος μέσω επιλεγμένων επαφών. Οι αποδόσεις στοιχείων αυτής της τεχνολογίας είναι ~65%, μεγαλύτερη τόσο από τα στοιχεία πυριτίου, όσο χαι από τα στοιχεία που βασίζονται στην μέθοδο QD. Αυτό οφείλεται στη χρήση μη τοξιχών υλιχών, που μειώνουν τις απώλειες της ηλιαχής αχτινοβολίας χαι την αποδοτιχότερη λειτουργία σε μεγαλύτερη θερμοχρασία των φορέων.



Σχήμα 49: Τυπιχή δομή Hot carrier solar cell

4 Μέθοδοι εναπόθεσης και ανάπτυξη λεπτών υμενίων και εγχάραξης

4.1 Τεχνικές εναπόθεσης

Οι τεχνικές εναπόθεσης θεωρούνται ο κυριότερος παράγοντας για την ανάπτυξη συσκευών, όπως οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, οι οποίοι στηρίζονται σε μικροηλεκτρονικές συσκευές που παράχθηκαν με την μέθοδο εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Λόγω της ζήτησης υμενίων αυξημένης ποιότητας, υπήρξε μεγάλη πρόοδος και βελτίωση στις διαδικασίες και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται κατά την παραγωγική διαδικασία. Ένας επιπλέον παράγοντας για την μαζική χρήση αυτής της τεχνολογίας ήταν η περαιτέρω κατανόηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υμενίων, των επιφανειών και της μικροδομής τους.

Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν τις επιφανειακές κατεργασίες, στις οποίες το υλικό διαφορετικής σύστασης από το αντικείμενο επικάλυψης (υπόστρωμα/substrate) εναποτίθεται σχηματίζοντας επιπρόσθετο στρώμα, το οποίο καλείται επίστρωμα (coating). Οι διαδικασίες εναπόθεσης γίνονται σε αντιδραστήρες, στους οποίους υπάρχουν το υπόστρωμα και το υλικό επικάλυψης εισέρχεται με την μορφή ατμών, υδατικών διαλυμάτων ή τήγματος. Οι τεχνικές διακρίνονται με βάση το επιθυμητό πάχος του τελικού τεμαχίου. Για επιστρώματα λεπτού πάχους οι τεχνικές στερεάς κατάστασης (>200 μm). Τέλος, για ενδιάμεσα πάχη χρησιμοποιούνται οι τεχνικές υδατικών διαλυμάτων (20 – 80 μm).



Σχήμα 50: Κύριες μέθοδοι εναπόθεσης

Η κατηγοριοποίηση είναι η εξής:

- Χημική Εναπόθεση
- Φυσική Εναπόθεση

Γενικότερα, οι τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων στηρίζονται σε καθαρά φυσικές ή χημικές διεργασίες. Σπανιότερα, εμφανίζονται τεχνικές που χρησιμοποιούν συνδυασμό διεργασιών (glow discharge – reactive sputtering) και κατατάσσονται ως φυσικοχημικές διεργασίες.

Η φυσική εναπόθεση καλύπτει όλες τις τεχνικές εναπόθεσης που στηρίζονται στην ατμοποίηση, μεταφορά και εναπόθεσή του σε κατάλληλο υπόστρωμα με φυσικό τρόπο. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται ως Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition ή PVD). Αντιθέτως, όταν για την ατμοποίηση του υλικού εναπόθεσης πρέπει να λάβουν χώρα χημικές διεργασίες, τότε η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition ή CVD).

Ανάμεσα στους παράγοντες που διαχρίνουν την μέθοδο PVD από την CVD είναι:

- Η απουσία χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση του αρχικού υλικού και στην επιφάνεια του υποστρώματος
- Οι φυσικοί μηχανισμοί, με τους οποίους το υλικό μεταπηδά στην αέρια φάση
- Η μιχρότερη πίεση που υπάρχει στο σύστημα, η οποία ευνοεί την μεταφορά των αερίων

4.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)

Η μέθοδος CVD αποτελεί μια πολύ διαδεδομένη διαδικασία παραγωγής ημιαγωγών και λεπτών υμενίων. Η πλειοψηφία των εφαρμογών αυτής της τεχνικής είναι η δημιουργία επιστρωμάτων σε κατάλληλες επιφάνειες, αλλά και η παραγωγή συμπαγών υλικών υψηλής καθαρότητας, καθώς και σύνθετων υλικών. Στο Σχήμα 8 φαίνεται ότι η πλειονότητα των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τις τεχνικές CVD, είτε ως συνδυασμός στοιχείων, είτε μόνα τους.

Κατά την χημική εναπόθεση ατμών, οι ατμοί των επιθυμητών υλικών παράγονται μέσω χημικών αντιδράσεων και μεταφέρονται διαμέσου του θαλάμου στο υπόστρωμα, όπου και προκαλείται συμπύκνωση τους.



Σχήμα 51: Βασικές Διεργασίες κατά τη χημική εναπόθεση από ατμό

Οι τεχνικές CVD παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών. Το κυριότερο χαρακτηριστικό είναι η ομοιομορφία που παρουσιάζει το πάχος του υμενίου κατά μήκους του, για αυτό το λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή πολύπλοκων σχημάτων υμενίων. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι η μεγάλη καθαρότητα που παρουσιάζουν τα παραγόμενα υμένια, μέσω της απομάκρυνσης των ακαθαρσιών με κατάλληλη τεχνικές απόσταξης. Τέλος, οι τεχνικές CVD παρουσιάζουν μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης και δεν χρειάζονται απόλυτο κενό για να πραγματοποιηθούν.

Από την άλλη πλευρά, οι μέθοδοι αυτές εμφανίζουν αρνητικά σημεία, που σχετίζονται κυρίως με τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτές και τις ιδιότητές τους. Αρχικά, οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται για χημική αντίδραση ονομάζονται πρόδρομα υλικά (precursors). Αυτά τα υλικά μπορεί να είναι πολύ τοξικά, εκρηκτικά ή διαβρωτικά. Επίσης, μεγάλο βαθμό επικινδυνότητας μπορούν να παρουσιάζουν και τα παραπροϊόντα των αντιδράσεων. Σημαντικός ανασταλτικός παράγοντας είναι το κόστος αρκετών πρόδρομων υλικών.

Οι τεχνικές CVD εμφανίζουν διάφορες παραλλαγές που χρησιμοποιούνται ευρέως. Ο γενικός διαχωρισμός στηρίζεται στην αρχική χημική αντίδραση που ξεκινάει την διεργασία, καθώς και στις συνθήκες του περιβάλλοντος της διεργασίας. Μερικές από αυτές είναι:

- Κατάταξη με βάση την πίεση λειτουργίας
 - CVD ατμοσφαιριχής πίεσης (Atmospheric pressure CVD ή APCVD)
 - CVD χαμηλής πίεσης (Low pressure CVD ή LPCVD)
 - CVD υπερυψηλού κενού (Ultrahigh vacuum CVD ή UHVCVD)
- Κατάταξη με βάση τα φυσικά χαρακτηριστικά του ατμού
 - CVD με υποβοηθούμενο αερόλυμα (Aerosol assisted CVD ή AACVD)
 - CVD με απευθείας έγχυσης υγρού (Direct liquid injection CVD ή DLICVD)
- Μέθοδοι πλάσματος
 - -CVD με χρήση πλάσματος μικροκυμάτων (*Microwave plasma-assisted CVD* ή MPCVD)
 - CVD με χρήση ενισχυμένου πλάσματος (Plasma Enhanced CVD ή PECVD)
 - CVD με χρήση απομαχρυσμένου ενισχυμένου πλάσματος (Remote plasma-enhanced CVD ή RPECVD)
- CVD ατομιχού στρώματος (Atomic layer CVD ή ALCVD)
- CVD απόθεσης χημικού ατμού καύσης (Combustion Chemical Vapor Deposition ή CCVD)
- CVD θερμού χαλωδίου (Hot filament CVD ή HFCVD)
- Εναπόθεση υβριδικού φυσικο-χημικού ατμού (Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition ή HPCVD)
- Εναπόθεση χημικών μεταλλοργανικών ατμών (Metalorganic chemical vapor deposition ή MOCVD
- Ταχείας θέρμανσης CVD (Rapid thermal CVD ή RTCVD)
- Επιταξία ατμών (Vapor phase epitaxy ή VPE)

4.3 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD)

Κατά την μέθοδο της PVD παράγονται συμπυχνωμένοι ατμοί με φυσικούς τρόπους, οι οποίοι με κατάλληλες τεχνικές εναποθέτονται σε κατάλληλο υπόστρωμα για τον σχηματισμό λεπτών υμενίων. Οι ατμοί μπορούν να δημιουργηθούν είτε με θέρμανση του υλικού μέσω σύρματος πυρακτώσεως, είτε με δέσμη ηλεκτρονίων, είτε ακόμα με τη μέθοδο του sputtering.

Η διαδικασία παραγωγής PVD περιλαμβάνει τα εξής κύρια στάδια:

- Το στερεό υλικό που θέλουμε να εναποτεθεί, ατμοποιείται με φυσικό τρόπο
- Το υλικό στην αέρια φάση μεταφέρεται από την πηγή στο υπόστρωμα, μέσα από μια περιοχή χαμηλής (ή μηδενικής) πίεσης
- Το υλικό με την μορφή ατμών εναποτίθεται στο υπόστρωμα με τη διαδικασία της συμπύκνωσης και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο

Οι τεχνικές PVD διακρίνονται με βάση το περιβάλλον που λαμβάνουν χώρα. Ειδικότερα, διακρίνονται σε τεχνικές που πραγματοποιούνται υπό κενό και σε τεχνικές με περιβάλλον πλάσματος.

4.3.1 Εξάχνωση υπό Κενό (Vacuum Evaporation)

Οι τεχνικές της εξάτμισης ή της εξάχνωσης είναι ευρέως διαδεδομένες για την παραγωγή λεπτών υμενίων. Κύριο χαρακτηριστικό της διεργασίας είναι η ανάπτυξη μεγάλων θερμοκρασιών στον θάλαμο εναπόθεσης που βρίσκεται υπό κενό.



Σχήμα 52: Σχηματική αναπαράσταση θερμικής εναπόθεσης υπό κενό(Αριστερά:Με θέρμασνη μέσω αντίστασης. Δεξιά: Με δέσμη ηλεκτρονίων)

Η εναπόθεση πραγματοποιείται σε τρία στάδια:

- Αρχικά, δημιουργείται κενό στον θάλαμο εναπόθεσης (πιέσεις μικρότερες των 10⁻³ Pa).
- Με τη βοήθεια ωμικών αντιστάσεων ή με δέσμη ηλεκτρονίων, το επιθυμητό υλικό εξαχνώνεται.
- Οι ατμοί του υλικού κινούνται στον θάλαμο εναπόθεσης προς το υπόστρωμα, όπου και συμπυκνώνονται στην επιφάνειά του, μεταφέροντας σε αυτό την ενέργεια τους και αυξάνοντας παράλληλα την θερμοκρασία του (~500°C).

Τα στοιχειώδη σωματίδια του υλικού έχουν κινητική ενέργεια ίση με την θερμοκρασία του θαλάμου και όταν κινούνται στο κενό δεν συγκρούονται, αλλά έχουν ευθύγραμμες τροχιές. Η κίνηση τους στο υπόστρωμα γίνεται με τυχαίο τρόπο, ενώ η στερεοποίηση ευνοείται, όπου υπάρχουν κρυσταλλικές ατέλειες ή ακαθαρσίες, δηλαδή σημεία έναρξης πυρηνοποίησης. Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η απλή και οικονομική διάταξη, καθώς και οι υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης που την χαρακτηρίζουν. Αντιθέτως, κύριο μειονέκτημα είναι ο ελλιπής έλεγχος στοιχειομετρίας.

4.3.2 Ιοντοβολή (Sputtering)

Η τεχνική της ιοντοβολής (Sputtering) είναι σήμερα η πιο διαδεδομένη εμπορική μη θερμική τεχνική εναπόθεσης. Κύρια εφαρμογή έχει στην δημιουργία ημιαγώγιμων στρωμάτων σχετικά μεγάλου πάχους και υλικών που είναι δύσκολο να παραχθούν με τις χημικές μεθόδους (CVD). Σε αντίθεση με την εξάχνωση υπό κενό, η τεχνική αυτή λαμβάνει χώρα σε θάλαμο εν ψυχρώ με παρουσία ακτινοβολούντος πλάσματος.

Το φαινόμενο Sputtering είναι ο βομβαρδισμός μιας επιφάνειας στερεού με επιταχυνόμενα ιόντα, τα οποία προχαλούν οπισθοσχέδαση στα άτομα της επιφάνειας του στερεού λόγω των χρούσεων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 53, το υλικό τοποθετείται στο θάλαμο με την μορφή δίσκου σε στερεή κατάσταση και συνδέεται με ψυχόμενο ηλεχτρόδιο που αποτελεί και την κάθοδο. Το υπόστρωμα βρίσκεται απέναντι από την κάθοδο και αποτελεί την άνοδο. Στο θάλαμο εισέρχεται αδρανές αέριο, συνήθως αργό, και στην κάθοδο εφαρμόζεται αρνητική τάση.



Σχήμα 53: Αρχή λειτουργίας ιοντοβολής

Με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης (της τάξεως kV) στην κάθοδο, το αδρανές αέριο ιονίζεται και σχηματίζεται το ηλεκτρικό αγώγιμο νέφος (πλάσμα). Εν συνεχεία, τα θετικά ιόντα του πλάσματος έλκονται από την κάθοδο και βομβαρδίζουν το υλικό, προκαλώντας την διάσπαση στοιχειωδών σωματίδίων. Τα σωματίδια είτε αυτούσια, είτε σε μορφή ένωσης με το αέριο του πλάσματος κινούνται προς την άνοδο, όπου και δημιουργούν το επίστρωμα. Παράγοντες που επηρεάζουν την μικροδομή του επιστρώματος είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος και η πίεση του αδρανούς αερίου.

Ανάλογα με τις συνθήκες της ενεργειακής ανταλλαγής, παρουσιάζονται διαφορετικοί τύποι συστημάτων εναπόθεσης με την τεχνική *sputtering*. Οι κυριότεροι είναι:

- DC Sputtering
- RF Sputtering
- Magneton Sputtering

Τα συστήματα sputtering διαχρίνονται σε DC και RF. Τα πρώτα χρησιμοποιούνται όταν το υλικό

εναπόθεσης είναι αγώγιμο και γίνεται χρήση συνεχούς ρεύματος. Για την παραγωγή υμενίων από μονωτικά υλικά επιλέγεται η τεχνική *RF Sputtering*, λόγω των υψηλών τάσεων που απαιτούνται κατά την *DC Sputtering*. Η αρχή λειτουργίας στηρίζεται στην εφαρμογή μικρής εναλλασσόμενης τάσης στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (~13.5*MHz*).

Τέλος, η μέθοδος Magnetron Sputtering είναι παραλλαγή της DC Sputtering και βρίσκει εφαρμογή, σε σημεία χαμηλής απόδοσης της δεύτερης. Ειδικότερα, με τη χρήση μαγνητικού πεδίου επιτυγχάνουμε τον ιοντισμό των ατόμων του αερίου του πλάσματος σε μια συγκεκριμένη περιοχή, κάτι που επιφέρει και αύξηση της ομοιομορφίας του τελικού υμενίου. Η βελτιωμένη αυτή τεχνική παρουσιάζει μεγαλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης έναντι της αρχικής, καθώς και μικρότερη τάση λειτουργίας και μικρότερη πίεση στο αδρανές αέριο, το οποίο βοηθάει στην επιμήκυνση της ζωής του συστήματος αντλιών κενού.



Σχήμα 54: Απλοποιημένα διαγράμματα DC και RF magnetron sputtering. Η κυκλωματική διαφορά των δύο συσκευών βρίσκεται στο κύκλωμα προσαρμογής της RF μονάδας

4.3.3 Ιοντική Επιμετάλλωση (Ion Plating)

Η ιοντική επιμετάλλωση είναι η διαδικασία κατά την οποία γίνεται επίστρωση σε κλίμακα ατόμων υπό κενό. Η επιφάνεια του υποστρώματος πολώνεται αρνητικά σε τάση έως 5kV και υπόκεινται σε βομβαρδισμό από ιόντα ευγενούς αερίου για αρκετό χρόνο, ώστε να καθαρισθεί η επιφάνεια του. Στη συνέχεια ξεκινάει η διαδικασία εναπόθεσης από την πηγή εξάχνωσης, χωρίς να διακοπεί η προηγούμενη διαδικασία της οποίας ο ρυθμός "sputtering" πρέπει προφανώς να είναι μικρότερος από αυτόν της αποδόμησης λόγω του βομβαρδισμού από τα ιόντα αερίου.



Σχήμα 55: Τυπική διάταξη ιοντικής επιμετάλλωσης

Ο βομβαρδισμός επηρεάζει την πυρηνοποίηση, την ανάπτυξη, καθώς και τις ιδιότητες του επιστρώματος. Μόλις σχηματισθεί η διεπιφάνεια μεταξύ του υμενίου και του υποστρώματος ο βομβαρδισμός μπορεί να διακοπεί ή και να συνεχισθεί. Σαν αποτέλεσμα έχουμε καλύτερη πρόσφυση του υμενίου στο υπόστρωμα και μεγαλύτερη ενέργεια των ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη κάλυψη βήματος πέρα από την "γραμμή οπτικής επαφής" (line-of-sight).

Σημαντική ιδιότητα των υμενίων που παράγονται με τη συγκεκριμένη τεχνική και παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές είναι η καλή σύμφυση τους με το υπόστρωμα εξαιτίας του συνεχούς βομβαρδισμού από ιόντα που απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ιοντική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων αυτών όπως του τιτανίου, αργιλίου, χαλκού, χρυσού και παλλαδίου. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παραγωγή θαλάμων ακτίνων Q (X - Ray tubes), παρεμβυσμάτων από αργίλιο για θαλάμους κενού, διακοσμητικών ειδών, εξαρτημάτων για αεροδιαστημικές εφαρμογές κ.α.

4.3.4 Παλμική Εναπόθεσης με χρήση Laser(Pulsed Laser Deposition ή PLD)

Παλμική Εναπόθεση με χρήση Laser (Pulsed Laser Deposition ή PLD) είναι μια τεχνική δημιουργίας παραγωγής λεπτών υμενίων, κατά την οποία χρησιμοποιείται υψηλής ισχύος παλμικό laser, εστιασμένο στο υλικό στόχο που θέλουμε να διασπαστεί, σε συνθήκες κενού. Η τεχνική PLD ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1965 για την παραγωγή ημιαγωγών και διηλεκτρικών λεπτών υμενίων από τους Smith και Turner και μέσω της περαιτέρω μελέτης του Dijkkamp και της ομάδας του καθιερώθηκε το 1987 για την παραγωγή υπεραγωγών.

Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας της *PLD*, σε αντίθεση με την απλότητα της διάταξης, στηρίζεται σε πολύπλοκα φυσικά φαινόμενα. Ως τέτοια θεωρούνται, οι φυσικές διεργασίες της αλληλεπίδρασης του στόχου με το *laser*, ο σχηματισμός του πλάσματος λόγω της αποικοδόμησης του στόχου, η μεταφορά του υλικού διαμέσου του πλάσματος και η εναπόθεση του στο υπόστρωμα, καθώς και η διαδικασία σχηματισμού του λεπτού υμενίου. Η τεχνική χωρίζεται σε 4 βασικά στάδια:

- 1. Αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας του laser με το υλικό στόχο
- 2. Δυναμική αποικοδόμηση του υλικού
- 3. Συμπεριφορά πλάσματος
- 4. Σχηματισμός λεπτού υμενίου

Μια τυπική διάταξη PLD φαίνεται στο Σχήμα 56. Σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (UHV) τοποθετούνται υλικά – στόχοι σε στοιχειώδη ή κραματούχα μορφή. Σε γωνία 45° ως προς τον στόχο τοποθετείται το εστιασμένο παλμικό laser. Το υπόστρωμα βρίσκεται σε μικρή απόσταση από τον δίσκο του στόχου και με την βοήθεια το πλάσματος που δημιουργείται, τα σωματίδια μεταφέρονται και γίνεται η εναπόθεση τους σε αυτό. Συνήθως, το υπόστρωμα βρίσκεται παράλληλα της επιφάνειας του στόχου και σε απόσταση 2 έως 10 cm. Το υπόστρωμα μέσω κατάλληλης διάταξης θερμαίνεται ομοιόμορφα. Παραλλαγές της μεθόδου αυτής, εμφανίζουν περιστροφικές διατάξεις, τόσο στον στόχο, για ομοιόμορφη αποικοδόμηση, όσο και στο υπόστρωμα για ομοιόμορφη εναπόθεση.



Σχήμα 56: Τυπική διάταξη PLD

Αλληλεπίδραση Laser – Στόχου

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο βομβαρδισμός ενός υλικού με ιόντα προκαλεί διάσπαση του υλικού σε ατομικά σωματίδια. Ομοίως, και στην τεχνική PLD εμφανίζεται η ίδια διάσπαση με πηγή ενέργειας το παλμικό laser και ειδικότερα τα φωτόνια που εκπέμπει (pulsed photons). Η βασικότερες διαφορές είναι η υψηλότερη ροή ενέργειας και οι συχνότητα των παλμών. Οι μηχανισμοί κατά την μεταφορά της ενέργειας είναι οι κύριοι (primary) και οι δευτερεύοντες

(secondary). Οι κύριοι μηχανισμοί διάσπασης διακρίνονται σε:

- 1. Θερμικός (Thermal Sputtering)
- 2. Ηλεκτρονικός (Electronic Sputtering)
- 3. Αποφλοιωτικός (Exfoliation Sputtering)
- 4. Υδροδυναμικός (Hydrodynamic Sputtering)
- 5. Λόγω συγχρούσεων (Collisional Sputtering)

Θερμικός θρυμματισμός

Στην πραγματικότητα συμβαίνει εξάχνωση του υλικού του στόχου ως αποτέλεσμα της τοπικής θέρμανσης που προκαλεί η δέσμη του laser. Ο θερμικός θρυμματισμός του στόχου συχνά προϋποθέτει, η θερμοκρασία του να είναι πάνω από το σημείο ζέσεως και να διατηρείται εκεί μέχρις ότου να είναι εφικτή η αποδόμηση του.

Ηλεκτρονικός θρυμματισμός

Ο ηλεκτρονικός θρυμματισμός περιλαμβάνει διάφορες διαδικασίες, οι περισσότερες εκ των οποίων αφορούν κάποιο είδος διέγερσης ή ιονισμού. Τα φωτόνια της δέσμης του laser δημιουργούν ένα αρκετά ισχυρό ηλεκτρικό φορτίο με αποτέλεσμα ορισμένα από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται εντός του βάθους της οπτικής απορρόφησης του υλικού να απομακρύνονται από τα άτομα τους μέσω μη γραμμικών διαδικασιών και πιο συγκεκριμένα μέσω Πολυφωτονιακού Ιονισμού (Multiphoton Ionization ή MPI).

Είναι γνωστό ότι το πλάσμα αποδόμησης προέρχεται από αυτά τα αρχικά ελεύθερα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται στα 10 πρώτα picoseconds για ns – παλμούς laser. Δεδομένου ότι κάθε παλμός laser περιέχει μόνο 1014 UV – φωτόνια, μπορεί να οδηγηθεί εσφαλμένα, κανείς στο συμπέρασμα ότι ο Πολυφωτονιακός Ιονισμός (MPI) είναι ιδιαίτερα ανεπαρκής. Εντούτοις, ενισχύεται από την ύπαρξη μικροσκοπικών ρωγμών, κόνδυλων και κενών στην επιφάνεια του στόχου, τα οποία αυξάνουν το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο με ένα συντελεστή κοντά στο n^4 , όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης στο αντίστοιχο μήχος χύματος του laser.

Τα ηλεκτρόνια ταλαντεύονται υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που δημιουργείται από τη φωτεινή δέσμη του laser και συγκρούονται με τα γειτονικά άτομα ή ιόντα. Με αυτόν τον τρόπο μεταφέρουν μέρος από την ενέργειά τους στο κρυσταλλικό πλέγμα της επιφάνειας του στόχου. Στη συνέχεια η ενέργεια αυτή μέσω των δονήσεων του πλέγματος μετατρέπεται σε θερμότητα. Εξαιτίας της αυξανομένης έντασης του laser, η θερμοκρασία στην επιφάνεια του στόχου αυξάνεται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός υπέρθερμου λεπτού στρώματος αερίου στην επιφάνεια του υλικού (στρώμα Knudsen) μέσα στο οποίο πραγματοποιούνται κρούσεις μεταξύ των ατόμων του στόχου.

Η θερμότητα, που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του υλικού προκαλεί διαδοχικά συνθήκες θέρμανσης, τήξης και εκρηκτικής αποδόμησης. Ο ρυθμός θέρμανσης του στόχου από την ακτίνα του laser θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικός για την διατήρηση της σύστασης του στόχου στο αποδομηθέν μέρος του στόχου και για την παραγωγή στοιχειομετρικών υμενίων. Εξάλλου είναι γνωστό ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία laser χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή πυκνότητα ροής, πολύ μικρή διάρκεια παλμών και ρυθμούς θέρμανσης που φθάνουν μέχρι και τα 10¹⁰K/s. Το γεγονός αυτό συντελεί στην εξάχνωση όλων των στοιχείων του στόχου και την εναπόθεσή τους στο υπόστρωμα με την ίδια στοιχειομετρία με αυτή που επικρατεί στο στόχο. Οι παλμοί του laser απορροφούνται από το στόχο σε βάθος ίσο με 1/a όπου a είναι ο συντελεστής απορρόφησης στο δεδομένο μήχος χύματος της αχτινοβολίας του laser που προσπίπτει στο στόχο. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται laser με βραχύτερους παλμούς, η θερμική διάχυση είναι μικρότερη κατά τη διάρκεια της δράσης του παλμού ($l_{\rm T} = 2\sqrt{D\tau}$, όπου D είναι ο συντελεστής θερμικής διάχυσης και τ είναι η διάρκεια του παλμού) με μήκος που είναι μικρότερο ή ίσο του βάθους του φωτοαποδομημένου υλικού ανά παλμό. Το αποτέλεσμα είναι:

- 1. Η ενέργεια να συσσωρεύεται με μεγάλο ρυθμό και
- 2. Η αλληλεπίδραση με το πλάσμα, του οποίου ο χρόνος σχηματισμού είναι τυπικά της τάξης κάποιων nanosec μsec, να είναι μικρή

Αποφλοιωτικός θρυμματισμός

Ο αποφλοιωτικός θρυμματισμός του στόχου προχαλείται από τα επαναλαμβανόμενα θερμικά σοκ, όταν οι παλμοί του laser θερμαίνουν το στόχο αλλά η θερμοχρασία της επιφάνειάς του δεν πλησιάζει το σημείο τήξης. Δεδομένου ότι οι θερμικές πιέσεις δεν μπορούν να μετριαστούν με την τήξη, ο θερμικός κύκλος οδηγεί τελικά στο ράγισμα του στόχου και στην εκτίναξη λεπτών φολίδων από το υλικό του στόχου. Οι στόχοι που αποτελούνται από υλικά τα οποία έχουν υψηλό συντελεστή θερμικής επέκτασης, υψηλό μέτρο Young ή/και υψηλό σημείο τήξης είναι συνήθως ευαίσθητοι στον αποφλοιωτικό θρυμματισμό. Μερικά παραδείγματα αυτών των υλικών είναι τα πυρίμαχα μέταλλα, όπως το βολφράμιο και τα οξείδια όπως το Al₂O₃.

Υδροδυναμικός θρυμματισμός

Οι διαδικασίες που οδηγούν στην τήξη της επιφάνειας του στόχου και κατά συνέπεια στην εκτίναξη λειωμένων σταγονίδιων καλούνται υδροδυναμικός θρυμματισμός. Αυτός ο μηχανισμός είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των διαδικασιών, που χρησιμοποιούν φωτόνια για το βομβαρδισμό του στόχου. Ο υδροδυναμικός θρυμματισμός δεν λαμβάνει χώρα στην περίπτωση που ως προσπίπτουσα δέσμη για τον βομβαρδισμό του στόχου χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων.

Θρυμματισμός λόγω συγκρούσεων

Ο θρυμματισμός λόγω συγκρούσεων σχετίζεται άμεσα με τη μεταφορά ορμής: τα σωματίδια που χτυπούν τον στόχο χάνουν μέρος της ορμής τους και συντελούν στην αποδόμηση σωματιδίων από το υλικό του στόχου. Η ορμή των φωτονίων είναι σχετικά μικρή συγκριτικά με την ορμή σωματιδίων που έχουν κάποια μάζα, όπως είναι τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα της ίδιας ενέργειας. Για αυτό το λόγο η επίδραση του θρυμματισμού λόγω συγκρούσεων στην *PLD* θεωρείται αμελητέα. Παρόλα αυτά είναι δυνατή η εμφάνιση έμμεσου θρυμματισμού λόγω συγκρούσεων δηλαδή μέρος των εκπεμπόμενων ιόντων δύναται να επιστρέψει στον στόχο και να προκαλέσει την εκπομπή νέων σωματιδίων.

Αλληλεπίδραση Laser – Πλάσματος

Σαν αποτέλεσμα της αποδόμησης που προκαλείται στο υλικό – στόχο, δημιουργούνται μικρά κομμάτια υλικού, τα οποία λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας ατμοποιούνται και ιονίζονται. Ακόμη, το νέφος των σωματιδίων απορροφά ενέργεια από την δέσμη *laser* και γίνεται ακόμα περισσότερο ιονισμένο. Τελικά, δημιουργείται ένα πλήρως ιονισμένο νέφος πλάσματος πολύ κοντά στον στόχο (~50 μ m). Το νέφος του πλάσματος επεκτείνεται σε κάθετη διεύθυνση από τον στόχο και ονομάζεται λοφίο αποδόμησης (ablation plume).
Σχηματισμός Λεπτού Υμενίου

Ο σχηματισμός του τελικού υμενίου θα μπορούσε να οριστεί σαν την απορρόφηση των σωματιδίων του υλικού στόχου, που έχουν αποδοθεί στον θάλαμο, από το υπόστρωμα και την πυρηνοποίηση τους. Η τελική μορφολογία της δομή του υμενίου εξαρτάται από τον τρόπο πυρηνοποίησης των παραπάνω σωματιδίων. Στη συνέχεια θα αναλυθούν τρεις βασικοί τύποι ανάπτυξης υμενίων. Αυτοί είναι:

- Η μέθοδος Volmer Weber ή τρισδιάστατη ανάπτυξη σε νησίδες
- Η μέθοδος Frank Van der Merwe ή δυσδιάστατη μονοστρωματική ανάπτυξη
- Η μέθοδος Stranski Krastinov



Σχήμα 57: Τομές υμενίων για τις τρεις βασικές μεθόδους εναπόθεσης

Mέθοδος Volmer – Weber

Το Σχήμα 57 παρουσιάζει το πλήθος των διαφορετικών διαδικασιών που μπορούν να συμβούν όταν ένα άτομο φτάσει στο υπόστρωμα εναπόθεσης. Ο ρυθμός άφιξης των σωματιδίων εξαρτάται από τις συνθήκες της εναπόθεσης και τα σωματίδια εναποτίθενται είτε σε «γυμνές» περιοχές του υποστρώματος, είτε σε δημιουργημένα συσσωματώματα (clusters) σωματιδίων. Εν συνεχεία αυτά τα σωματίδια μπορεί να ενωθούν με κάποιο συσσωμάτωμα, να επιστρέψουν στον θάλαμο σαν ατμός κ.ά.

Ένας σημαντικός παράγοντας της ανάπτυξης Volmer – Weber είναι ο ρυθμός πυρηνοποίησης. Στόχος της μεθόδου είναι η αύξηση αυτού του ρυθμού, που μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης ή την μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος.

Méθοδος Frank - Van der Merwe

Σύμφωνα με την μέθοδο Frank – Van der Merwe, η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη νησίδων γίνεται μονοστρωματικά και η ανάπτυξη του επόμενου επιπέδου γίνεται όταν ολοκληρωθεί ένα επίπεδο. Η χαμηλή ενέργεια του υμενίου σε συνδυασμό με την υψηλή ενέργεια του υποστρώματος ευνοεί την συγκεκριμένη ανάπτυξη.

Mέθοδος Stranski - Krastinov

Το χαρακτηριστικό της μεθόδου Stranski – Krastinov είναι ο συνδυασμός των δυο προηγούμενων μορφών ανάπτυξη. Συγκεκριμένα, στα πρώτα επίπεδα παρατηρείται μονοστρωματική ανάπτυξη, η οποία αλλάζει σε ανάπτυξη νησίδων. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στην αύξηση της τάσης που εμφανίζεται στο κρυσταλλικό πλέγμα των μονοστρωματικών επιπέδων.

Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα

Η μέθοδος PLD είναι μια απλή διαδικασία, κατά την διάρκεια της οποία ελάχιστοι παράμετροι, όπως πυκνότητα της ενέργειας του laser, ο ρυθμός επανάληψης ή η διάρκεια των παλμών, χρειάζεται να ελέγχονται. Οι στόχοι – υλικά που χρησιμοποιούνται είναι μικροί σε μέγεθος σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές sputtering. Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά της τεχνικής είναι η διατήρηση της στοιχειομετρίας στο παραγόμενο λεπτό υμένιο. Η διατήρηση οφείλεται στον υψηλά μεγάλο ρυθμό μεταφοράς θερμοκρασίας ($10^8 K/s$) στην επιφάνεια του στόχου, λόγω της ακτινοβολίας του παλμικού laser.

Επιπλέον, η ύπαρξη της πηγής ενέργειας (laser) εξωτερικά του θαλάμου, καθώς είναι δυνατή η ανάπτυξη διαφορετικών υλικών με την ίδια πειραματική διάταξη και είναι διαθέσιμη προς επιλογή μια μεγάλη περιοχή μηκών κύματος. Τέλος, το πλάσμα διακρίνεται από υψηλή ενέργεια, που έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη.

Σε αντιδιαστολή, οι τεχνικές PLD έχουν αρκετά μειονεκτήματα στην εφαρμογή τους. Το κυριότερο είναι η δημιουργία, λόγω αποδόμησης, σωματιδίων αρκετών μm. Οι διασπάσεις αυτές οφείλονται στον αποφλοιοτικό και υδροδυναμικό θρυμματισμό του στόχου. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να προκαλέσουν ατέλειες στην δομή του τελικού υμενίου, που θα έχουν αντίκτυπο στην ηλεκτρικές ιδιότητές του. Ειδικότερα, θα αυξηθεί η αντίσταση του υμενίου και θα ελαττωθεί η κινητικότητα των φορέων.

Αχόμα, η μέθοδος PLD δεν έχει καταφέρει να παράξει υμένια με ομοιόμορφο πάχος, λόγω της ανομοιογενούς κατανομής του υλικού εντός του πλάσματος. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά της διαδικασίας περιορίζουν την χρησιμότητα της μεθόδου στην μαζική παραγωγή ομοιόμορφων λεπτών υμενίων. Για την επίλυση των προβλημάτων έχουν γίνει προτάσεις για μελλοντική έρευνα, όπως η περιστροφή τόσο του στόχου, όσο και του υποστρώματος για την βελτίωση της ομοιογένειας και η παρουσία πλέγματος για τον περιορισμό των μεγάλων σωματιδίων.

4.4 Scribbing

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων είναι η αξιοπιστία και η παραγωγικότητα, λόγω της σύνδεσης των κελιών. Κατά την μετάβαση από κελί σε πλαίσιο, οι συνδέσεις παρουσιάζουν μικρές αντιστάσεις και ελάχιστη αχρησιμοποίητη περιοχή. Η πρώτη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η κοπή με μηχανικά μέσα, μέθοδος που προκαλούσε αξιοσημείωτες φθορές γύρω από το αυλάκι. Η κοπή με χρήση *laser* παρουσιάζει κοπές πολύ καλής ποιότητας στα περισσότερα υλικά, συμπεριλαμβανομένων και των λεπτών υμενίων και θεωρείται ανώτερη.

Τα συστήματα κοπής με *laser* έχουν την ικανότητα δημιουργίας πολύ στενών αυλακώσεων με επιλεκτικό, ακριβή και οικονομικό τρόπο. Σε αντίθεση με άκρη του κοπτικού ενός μηχανικού

συστήματος που εμφανίζει φθορά, το *laser* μπορεί να λειτουργεί πάνω από 10000 συνεχόμενες ώρες.

Κατά τη διαδικασία της εγχάραξης, χρησιμοποιείται *laser* με εστιασμένη δέσμη για την δημιουργία καναλιών πάχους 40 – 60 μm. Η κοπή γίνεται μετά από την εναπόθεση κάθε επιπέδου με τεχνικές που αναλύθηκαν παραπάνω. Το κυριότερο πλεονέκτημα αυτής της μορφής εγχάραξης είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί παράλληλα με την διαδικασία της εναπόθεσης και όχι μετά, όπως στην παραγωγή στοιχείων πυρίτιου.

4.4.1 Διασύνδεση και εγχάραξη λεπτών υμενίων

Στα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων η εγχάραξη των καναλιών γίνεται μετά την διαδικασία της εναπόθεσης, σε τρία βήματα:

- P1: Αφαίρεση αυλακώσεων από το υπόστρωμα του επιπέδου TCO (οπίσθιο ηλεκτρόδιο)
- P2: Αφαίρεση αυλαχώσεων του απορροφητή
- P3: Αφαίρεση αυλαχώσεων του εμπρόσθιου ηλεκτροδίου



Σχήμα 58: Τυπική δομή (α) υπερστρωματικής (superstrate) και (β)υποστρωματικής (substrate) διαμόρφωσης λεπτών υμενίων

Ειδικότερα, η σειριαχή μονολιθική διασύνδεση, κατά την διάρκεια της παραγωγής, επιτυγχάνεται ακολουθώντας τα τρία βήματα που αναφέρθηκαν επιγραμματικά παραπάνω. Σε μια τυπική υπερστρωματική (superstrate) διαμόρφωση, το αρχικό υπόστρωμα είναι διαφανές (γυαλί) και αντικρίζει την ηλιαχή ακτινοβολία. Το πρώτο στρώμα που θα τοποθετηθεί είναι το TCO ακολουθούμενο από το επίπεδο του απορροφητή και της οπίσθιας επαφής. Κατά τη διαδικασία P1, μετά την εναπόθεση του TCO, γίνεται κοπή των καναλιών από υπέρυθρη ή υπεριώδη ακτινοβολία laser.



Σχήμα 59: Σχηματική περιγραφή των βημάτων της παραγωγικής διαδικασίας για την δημιουργία μονολιθικών συνδέσεων σε λεπτά υμένια χαλκοπυρίτη.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η εναπόθεση του απορροφητή (absorber) είτε είναι ετερο – επαφή CdS/CIGS, είτε είναι επαφή p-n άμορφου πυριτίου. Στη διαδικασία P2 απομακρύνεται το υλικό του απορροφητή, αφήνοντας ανέπαφο το επίπεδο TCO. Τέλος, γίνεται η τελική εναπόθεση του εμπρόσθιου ηλεκτροδίου (συνήθως Al ή Mo) και η κοπή των αυλακώσεων του επιπέδου. Η διαδικασία παραγωγής της κυψέλης ολοκληρώνεται με την προσθήκη μπαρών (busbars) και της γυάλινης εξωτερικής επιφάνειας.



 Σ χήμα 60: Τυπικό σχεδιάγραμμα συνδέσεων (α) για λεπτά υμένια CIGS και (β) για λεπτά υμένια CdTe

Σε υποστρωματική (substrate) διαμόρφωση η διαδικασία της εγχάραξης έχει αντίστροφη φορά σε σχέση με την υπερστρωματική. Η διάταξη αυτή επιλέγεται για την παραγωγή ηλιακών κελιών CIGS ή για λεπτά υμένια με αδιαφανή υποστρώματα. Σε περιπτώσεις αγώγιμων υποστρωμάτων,

αρχικά θα πρέπει να γίνει εναπόθεση μονωτικού επιπέδου. Σε περιπτώσεις με υπόστρωμα Mo, η διαδικασία P1 γίνεται και με μηχανική εγχάραξη, η οποία όμως με τον καιρό δεν προτιμάται. Για την αποφυγή σφαλμάτων κατά την εγχάραξη του Mo χρησιμοποιούνται υπερβραχέοι (ultrashort) παλμοί (ps ή fs).



Σχήμα 61: Διαδικασία παραγωγής λεπτών υμενίων

5 Χαραχτηρισμός λεπτών υμενίων

5.1 Εισαγωγή

Για την εκτέλεση των λειτουργιών που είναι σχεδιασμένα, τα λεπτά υμένια πρέπει να έχουν διαθέτουν τις κατάλληλες προδιαγραφές. Προδιαγραφές όπως το κατάλληλο πάχος, η τραχύτητα της επιφάνειας, η σύνθεση των υλικών κ.ά.. αυτά τα χαρακτηριστικά πρέπει να ελέγχονται, τόσο κατά την διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας, όσο και μετά από αυτή. Οι δυο κύριες κατηγορίες μέτρησης των λεπτών υμενίων βασίζονται σε οπτικές τεχνικές (optical) ή τεχνικές με τη χρήση βελόνας (Stylus) ή διαφορετικά χωρίς ή με επαφή στο δείγμα (contact ή non – contact).

Οι τεχνικές Stylus προσδιορίζουν την τραχύτητα και το πάχος της επιφάνειας παρακολουθώντας τις αποκλίσεις της βελόνας, όταν διέρχεται από την επιφάνεια. Τα όργανα μέτρησης των συγκεκριμένων τεχνικών είναι συνήθως αργά και με περιορισμένη ακρίβεια, για αυτό το λόγο επιλέγονται για μετρήσεις σε αδιαφανείς επιφάνειες, όπως τα μέταλλα. Οι οπτικές μέθοδοι μπορούν να προσδιορίσουν τα χαρακτηριστικά των λεπτών υμενίων βάση της αλληλεπίδρασης που έχουν με το φως. Η λειτουργία του στηρίζεται στις οπτικές σταθερές και στον τρόπο που διαρρέουν και αντανακλώνται από το υλικό. Τα χαρακτηριστικά που μπορούν να μετρήσουν είναι πάχος, σύνθεση, δομή, ενεργειακό διάκενο κ.ά..

5.2 Περίθλαση Ακτινών – X (XRD)

Η περίθλαση ακτινών X (X - RAY Diffraction ή XRD) είναι μια πολύ σημαντική και κατάλληλη μέθοδος για τον χαρακτηρισμός της μικροδομής των λεπτών υμενίων. Η μέθοδος αυτή είναι μη καταστρεπτική και δεν απαιτείται επαφή, κάτι που την καθιστά ιδανική μέθοδο για "in situ" έρευνες.

Η τεχνική XRD προσφέρει τη δυνατότητα να γίνει χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών υλικών, όπως μετάλλων, κεραμικών, ορυκτών, πολυμερών, πλαστικών, ανόργανων ή οργανικών ενώσεων. Παρέχει χρήσιμες πληροφορίες, τόσο για την κρυσταλλική δομή του υλικού, όσο και για τις δομικές ιδιότητες του, όπως το μέγεθος των κόκκων, την τάση παραμόρφωσης, την σύνθεση των φάσεων, το προσανατολισμό καθώς και πιθανές ατέλειες.

5.2.1 Αρχές Λειτουργίας XRD

Η περίθλαση, περιγράφεται στη φυσική, ως το φαινόμενο της διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα ή οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος. Το φράγμα αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d, και θα πρέπει να ισχύει ο περιορισμός $d \leq \lambda$.

Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 - 10Å, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το d μπορεί να φτάσει τα 1000Å. Ο Max von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1Å και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι γνωρίζοντας το d μπορεί να υπολογιστεί το λ και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης.

Χρησιμοποιώντας μια ακτίνα – X, συγκεκριμένου μήκους κύματος λ , σε ένα κρύσταλλο μπορεί

να προσδιοριστεί το d. Έχοντας προσδιορίσει το d, μπορούμε να ταυτοποιήσουμε την δομή του κρυστάλλου. Η μελέτη της δομής, απαιτεί την εφαρμογή του νόμου της σχέδασης ή συνθήκη του Bragg, που συνδέει το μήκος κύματος λ της αχτινοβολίας, τη γωνία περίθλασης ϑ , την πλεγματική απόσταση (interplanar distance) d μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο και τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα n (n=0,1,2,3,4). Η μαθηματική σχέση είναι:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \vartheta \tag{11}$$

5.2.2 Πειραματική Διάταξη XRD

Τα χύρια μέρη που αποτελούν μια τυπιχή πειραματιχή διάταξη XRD είναι:

- Η πηγή παραγωγής ακτινών Χ
- Δύο κινούμενα φράγματα, που χρησιμεύουν σαν σχισμές στόχευσης και ευθυγράμμισης (κάτοπτρο Goebel)
- Το σύστημα στήριξης του δείγματος
- Το γωνιόμετρο
- Το σύστημα ανίχνευσης αχτινών Χ και το σύστημα συλλογής δεδομένων

Κατά την πειραματική διαδικασία, παράγονται από την πηγή ακτίνες – X, οι οποίες διέρχονται από το κάτοπτρο Goebel και σύμφωνα με την εξίσωση Bragg προς το δείγμα συνεχίζει εκεί που την επαληθεύει. Η μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα και με βάση τη δομή και τη σύσταση του, οι ακτίνες θα υποστούν περίθλαση υπό συγκεκριμένες γωνίες περίθλασης. Τελικά, οι ακτίνες θα απορροφηθούν από το σύστημα ανίχνευσης, το οποίο θα υπολογίσει την ένταση της ακτινοβολίας τους και θα συλλέξει τα δεδομένα.

Η απόσταση από το σημείο εστίασης των ακτίνων X μέχρι το δείγμα είναι η ίδια με αυτή από το δείγμα μέχρι τον ανιχνευτή. Το γωνιόμετρο είναι κατασκευασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε ενώ η λυχνία ακτίνων X είναι στάσιμη, περιστροφή του δείγματος κατά γωνία θ να συνδυάζεται με περιστροφή του ανιχνευτή κατά γωνία 2θ. Με τον τρόπο αυτό η ανακλώμενη (περιθλώμενη) δέσμη θα παραμένει εστιασμένη σε σταθερή ακτίνα χύκλου πάνω στην σχισμή εισόδου του ανιχνευτή.

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής βασίζεται στο γεγονός ότι οι γωνίες των ανακλάσεων εξαρτώνται από τον τύπο της δομής και οι εντάσεις τους από το είδος των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε θέση. Το διάγραμμα περίθλασης παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με τις σταθερές της κυψελίδας του κρυστάλλου, καθώς προσδιορίζονται από τις γωνίες ανάκλασης ενώ από την ένταση των κορυφών είναι δυνατό να υπολογιστεί η κρυσταλλική δομή που παράγει το συγκεκριμένο διάγραμμα περίθλασης. Έτσι ταυτοποιείται το υλικό και οι διάφορες φάσεις κρυστάλλωσής τους μέσω των κρυσταλλογικών δεδομένων του ICDD (International Center Diffraction Data).

5.3 Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)

Το 1981 ο Gerd Binning και οι συνεργάτες κατάφεραν να κατασκευάσουν ένα μικροσκόπιο που θα απεικόνιζε τρισδιάστατα συμπαγές επιφάνειες σε ατομική κλίμακα. Το μικροσκόπιο αυτό ήταν το STM (Scanning Tunneling Microscope) και απέφερε στους Binning και Rohrer το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1986. Επειδή, το STM μπορούσε να απεικονίσει μόνο ηλεκτρικά αγώγιμες επιφάνειες, ο Binning κατάφερε να αναπτύξει το AFM (Atomic Force Microscopy) για να μπορέσει να μετρήσει τις επιφάνειες όλων των ειδών βάσει της δύναμης αλληλεπίδρασης. To AFM και το STM ανήκουν στην κατηγορία των SPM (Scanning Probe Microscope), ενώ τα AFM που μπορούν να πραγματοποιήσουν μετρήσης δύναμης ανήκουν και στην κατηγορία των SFM (Scanning Force Microscopy). Το AFM είναι το πιο διαδεδομένο μηχάνημα δημιουργίας προφίλ επιφανειών τόσο για τοπογραφικές μετρήσεις, όσο και για μέτρηση δυνάμεων στην μίκρο και νάνο κλίμακα.



Σχήμα 62: Ευρύτερη οιχογένεια των SPM (Scanning Probe Microscope)

5.3.1 Αρχές Λειτουργίας ΑFM

Η αρχή λειτουργίας του μοιάζει με αυτή ενός φωνογράφου. Μια αιχμηρή αχίδα στερεωμένη στην άχρη ενός μιχρού προβόλου, τόσο λεπτού χαι εύχαμπτου ώστε να προσομοιάζει ελατήριο, σαρώνει το δείγμα, το οποίο βρίσχεται από χάτω της. Η σχετιχή χίνηση του δείγματος ως προς την αχίδα, στο επίπεδο x - y αλλά χαι στον χαταχόρυφο άξονα, ελέγχεται μέσω ενός σαρωτή – πιεζοχρυστάλλου. Η συγχράτηση της αχίδας στην επιφάνεια χατά τη σάρωση εξασφαλίζεται μέσω των δυνάμεων, οι οποίες αναπτύσσονται όπως ηλεχτροστατιχών, μαγνητιχών, van der Walls ή άλλων, ανάλογα με τις ιδιότητες του υλιχού χαι τον τρόπο σάρωσης, ο οποίος έχει επιλεγεί. Για τον έλεγχο της σάρωσης, μια δέσμη λέιζερ (μέγιστης ισχύος 5mW, μήχος χύματος 670nm), η οποία προσπίπτει χαταχόρυφα χαι αναχλάται από την πίσω πλευρά του προβόλου, οδηγείται μέσω ενός χατόπτρου σε ένα διαιρεμένο σε τεταρτημόρια φωτο-αισθητήρα.

Στη θέση ηρεμίας ο πρόβολος είναι άχαμπτος και η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει στο κέντρο του φωτο-αισθητήρα. Καθώς όμως, η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια ακολουθώντας την τοπογραφία της, αναγκάζεται να κάμπτεται. Η κάμψη αυτή παρακολουθείται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα, το οποίο υπολογίζει τη διαφορά του σήματος στα αντίθετα τεταρτημόρια του φωτο-αισθητήρα και ενεργοποιεί μια διαδικασία ανάδρασης, ώστε να επαναφέρει το σήμα στην αρχική θέση και κατά συνέπεια τον πρόβολο στην κατάσταση ισορροπίας του. Κατάληξη της ανάδρασης είναι μια ηλεκτρική διέγερση προς τον πιεζοκρύσταλλο, η οποία ρυθμίζει το ύψος του και ανάλογα απομακρύνει ή προσεγγίζει το δείγμα από την ακίδα.



Σχήμα 63: Απεικόνιση διάταξης AFM

Μια τυπική διάταξη AFM περιλαμβάνει τα εξής κομμάτια:

• Ακίδα

Οι αχίδες του AFM έχουν μορφή τετράεδρης ή πεντάεδρης πυραμίδας. Οι αχίδες όπως χαι οι πρόβολοι, στους οποίους στηρίζονται, χατασχευάζονται από πυρίτιο (Si) ή νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται. Αυτές, οι οποίες χρησιμοποιούνται με την τεχνιχή της επαφής στον αέρα ή με οποιαδήποτε τεχνιχή σε υγρό, στηρίζονται σε τριγωνιχό πρόβολο χαι χατασχευάζονται από Si_3N_4 . Όσες προορίζονται για χρήση με την τεχνιχή της ταλαντευόμενης αχίδες, αν χαι αποτελούν το μιχρότερων διαστάσεων στοιχείο ενός AFM, είναι το σημαντιχότερο, αφού χαθορίζουν την ανάλυση των ειχόνων, οι οποίες λαμβάνονται. Σε αντίθεση με την χλασιχή οπτιχή μιχροσχοπία, στην οποία η μέγιστη δυνατή ανάλυση περιορίζεται από τα φαινόμενα διάθλασης του φωτός, η ανάλυση στο AFM χαθορίζεται από τις δυνατότητες των ηλεχτρονιχών χυχλωμάτων χαι της αχίδας. Το ενδιαφέρον για την ανίξηση της ανάλυσης του AFM εστιάζεται στην χατασχευή όσο το δυνατό πιο αιχμηρών αχίδων.



Σχήμα 64: Εικόνα ακίδας ΑΦΜ από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο

• Σαρωτής - Scanner

Ο σαρωτής αποτελεί το χεντρικό στοιχείο του AFM καθώς είναι αυτός, ο οποίος δημιουργεί την ελεγχόμενη επίπεδη κίνηση για τη σάρωση του δείγματος από την ακίδα. Η επίπεδη αυτή κίνηση είναι η σύνθεση μιας παλινδρομικής κίνησης στον άξονα ξ, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως "γρήγορος άξονας" με μια ευθύγραμμη μετατόπιση στον άξονα ψ, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως "αργός άξονας". Ο σαρωτής παράλληλα διορθώνει τη σχετική απόσταση ακίδας – επιφάνειας στον κατακόρυφο άξονα ανάλογα με το σήμα, το οποίο λαμβάνει από το σύστημα ανάδρασης. Για να είναι εφικτός ο έλεγχος της μετατόπισης και στις τρεις διαστάσεις, ο σαρωτής κατασκευάζεται από τρεις ομάδες πιεζοκρυστάλλων, κάθε μία από τις οποίες ελέγχει τη μετατόπιση σε έναν από τους άξονες x, y, z. Όταν στις άκρες ενός πιεζοκρυστάλλου εφαρμοστεί μια διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού, η κρυσταλλική του δομή επιμηκύνεται στη μία διεύθυνση και συστέλλεται στις άλλες. Το σύμπλεγμα των πιεζοκρυστάλλων είναι συναρμολογημένο στον χύλινδρο του σαρωτή, ο οποίος συνήθως αποτελεί τη βάση πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα.

• Κύκλωμα ανάδρασης

Το χύχλωμα ανάδρασης είναι αυτό, το οποίο διατηρεί την αχίδα χατά τη σάρωση σε τέτοια απόσταση από το δείγμα, ώστε να εξασφαλίζεται η επαφή τους χωρίς όμως να χινδυνεύει να χαταστραφεί η αχίδα, ενώ παράλληλα παράγει το σήμα, το οποίο χρησιμοποιείται για την ψηφιαχή αναπαραγωγή της τοπογραφίας της εξεταζόμενης επιφάνειας. Αποτελείται από το φωτοαισθητήρα, στον οποίο προσπίπτει η αναχλώμενη από τον χαμπτόμενο πρόβολο της αχίδας δέσμη λέιζερ χαι ένα σύστημα ελέγχου (controller), του οποίου τις παραμέτρους λειτουργίας ρυθμίζει ο χειριστής του μιχροσχοπίου μέσω ενός ηλεχτρονιχού υπολογιστή.

Ο φωτοαισθητήρας καταγράφει κατά τη σάρωση την κάμψη της ακίδας και στέλνει το πρωτογενές αυτό σήμα (σε Volts) στο σύστημα ελέγχου. Εκεί το πρωτογενές σήμα συγκρίνεται με μία τιμή

αναφοράς, η οποία έχει προκαθοριστεί ως το σήμα του φωτοαισθητήρα για την ελάχιστη επαφή της ακίδας με την επιφάνεια (set point). Από τη σύγκριση αυτή προκύπτει ένα σήμα απόκλισης (error signal), το οποίο μετασχηματίζεται από το σύστημα ελέγχου σε σήμα διόρθωσης, που προσαρμόζει ανάλογα τη σχετική απόσταση δείγματος – ακίδας. Το σήμα διόρθωσης σε σχέση με το σήμα απόκλισης ρυθμίζεται από το χειριστή μέσω δύο παραμέτρων, της αναλογικής ενίσχυσης (proportional gain) και της ενίσχυσης ολοκλήρωσης (integral gain). Οι τιμές των παραμέτρων αυτών ορίζουν το μέγεθος της ενίσχυσης του σήματος απόκλισης και την ταχύτητα, με την οποία αυτό θα μετασχηματιστεί σε σήμα διόρθωσης. Έχουν ιδιαίτερη σημασία, αν αναλογιστεί κανείς ότι το σήμα διόρθωσης είναι αυτό, που ορίζει την κατακόρυφη παραμόρφωση του σαρωτή, προκειμένου να διατηρηθεί η ακίδα σε επαφή με την επιφάνεια, όταν η τελευταία παρουσιάζει βυθίσματα ή να μην προσκρούσει σε αυτή, αν έχει προεξοχές. Επιπλέον το σήμα διόρθωσης, εκφρασμένο ως υψομετρική διαφορά, αποτελεί το μέγεθος εκείνο το οποίο χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της τοπογραφίας της επιφάνειας.

• Χειρισμός – έλεγχος από το χρήστη

Ο χειρισμός του AFM γίνεται μέσω ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, στον οποίο λειτουργεί ένα λογισμικό επικοινωνίας με το σύστημα ελέγχου του μικροσκοπίου. Το λογισμικό αυτό παρέχεται από την εκάστοτε κατασκευάστρια εταιρεία, καθώς είναι σε μεγάλο βαθμό εξειδικευμένο για κάθε τύπο AFM και επιτρέπει τον ορισμό των παραμέτρων λειτουργίας του μικροσκοπίου. Καταρχάς, ο χειριστής πρέπει να προσδιορίσει στο πρόγραμμα το είδος του σαρωτή, τον οποίο χρησιμοποιεί αφού οι διαστάσεις και η ευαισθησία του τελευταίου καθορίζουν το πραγματικό μέγεθος της σάρωσης και τις διαστάσεις των τοπογραφικών χαρακτηριστικών, τα οποία εμφανίζονται στις εικόνες. Για να αρχίσει η σάρωση του δείγματος και η λήψη της εικόνας, πρέπει η ακίδα να έρθει σε επαφή με την επιφάνεια. Συνεπώς, η διαδικασία "εμπλοκής" ακίδας – επιφάνειας στο AFM προϋποθέτει τον ορισμό από το χειριστή μιας τιμής κατωφλίου για την ασκούμενη από την επιφάνεια στην ακίδα δύναμη (set point). Καθώς το σύστημα ελέγχου διεγείρει τον πιεζοκρύσταλλο του σαρωτή, ώστε να αρχίσει να αρχίσει να αρχίσει να διαστέλλεται στον z άξονα, και ακίδα προσεγγίζει την επιφάνεια, η αλληλεπίδρασή τους ελέγχεται μέσω του φωτο-αισθητήρα και όταν αυτή φτάσει την προχαθορισμένη τιμή, λέγεται ότι επιτεύχθηκε εμπλοκή (engagement), οπότε αρχίζει η σάρωση.

5.3.2 Τρόποι λειτουργίας AFM

Οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ της αχίδας του AFM και της επιφάνειας του υλικού συνοψίζονται στο παραχάτω διάγραμμα, μαζί με τους διαφορετικούς τρόπους σάρωσης που υποστηρίζει η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων. Σε μεγάλες αποστάσεις της τάξεως 10-100nm από την επιφάνεια, υπεισέρχονται οι ελκτικές δυνάμεις, υπό την επίδραση των οποίων η αχίδα έλκεται από την επιφάνεια. Σε αυτή την περιοχή το AFM λειτουργεί σε 'non – contact mode' και επομένως η λειτουργία του στηρίζεται στην ανίχνευση και καταγραφή ελκτικών δυνάμεων.





Στις πολύ κοντινές αποστάσεις, της τάξεως μερικών Å, υπεισέρχονται οι μικρής εμβέλειας απωστικές δυνάμεις οι οποίες τείνουν να απομακρύνουν την ακίδα από την επιφάνεια. Είναι εμφανές ότι η κλίση της καμπύλης σε αυτήν την περιοχή είναι πολύ μεγάλη, επομένως και η δύναμη πολύ ισχυρή. Αυτή είναι η περιοχή λειτουργίας του 'contact mode', η οποία στηρίζεται στην ανίχνευση και καταγραφή των απωστικών δυνάμεων πάνω στην ακίδα. Τέλος, στις ενδιάμεσες αποστάσεις είναι η περιοχή λειτουργίας του 'semi contact mode'. Η ακίδα ταλαντώνεται μεταξύ της περιοχής που υπερισχύουν οι ελκτικές δυνάμεις (περιοχή non contact, όταν η ακίδα βρίσκεται στα ανώτερα σημεία της ταλάντωσής του) και της περιοχής που υπερισχύουν οι απωστικές δυνάμεις (περιοχή contact mode, όταν η ακίδα βρίσκεται στα κατώτερα σημεία της ταλάντωσής του η ακόμη και σε επαφή με την επιφάνεια).



Η ακίδα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια κατά την διάρκεια της σάρωσης



Τρόπος Λειτουργίας χωρίς επαφή Non Contact mode



Η ακίδα ταλαντεύεται επάνω στην επιφάνεια χωρίς να την αγγίζει



Σχήμα 66: Τρόποι λειτουργίας AFM

5.3.3 Αλληλεπίδραση με την επιφάνεια

Οι δυνάμεις που υπεισέρχονται στις μετρήσεις στην μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων μπορούν να καταταχθούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την εμβέλεια και την ισχύ τους:

- Μιχρής εμβέλειας (short range forces), οι δυνάμεις που υφίστανται όταν τα κέντρα των μορίων βρίσκονται σε απόσταση μιχρότερη από 3Å.
- Μεγάλης εμβέλειας (long range forces), οι δυνάμεις που υπερισχύουν σε μεγαλύτερες διαμοριαχές αποστάσεις.



Σχήμα 67: Ακίδα AFM κοντά στην επιφάνεια ενός δείγματος. Οι δυνάμεις μικρής εμβέλειας απεικονίζονται με κόκκινο σημάδι ως η επικάλυψη των ηλεκτρονικών νεφών και οι δυνάμεις μακράς εμβέλειας απεικονίζονται με βέλη

Αν τα μόρια δεν έχουν την τάση να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους χημικά, τότε οι δυνάμεις μικρής εμβέλειας είναι απωστικές και προέρχονται από τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονιακών νεφών. Αντίθετα, για μόρια που σχηματίζουν χημικούς δεσμούς οι δυνάμεις μικρής εμβέλειας είναι ελκτικές. Στην περίπτωση του AFM, οι δυνάμεις μικρής εμβέλειας αφορούν τα μόρια της ακίδας και τα μόρια της επιφάνειας, οπότε δεν έχει νόημα ο χημικός δεσμούς, συνεπώς οι δυνάμεις αυτές είναι πάντα απωστικές. Οι δυνάμεις μακράς εμβέλειας, είναι ουσιαστικά οι δυνάμεις van der Waals, οι οποίες είναι πάντα ελκτικές και είναι υπεύθυνες για πολλά μακροσκοπικά φαινόμενα όπως τριβή, η πρόσφυση, η επιφανειακή τάση, το ιξώδες, κλπ.

5.3.4 Αναγνώριση και αποφυγή σφαλμάτων AFM

Οι εικόνες που λαμβάνουμε μέσω του AFM προέρχονται από τις φυσικές αλληλεπιδράσεις είναι διαφορετικές από αυτές που λαμβάνουμε από εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ή του συμβατικού φωτός. Οι διαφορές αυτές οφείλονται σε σφάλματα (artifacts), που προέρχονται από διάφορες πηγές, όπως η ακίδα του ανιχνευτή, ο σαρωτής, το σύστημα ανάδρασης, το λογισμικό επεξεργασίας ή οι κραδασμοί του συστήματος.

Σφάλματα ακίδας σαρωτή

Το γεωμετρικό σχήμα της ακίδας που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα σφαλμάτων. Όσο πιο αιχμηρό είναι το άκρο, τόσο πιο αληθείς είναι οι μετρήσεις που λαμβάνουμε. Επίσης, η ακρίβεια των μετρήσεων εξαρτάται από τη γεωμετρία του χαρακτηριστικού που εξετάζεται, κυρίως από την γωνία του πλευρικού τοιχώματος, που συναντά η ακίδα. Για την αποφυγή σφαλμάτων από την ακίδα αρχικά μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την βέλτιστη επιλογή για κάθε περίπτωση. Ένας άτυπος κανόνας είναι η χρήση αιχμηρότερης ακίδας για μικρότερα δείγματα. Μερικές περιπτώσεις σφαλμάτων λόγω ανωμαλιών στην επιφάνεια, που αδυνατεί να αναπαραστήσει πλήρως η ακίδα είναι:

• Όταν το αντικείμενο εμφανίζεται μεγαλύτερο από τις εκτιμήσεις

Επιφάνειες που εμφανίζονται μεγαλύτερες οδηγούν σε λανθασμένες ενδείξεις, λόγω της λάθος επιλογής αχίδας όπως φαίνεται στο Σχήμα 68.



Σχήμα 68: Λάθος ίχνη εμφανίζονται από μια αμβλεία ή απότομη αχμή. Σε τέτοια σφάλματα, το αποτέλεσμα εμφανίζεται μεγαλύτερο από το πραγματικό.

• Επαναλαμβανόμενες ασυνέχειες

Όταν κάποιο αντικείμενο στην επιφάνεια που εξετάζεται είναι κατά πολύ μικρότερο της ακίδας μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση επαναλαμβανόμενων μοτίβων. Μικρά σφαιρικά αντικείμενα, όπως νανοσωματίδια ή μικρές πρωτεΐνες εμφανίζονται ανά δυάδες (διπλή εικόνα), όταν η ακίδα παρουσιάζει κάποια ανωμαλία στην επιφάνεια της, π.χ. φθορά (Σχήμα 69).



Σχήμα 69: Μια διπλή αχίδα εμφανίζει σχιώδης ή διπλές ενδείξεις χατά την χατεύθυνση σάρωσης.

• Εσοχές και κοιλότητες που εμφανίζονται μικρότερες και βαθύτερες στην απεικόνιση

Η ανάγνωση εσοχών και κοιλοτήτων εξαρτάται κυρίως από το βάθος και το πλευρικό μήκος. Όταν η ακίδα είναι στενότερη της εσοχής, τότε δεν απεικονίζεται το πραγματικό βάθος, όπως και το πραγματικό σχήμα της οπής (Σχήμα 70).



Σχήμα 70: Λόγω του μεγέθους της αχίδας, η οπή δεν θα αναπαρασταθεί αχριβώς.

• Ακίδες με αστοχίες

Όταν παρουσιάζονται ανωμαλίες στην επιφάνεια του άχρου του ανιχνευτή λόγω φθοράς ή αχαθαρσιών που έχουν επιχολληθεί σε αυτή, τότε η ειχόνα που παράγεται εμφανίζεται αλλοιωμένη.



Σχήμα 71: Μια αλλοιωμένη αχίδα λόγω φθοράς, δημιουργεί σφάλματα, ενώ σαρώνει μοτίβα.

Σφάλματα σαρωτή

Η χρήση πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων στον σαρωτή είναι ο λόγος πολλών σφαλμάτων που παρουσιάζονται στις απεικονίσεις. Τέτοια σφάλματα είναι η μη γραμμικότητα της κίνησης του σαρωτή, η υστέρηση, ο ερπυσμός κ.ά..

Η πραγματική κίνηση του σαρωτή διαφέρει από τα σήματα ελέγχου, όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 72, οι αποκλίσεις που εμφανίζονται συνήθως κυμαίνονται κυρίως σε εύρος 2~25% και εξαρτώνται από τις τεχνικές προδιαγραφές του σαρωτή που χρησιμοποιείται.



Σχήμα 72: (α')Σφάλματα κατά την σάρωση ενός δοκιμαστικού μοτίβου λόγω της μη γραμμικότητας του σαρωτή. (β') Διάγραμμα κίνησης ανά σήμα οδήγησης. Παρατηρείται μεγάλη απόκλιση από έναν αντίστοιχο γραμμικό σαρωτή.

Το φαινόμενο της υστέρησης παρουσιάζεται όταν ο σαρωτής κινείται επαναλαμβανόμενα μπροστά και πίσω στο ίδιο σημείο που εξετάζεται. Τα ίχνη που απεικονίζονται έχουν εμφανή απόκλιση τόσο μεταξύ τους, όσο και με τα σήματα ελέγχου.



Σχήμα 73: (α') Το φαινόμενο της υστέρησης κατά την σάρωση ανά βήμα.(β') Το διάγραμμα εμφανίζει την απόκλιση από την πραγματική τιμή των μετρήσεων κατά των z άξονα, από το σημείο βαθμονόμησης.

Τέλος, όταν η τάση οδήγησης του σαρωτή εμφανίζει μεγάλη διαχύμανση σε μια χίνηση, τότε η αλλαγή θέσης πραγματοποιείται σε δυο βήματα. Το πρώτο βήμα εκτελείται σε χλίμαχα ms, ενώ στο δεύτερο απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος. Ερπυσμός ονομάζεται το δεύτερο αργό βήμα και εμφανίζεται σαν υπερύψωση σε χάθετες επιφάνειες.



Σχήμα 74: Το φαινόμενο ερπυσμού στην κάθετη διεύθυνση: υπερύψωση στις ακμές κάθε βήματος.

5.4 Υπολογισμός Πάχους Λεπτών Υμενίων

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

5.4.1 Ανάκλαση του φωτός

Όταν μια φωτεινή ακτίνα που διαδίδεται σε ένα μέσο συναντήσει τη διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο αρχικό μέσο διάδοσης με ένα άλλο, τότε ένα μέρος της αρχικής ακτίνας ανακλάται πίσω στο αρχικό μέσο διάδοσης. Στο Σχήμα 75.α βλέπουμε να ανακλώνται οι ακτίνες φωτός που προσπίπτουν πάνω σε μια λεία και στιλπνή επιφάνεια, η οποία μοιάζει με κάτοπτρο. Οι ανακλώμενες ακτίνες εξακολουθούν να είναι παράλληλες μεταξύ τους. Για το λόγο αυτό η ανάκλαση αυτή ονομάζεται κατοπτρική ανάκλαση.

Εάν όμως η επιφάνεια πάνω στην οποία προσπίπτουν οι ακτίνες είναι τραχιά και ανώμαλη, τότε οι ακτίνες ανακλώνται προς διαφορετικές κατευθύνσεις και διασκορπίζονται στο γύρω χώρο (Σχήμα 75.β). Η ανάκλαση αυτή, κατά την οποία οι ακτίνες κατευθύνονται ακανόνιστα προς όλες τις κατευθύνσεις, ονομάζεται διάχυση. Μια επιφάνεια θα παίξει το ρόλο του κατόπτρου μόνο όταν οι ατέλειες της είναι μικρές σε σύγκριση με το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός.



Σχήμα 75: Σχηματική παράσταση (α) κατοπτρικής ανάκλασης, όπου όλες οι ανακλώμενες ακτίνες είναι παράλληλες και (β) της διάχυτης ανάκλασης (διάχυσης), όπου οι ανακλώμενες ακτίνες κατευθύνονται σε τυχαίες διευθύνσεις

Έστω ότι μία φωτεινή ακτίνα διαδίδεται στον αέρα και προσπίπτει υπό γωνία πάνω σε μια λεία επιφάνεια, όπως στην Εικόνα 76. Η προσπίπτουσα και η ανακλώμενη ακτίνα σχηματίζουν γωνίες ϑ_1 και $\vartheta_{1'}$, αντίστοιχα, με την κάθετο προς την ανακλώσα επιφάνεια στο σημείο ανάκλασης. Γνωρίζουμε από πειράματα ότι η γωνία ανάκλασης ισούται με τη γωνία πρόσπτωσης, δηλαδή $\vartheta_1 = \vartheta_{1'}$.



Σχήμα 76: Σύμφωνα με το νόμο της ανάκλασης, $\vartheta_1 = \vartheta_{1'}$

5.4.1.1 Διάθλαση του φωτός

Όταν μια ακτίνα φωτός που διαδίδεται σε ένα μέσον συναντήσει τη διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο μέσο αυτό με ένα άλλο διαφανές μέσο, ένα μέρος της αρχικής ακτίνας ανακλάται, αλλά ένα

μέρος της διαθλάται μέσα στο δεύτερο μέσο. Η προσπίπτουσα, η ανακλώμενη και η διαθλώμενη ακτίνα κινούται όλες στο ίδιο επίπεδο.

Η διαθλώμενη ακτίνα δε συνεχίζει την πορεία της προσπίπτουσας ακτίνας, αλλά σχηματίζει γωνία θ₂ με την κάθετο στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο μέσων. Η γωνία θ₂ λέγεται γωνία διάθλασης (Εικόνα 77) και εξαρτάται από τις οπτικές ιδιότητες των δύο μέσων και από τη γωνία πρόσπτωσης (θ1) της αρχικής ακτίνας, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\sin\vartheta_2}{\sin\vartheta_1} = \frac{u_2}{u_1} = const \tag{12}$$

Όπου, u_1 είναι το μέτρο της ταχύτητας του φωτός μέσα στο μέσο 1 και u_2 στο μέσο 2.

Η εξίσωση 12 ονομάζεται νόμος του Snell, προς τιμήν του Willebrord Snell, ο οποίος πρώτος την διατύπωσε. Από πειράματα γνωρίζουμε ότι η διαδρομή μιας φωτεινής αχτίνας, η οποία προσπίπτει σε μια διαχωριστιχή επιφάνεια χαι διαθλάται είναι αντιστρέψιμη.

Όταν το φως μεταβαίνει από ένα μέσο στο οποίο η ταχύτητα του φωτός είναι μεγαλύτερη, σε ένα μέσο στο οποίο η ταχύτητα του φωτός είναι μικρότερη, τότε η γωνία διάθλασης ϑ_2 είναι μικρότερη από τη γωνία πρόσπτωσης ϑ_1 . Εάν όμως η ταχύτητα του φωτός στο δεύτερο μέσο είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα στο πρώτο, τότε απομακρύνεται από την κάθετο, διότι η γωνία διάθλασης ϑ_2 είναι μεγαλύτερη από τη γωνία πρόσπτωσης ϑ_1 .

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

$$n = \frac{c}{u} \tag{13}$$

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





Από τον ορισμό βλέπουμε ότι ο δείχτης διάθλασης του μέσου είναι ένας χαθαρός αριθμός χαι πάντοτε μεγαλύτερος από τη μονάδα, αφού η u είναι πάντοτε μιχρότερη από τη c. Είναι προφανές ότι στο χενό n = 1.

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

$$u_1 = f\lambda_1 \tag{14} \qquad u_2 = f\lambda_2 \tag{15}$$

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

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{u_1}{u_2} = \frac{\frac{c}{n_1}}{\frac{c}{n_2}} \Leftrightarrow$$

$$n_1 \lambda_1 = n_2 \lambda_2$$
(16)

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

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_n} \tag{17}$$

όπου λ_0 είναι το μήκος κύματος του φωτός στο κενό και λ_n είναι το μήκος κύματος του φωτός στο μέσο που έχει δείκτη διάθλασης n. Τώρα μπορούμε να ξαναγράψουμε το νόμο του Snell σε διαφορετική μορφή. Θέτουμε την εξίσωση 13 στην εξίσωση 12 και βρίσκουμε:

$$n_1 \sin \vartheta_1 = n_2 \sin \vartheta_2 \tag{18}$$

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

5.4.1.2 Πόλωση του φωτός

Μια συνήθης δέσμη φωτός αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό χυμάτων, τα οποία έχουν εχπεμφθεί από τα άτομα ή τα μόρια της φωτεινής πηγής. Το χαθένα άτομο παράγει ένα χύμα με τη διχή του διεύθυνση *E*, η οποία οφείλεται στη διεύθυνση της ατομιχής ταλάντωσης (Ειχόνα 78).



Σχήμα 78: Διάγραμμα ηλεκτρομαγνητικού κύματος κατευθυνόμενου κατά τον άξονα x. Το διάνυσμα E του ηλεκτρικού πεδίου ταλαντώνεται στο πεδίο xy, ενώ το διάνυσμα του μαγνητικού πεδίου H ταλαντώνεται στο επίπεδο xz.

Ορίζουμε ότι η διεύθυνση της πόλωσης ενός ηλεχτρομαγνητικού κύματος συμπίπτει με τη διεύθυνση στην οποία ταλαντώνεται το ηλεχτρικό πεδίο Ε. Ωστόσο, αφού όλες οι διευθύνσεις ταλάντωσης είναι δυνατές, το προκύπτον ηλεχτρομαγνητικό κύμα είναι υπέρθεση των χυμάτων που εχπέμπουν τα άτομα. Το αποτέλεσμα είναι ένα μη πολωμένο χύμα φωτός, όπως αυτό που περιγράφεται από την Ειχόνα 79.α. Η διεύθυνση της διάδοσης του χύματος σχήματος είναι χάθετη στο επίπεδο της σελίδας.

Όλες οι δυνατές διευθύνσεις του ηλεχτριχού πεδίου είναι το ίδιο πιθανές, αλλά όλες χείνται στο πεδίο που είναι χάθετο στην χατεύθυνση διάδοσης του χύματος. Σε μια οποιαδήποτε χρονιχή στιγμή χαι σε ένα οποιοδήποτε σημείο υπάρχει μόνο ένα συνιστάμενο ηλεχτριχό πεδίο. Λέμε ότι ένα χύμα είναι γραμμιχά πολωμένο εάν το διάνυσμα Ε ταλαντώνεται στο ίδιο σημείο πάντοτε χατά την ίδια διεύθυνση, όπως στην Ειχόνα 79.β.



Σχήμα 79: (α) Μη πολωμένη δέσμη φωτός που κατευθύνεται κάθετα προς τη σελίδα. Το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να ταλαντώνεται με την ίδια πιθανότητα προς κάθε κατεύθυνση, (β) Γραμμικά (ή επίπεδα) πολωμένη δέσμη φωτός της οποίας το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται στην κατεύθυνση του βέλους

5.4.2 Υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού πάχους λεπτών υμενίων

5.4.2.1 Ανάκλαση και διάθλαση του φωτός στην επιφάνεια ενός διαφανούς μέσου

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

$$divD = \varepsilon * divE = 4\pi\rho \tag{19}$$

$$divB = \mu * divH = 0 \tag{20}$$

$$curlE = -\frac{\mu}{c}\frac{\partial H}{\partial t} \tag{21}$$

$$curlH = \frac{4\pi\sigma E}{c} + \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial E}{\partial t}$$
(22)

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

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2}\frac{\partial E}{\partial t} = \nabla^2 E$$
(23)

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2}\frac{\partial H}{\partial t} = \nabla^2 H \tag{24}$$

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

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \nabla^2 E \tag{25}$$

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = \nabla^2 H \tag{26}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις φαίνεται ότι τα κύματα μεταδίδονται με ταχύτητα $c\sqrt{(\mu\varepsilon)}$. Καθώς στις οπτικές συχνότητες η τιμή του μ για όλα τα υλικά είναι ελάχιστα διαφορετική από τη μονάδα, η ταχύτητα διάδοσης είναι $c\sqrt{(\varepsilon)}$, όπου ε είναι η διηλεκτρική σταθερά στη συχνότητα του φωτεινού κύματος. Από τον ορισμό του δείκτη διάθλασης, προκύπτει η σχέση $n = \sqrt{(\varepsilon)}$.

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

Θεωρούμε ένα επίπεδο χύμα, το οποίο προσπίπτει στην επιφάνεια z = 0. Το επίπεδο πρόσπτωσης είναι το x0z, η γωνία πρόσπτωσης είναι φ_0 και η γωνία ανάχλασης φ_1 . Το σύστημα των συντεταγμένων φαίνεται στην Ειχόνα 80. Τα μέτρα των ηλεχτριχών διανυσμάτων του χύματος που πλησιάζει την επιφάνεια συμβολίζονται ως E_{0p}^+ και E_{0s}^+ για τις δύο συνιστώσες. Για το αναχλώμενο χύμα χρησιμοποιείται ο συμβολισμός E_{0p}^- , E_{0s}^- , ενώ για το διαθλώμενο χύμα ο συμβολισμός E_{1p}^+ και E_{1s}^+ .



Σχήμα 80: Το σύστημα συντεταγμένων κατά την πρόσπτωση ενός επίπεδου κύματος στο επίπεδο x0z για z=0.

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

$$expi(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \sin \varphi_0}{\lambda})(\pi \rho o \sigma \pi i \pi \tau o \nu \varkappa u \mu \alpha)$$
(27)

$$expi(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \sin \varphi_0}{\lambda}) ($$
ανακλώμενο κύμα) (28)

$$expi(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin \varphi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \sin \varphi_0}{\lambda}) (\delta i \alpha \vartheta \lambda \dot{\omega} \mu \epsilon \nu \circ \varkappa \dot{\omega} \mu \alpha)$$
(29)

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

$$\begin{cases}
E_{0x} = (E_{0p}^{+} + E_{0p}^{-}) \cos \phi_{0} \\
E_{0y} = E_{0s}^{+} + E_{0s}^{-} \\
H_{0x} = n_{0} (-E_{0s}^{+} + E_{0s}^{-}) \cos \phi_{0} \\
H_{0y} = n_{0} (E_{0p}^{+} + E_{0p}^{-})
\end{cases}$$
(30)

$$\begin{cases} E_{1x} = E_{1p}^{+} \cos \phi_{1} \\ E_{1y} = E_{1s}^{+} \\ H_{1x} = -n_{1} E_{1s}^{+} \cos \phi_{1} \\ H_{1y} = n_{1} (E_{1p}^{+}) \end{cases}$$
(31)

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

$$\frac{E_{0p}^{-}}{E_{0p}^{+}} = \frac{n_0 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} = r_{1\pi}$$
(32)

$$\frac{E_{1p}^+}{E_{0p}^+} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} = t_{1\pi}$$
(33)

$$\frac{E_{0s}^{-}}{E_{0s}^{+}} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} = r_{1\varsigma}$$
(34)

$$\frac{E_{1s}^+}{E_{0s}^+} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} = t_{1\pi}$$
(35)

Τα r_{1p} και r_{1p} ονομάζονται συντελεστές ανάκλασης Fresnel, ενώ τα t_{1p} και r_{1s} , ονομάζονται συντελεστές διάθλασης Fresnel.

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

$$\begin{cases} R_{\rm p} = \frac{\left(E_{0p}^{-}\right)^2}{\left(E_{0p}^{+}\right)^2} = r_{1p}^2 \\ R_{\rm s} = \frac{\left(E_{0s}^{-}\right)^2}{\left(E_{0s}^{+}\right)^2} = r_{1s}^2 \end{cases}$$
(36)

Η διαπερατότητα δίνεται αντίστοιχα από τις εξισώσεις:

$$\begin{cases} R_{\rm p} = \frac{n_1 \left(E_{0p}^{-}\right)^2}{n_0 \left(E_{0p}^{+}\right)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1p}^2 \\ R_{\rm s} = \frac{n_1 \left(E_{0s}^{-}\right)^2}{n_0 \left(E_{0s}^{+}\right)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1s}^2 \end{cases}$$
(37)

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

$$R_{\rm p} = R_{\rm s} = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}\right)^2 \tag{38}$$

$$T_{\rm p} = T_{\rm s} = \frac{4n_0n_1}{\left(n_0 + n_1\right)^2} \tag{39}$$

Με βάση το νόμο του Snell οι συντελεστές Fresnel γράφονται ως εξής:

$$r_{1p} = \frac{\tan(\phi_1 - \phi_0)}{\tan(\phi_1 + \phi_0)}$$
(40)

$$t_{1p} = \frac{2\sin\phi_1\cos\phi_0}{\sin(\phi_1 + \phi_0)\cos(\phi_1 - \phi_0)}$$
(41)

$$r_{1s} = \frac{\sin\left(\phi_1 - \phi_0\right)}{\sin\left(\phi_1 + \phi_0\right)} \tag{42}$$

$$2\sin\phi_1\cos\phi_0 \tag{43}$$

$$t_{1s} = \frac{2\sin\phi_1\cos\phi_0}{\sin\left(\phi_1 + \phi_0\right)} \tag{43}$$

5.4.2.2 Μέθοδος των πινάχων χρησιμοποιώντας τους συντελεστές Freshel

Έστω ότι έχουμε ένα σύστημα n υμενίων (Εικόνα 81). Μπορούμε να εκφράσουμε τις σχέσεις μεταξύ των ηλεκτρικών διανυσμάτων σε διαδοχικά υμένια μέσω των συντελεστών Fresnel.

Για το mυμένιο μπορούμε να γράψουμε τις παραχάτω σχέσεις για τις x και y συνιστώσες των μεγεθών E και H:

$$\begin{cases} E_{\rm mx} = \left(E_{mp}^{+}e^{-ik_{m}z} + E_{mp}^{-}e^{+ik_{m}z}\right)\cos\phi_{\rm m} \\ E_{\rm my} = \left(E_{ms}^{+}e^{-ik_{m}z} + E_{ms}^{-}e^{+ik_{m}z}\right) \\ H_{\rm mx} = \left(-E_{mp}^{+}e^{-ik_{m}z} + E_{mp}^{-}e^{+ik_{m}z}\right)\cos\phi_{\rm m} \\ H_{\rm my} = \left(E_{mp}^{+}e^{-ik_{m}z} - E_{mp}^{-}e^{+ik_{m}z}\right)n_{m} \end{cases}$$
(44)

Όπου,

$$k_m = \frac{2\pi n_m \cos \phi_{\mathbf{k}}}{\lambda} \tag{45}$$



Σχήμα 81: Σύστημα n υμενίων

Όταν ένα επίπεδο κύμα προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υμενίου, τα μέτρα των ηλεκτρικών διανυσμάτων του, συμβολίζονται ως : $E_0^+, E_1^+, \ldots, E_m^+, \ldots, E_n^+$, ενώ για το ανακλώμενο κύμα είναι αντίστοιχα: $E_0^-, E_1^-, \ldots, E_m^-$. Η διάταξη παρουσιάστηκε στην παραπάνω εικόνα.

Ορίζοντας το μέγεθος $C_m = \sum_{i=1}^{m-1} d_i$ και χρησιμοποιώντας τους συντελεστές Fresnel, μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω σχέσεις για τη m επιφάνεια:

$$E_{m-1}^{+}e^{-ik_{m-1}c_m} = \frac{\left(E_m^{+}e^{-ik_mc_m} + r_m E_m^{-}e^{+ik_mc_m}\right)}{t_m} \tag{46}$$

$$E_{m-1}^{-}e^{+ik_{m-1}c_m} = \frac{\left(r_m E_m^+ e^{-ik_m c_m} + E_m^- e^{+ik_m c_m}\right)}{t_m} \tag{47}$$

Ορίζοντας $\delta_m = \kappa_m c_m$ και γράφοντας τις παρακάτω σχέσεις σε μορφή πίνακα, καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\begin{pmatrix} E_{m-1}^+ \\ E_{m-1}^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_m} \begin{pmatrix} e^{i\delta_{m-1}} & r_m e^{i\delta_{m-1}} \\ r_m e^{i\delta_{m-1}} & e^{i\delta_{m-1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{pmatrix}$$
(48)

Για ένα σύστημα n υμενίων (Ειχόνα 81) χρειάζεται να είναι γνωστή η σχέση μεταξύ των E_{n+1}^+ και E_0^+ , προχειμένου να μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάθλασης. Επιπλέον, για τον υπολογισμό του συντελεστή ανάχλασης απαιτείται η σχέση μεταξύ των E_0^+ και E_0^- . Από την εξίσωση 47 προχύπτει:

$$\binom{E_0^+}{E_0^-} = \frac{C_1 C_2 \dots C_{n+1}}{t_1 t_2 \dots t_{n+1}} \binom{E_{n+1}^+}{E_{n+1}^-}$$
(49)

$$C_m = \begin{pmatrix} e^{i\delta_{m-1}} & r_m e^{i\delta_{m-1}} \\ r_m e^{-i\delta_{m-1}} & e^{-i\delta_{m-1}} \end{pmatrix}$$
(50)

Καθώς δεν υπάρχει κύμα στο μέσο (n + 1) το οποίο να ταξιδεύει προς την αρνητιική κατεύθυνση $E_{n+1}^- = 0$. Αν γράψουμε το γινόμενο των πινάκων με την μορφή:

$$C_1 C_2 \dots C_{n+1} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$
(51)

Από την εξίσωση 48 προκύπτει:

$$R = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{c}{a} \qquad \qquad T = \frac{E_{n+1}^+}{E_0^+} = \frac{t_1 t_2 \dots t_{n+1}}{a}$$

Για την περίπτωση που έχουμε ένα μόνο υμένιο προκύπτει:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & r_1 \\ r_1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\delta_1} & r_2 e^{i\delta_1} \\ r_2 e^{-i\delta_1} & e^{-i\delta_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\delta_1} + r_1 r_2 e^{-i\delta_1} & r_2 e^{i\delta_1} + r_1 e^{-i\delta_1} \\ r_m e^{i\delta_1} + r_2 e^{-i\delta_1} & r_1 r_2 e^{-i\delta_1} + e^{-i\delta_1} \end{pmatrix}$$
(52)

οπότε από την εξίσωση 51 οδηγούμαστε τελικά στις σχέσεις:

$$R = \frac{r_1 e^{i\delta_1} + r_2 e^{-i\delta_1}}{e^{i\delta_1} + r_1 r_2 e^{-i\delta_1}} \tag{53}$$

$$T = \frac{t_1 t_2}{e^{i\delta_1} + r_1 r_2 e^{-i\delta_1}}$$
(54)

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

Καταρχήν θα θεωρήσουμε ότι έχουμε χάθετη πρόσπτωση στην επιφάνεια. Στη συνέχεια θα συμβολίσουμε τα στοιχεία των πινάχων με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι δυνατό να προχύψουν εύχολα υπολογιζόμενες σχέσεις για οποιοδήποτε αριθμό υμενίων. Για τους συντελεστές στην m διεπιφάνεια γράφουμε $r_m = g_m + ih_m$ χαι $t_m = 1 + g_m + ih_m$. Αν απορροφούν, τόσο το (m-1) όσο χαι το m μέσο, με $n_{m-1} = n_{m-1} - ik_1$ χαι $n_m = n_m - ik_m$, τότε για την περίπτωση της χάθετης πρόσπτωσης έχουμε:

$$g_m = \frac{n_{m-1}^2 + k_{m-1}^2 - n_m^2 - k_m^2}{\left(n_{m-1} + n_m\right)^2 + \left(k_{m-1} + k_m\right)^2}$$
(55)

$$h_m = \frac{2(n_{m-1} + k_m - n_m - k_{m-1})}{(n_{m-1} + n_m)^2 + (k_{m-1} + k_m)^2}$$
(56)

Αν το πάχος του (m-1) υμενίου είναι d_{m-1} , τότε ο όρος της φάσης στον m πίναχα γράφεται:

$$\exp i\delta_{m-1} = \exp \frac{i2\pi}{\lambda} (n_{m-1} - ik_{m-1}) d_{m-1} = \exp \alpha_{m-1} \exp i\gamma_{m-1}$$
(57)

Όπου:

$$\alpha_{m-1} = \frac{2\pi}{\lambda} k_{m-1} d_{m-1} \qquad \gamma_{m-1} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} d_{m-1}$$
(58)

Όλα τα στοιχεία των πινάχων είναι μιγαδιχοί αριθμοί. Ο m πίναχας γράφεται:

$$C_m = \begin{pmatrix} p_m + iq_m & r_m + is_m \\ t_m + iu_m & u_m + iw_m \end{pmatrix}$$
(59)

Τα στοιχεία του πίναχα υπολογίζονται από τις εξισώσεις 49, 54 και 56.

$$C_{m} = \begin{pmatrix} e^{i\delta_{m-1}} & r_{m}e^{i\delta_{m-1}} \\ r_{m}e^{-i\delta_{m-1}} & e^{-i\delta_{m-1}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{m} + iq_{m} & r_{m} + is_{m} \\ t_{m} + iu_{m} & u_{m} + iw_{m} \end{pmatrix}$$
(60)

- $p_m = e^{\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1} \tag{61}$
- $q_m = e^{\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1} \tag{62}$

$$r_m = e^{\alpha_{m-1}} \left(g_m \cos \gamma_{m-1} - h_m \sin \gamma_{m-1} \right) \tag{63}$$

$$s_m = e^{\alpha_{m-1}} \left(h_m \cos \gamma_{m-1} + g_m \sin \gamma_{m-1} \right) \tag{64}$$

$$t_m = e^{-\alpha_{m-1}} \left(g_m \cos \gamma_{m-1} + h_m \sin \gamma_{m-1} \right) \tag{65}$$

$$u_m = e^{-\alpha_{m-1}} \left(h_m \cos \gamma_{m-1} - g_m \sin \gamma_{m-1} \right) \tag{66}$$

$$u_m = e^{-\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1} \tag{67}$$

$$w_m = -e^{-\alpha_{m-1}} \sin \gamma_{m-1} \tag{68}$$

• Περίπτωση υμενίου που απορροφά πάνω σε υπόστρωμα που απορροφά

Στην περίπτωση αυτή γίνονται ορισμένες απλοποιήσεις καθώς ο πρώτος πίνακας είναι $\begin{pmatrix} 1 & g_1 + ih_1 \\ g_1 + ih_1 & 1 \end{pmatrix}$ απλούστερης μορφής από το γενικό όρο.



Σχήμα 82: Υμένιο που απορροφά πάνω σε υπόστρωμα που απορροφά

Όπου: n_0 : ο δείκτης διάθλασης του περιβάλλοντος χώρου (συνήθως αέρας) $n_1 = n_1 - ik_1$: ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης του υμενίου $n_2 = n_2 - ik_2$: ο μιγαδικός δείκτης του υποστρώματος

 $p_2 =$

Οι μιγαδιχοί δείχτες διάθλασης n_1 και n_2 που εμφανίζονται στις παραχάτω σχέσεις, είναι συναρτήσεις των συντελεστών διάθλασης του υμενίου n_1 και του υποστρώματος n_2 , καθώς και των συντελεστών απορρόφησης k_1 και k_2 , του υμενίου και του υποστρώματος αντίστοιχα.

Για ένα υμένιο με δείχτη διάθλασης $n_1 = n_1 - ik_1$ και πάχος d_1 , πάνω σε ένα υπόστρωμα με δείχτη διάθλασης $n_2 = n_2 - ik_2$, η αναχλαστικότητα σε ένα μήκος χύματος λ μπορεί να βρεθεί από τις αχόλουθες εξισώσεις:

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{\left(n_0 + n_1\right)^2 + k_1^2} \qquad h_1 = \frac{2n_0k_1}{\left(n_0 + n_1\right)^2 + k_1^2} \tag{69}$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 - k_1^2 - k_2^2}{\left(n_1 + n_2\right)^2 + \left(k_1 + k_2\right)^2} \qquad h_2 = \frac{2\left(n_1k_2 - n_2k_1\right)}{\left(n_1 + n_2\right)^2 + \left(k_1 + k_2\right)^2} \tag{70}$$

$$e^{\alpha_1}\cos\gamma_1 \qquad q_2 = e_1^{\alpha}\sin\gamma_1 \tag{71}$$

$$t_2 = e_1^{-\alpha} (g_2 \cos \gamma_1 + h_2 \sin \gamma_1)$$
(72)

$$u_2 = e_1^{-\alpha} (h_2 \cos \gamma_1 + g_2 \sin \gamma_1)$$
(73)

Όπου,

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k_1 d_1}{\lambda} \qquad \qquad \gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda} \tag{74}$$

$$p_{12} = p_2 + g_1 t_2 - h_1 u_2 \tag{75}$$

$$q_{12} = q_2 + h_1 t_2 - g_1 u_2 \tag{76}$$

$$t_{12} = t_2 + g_1 p_2 - h_1 q_2 \tag{77}$$

$$u_{12} = u_2 + h_1 p_2 - g_1 p_2 \tag{78}$$

Τότε προκύπτει η σχέση:

$$R_1 = \frac{t_{12}^2 + u_{12}^2}{p_{12}^2 + q_{12}^2} \tag{79}$$

Οι εξισώσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την περίπτωση που έχουμε περισσότερα υμένια. Στην περίπτωση που έχουμε ένα μόνο υμένιο, μπορούν να γίνουν επιπρόσθετες απλοποιήσεις και η έκφραση για την ανακλαστικότητα μπορεί να δοθεί στην ακόλουθη μορφή:

$$R_{1} = \frac{\left(g_{1}^{2} + h_{1}^{2}\right)e^{2\alpha_{1}} + \left(g_{2}^{2} + h_{2}^{2}\right)e^{-2\alpha_{1}} + A\cos 2\gamma_{1} + B\sin 2\gamma_{1}}{e_{1}^{2\alpha} + \left(g_{1}^{2} + h_{1}^{2}\right)\left(g_{2}^{2} + h_{2}^{2}\right)e^{-2\alpha_{1}} + C\cos 2\gamma_{1} + D\sin 2\gamma_{1}}$$
(80)

Όπου,

$$A = 2(g_1g_2 + h_1h_2) \tag{81}$$

$$B = 2(g_1h_2 - g_2h_1) \tag{82}$$

$$C = 2(g_1g_2 - h_1h_2) \tag{83}$$

$$D = 2(g_1h_2 + g_2h_1) \tag{84}$$

Από τις αναλυτικές εκφράσεις των παραπάνω παραμέτρων, είναι φανερό ότι η παράμετρος του πάχους του υμενίου επηρεάζει μόνο τις παραμέτρους α_1 και γ_1 , ενώ οι παράμετροι g_1 , g_2 , h_1 , h_2 , A, B, C και D εξαρτώνται μόνο από τις οπτικές σταθερές n_1 , n_2 , k_1 και k_2 .

Περίπτωση υμενίου που απορροφά πάνω σε διαφανές υπόστρωμα
 Στην περίπτωση που το υπόστρωμα είναι διαφανές, k₂ = 0 εφόσον δεν απορροφά και οι τιμές των g₂ και h₂ μπορούν να απλοποιηθούν.

Για ένα τέτοιο υμένιο, η διαπερατότητα μπορεί εύκολα να υπολογιστεί. Επιπρόσθετα, ο υπολογισμός της διαπερατότητας επιτρέπει τον έλεγχο της αριθμητικής, καθώς το άθροισμα R + T δεν μπορεί να υπερβαίνει τη μονάδα. Η διαπερατότητα δίνεται από τη σχέση:

$$T_1 = \frac{n_2}{n_0} \frac{\left[\left(1+g_1\right)^2 + h_1^2\right] \left[\left(1+g_2^2\right) + h_2^2\right]}{e^{2\alpha_1} + \left(g_1^2 + h_1^2\right) \left(g_2^2 + h_2^2\right) e^{-2\alpha_1} + C\cos 2\gamma_1 + D\sin 2\gamma_1}$$
(85)

Η αναχλαστιχότητα του φιλμ είναι γενιχά διαφορετιχή στις δύο πλευρές του υμενίου, όταν τα μέσα στα οποία περιέχεται έχουν διαφορετιχό δείχτη διάθλασης. Η διαπερατότητα είναι ίδια χαι για τις δύο διευθύνσεις διάδοσης του φωτός.

• Περίπτωση διαφανούς υμενίου πάνω σε διαφανές υπόστρωμα Στην περίπτωση αυτή γίνονται σημαντικές απλοποιήσεις. Ισχύουν τα εξής: $h_1 = h_2 = 0$, $\alpha_1 = 0$, $A = C = 2g_1g_2$ και B = D = 0. Εδώ $K_1 = K_2 = 0$, εφόσον το υμένιο και το υπόστρωμα είναι διαφανή. Οι εκφράσεις για τα R και T τροποποιούνται ως εξής:

$$R_1 = \frac{g_1^2 + g_2^2 + 2g_1g_2\cos 2\gamma_1}{1 + g_1^2g_2^2 + 2g_1g_2\cos 2\gamma_1}$$
(86)

$$T_1 = \frac{n_2}{n_0} \frac{\left(1 + g_2\right)^2 \left(1 + g_1\right)^2}{1 + g_1^2 g_2^2 + 2g_1 g_2 \cos 2\gamma_1} \tag{87}$$

5.4.3 Μέθοδος υπολογισμού πάχους λεπτών υμενίων με την βοήθεια της μεθόδου Manifacier

Μία απλή, αλλά αρκετά δημοφιλής μέθοδος προσδιορισμού του πάχους υμενίων που παρουσιάζουν απορρόφηση είναι εκείνη του J.C. Manifacier. Οι Manifacier, Gasiot και Fillard πρότειναν μία μέθοδο προσδιορισμού του πάχους των εναποτιθέμενων υμενίων, με βάση τα μήκη κύματος και τους δείκτες διαθλάσεως δύο μεγίστων ή ελαχίστων στα φάσματα ανακλαστικότητας ή διαπερατότητας των υμενίων.

Η σχέση που δίνει το πάχος είναι η ακόλουθη:

$$d_1 = \frac{M * \lambda_1 * \lambda_2}{2[n(\lambda_1) * \lambda_2 - n(\lambda_2) * \lambda_1]}$$
(88)

όπου: λ_1 και λ_2 : τα μήκη κύματος των δύο ακροτάτων, $n(\lambda_1), n(\lambda_2)$: οι αντίστοιχοι δείκτες διάθλασης και M: ο αριθμός των ταλαντώσεων μεταξύ των δύο επιλεχθέντων ακροτάτων.

Για την περίπτωση δύο διαδοχικών ελαχίστων ή μεγίστων, είνα
ι $M{=}1$ και η σχέση υπολογισμού του πάχους παίρνει τη μορφή:

$$d_1 = \frac{\lambda_1 * \lambda_2}{2 \left[n(\lambda_1) * \lambda_2 - n(\lambda_2) * \lambda_1 \right]}$$
(89)

Ο δείχτης διάθλασης $n(\lambda)$, υπολογίζεται με την βοήθεια τύπων από την βιβλιογραφία:

$$n^2 = 1 + \frac{A * \lambda^2}{\lambda^2 - B^2} \tag{90}$$

όπου μετασχηματίζεται σε:

$$n = \sqrt{1 + \frac{A * \lambda^2}{\lambda^2 - B^2}} \tag{91}$$

όπου για υμένιο ZnO - οξειδίου του ψευδαργύρου τα A,B βρέθηκαν να παίρνουν τις εξής τιμές:

- A=1.881 xai
- B=0.0538 µm

Η παραπάνω μέθοδος είναι εύχρηστη για υμένια σχετικά μεγάλου πάχους, τα οποία παρουσιάζουν διακυμάνσεις – ακρότατα στα διαγράμματα του φάσματος της διαπερατότητάς τους.

5.4.4 Προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού πάχους πολύ λεπτών υμενίων

Η προσεγγιστική αυτή μέθοδος, είναι ιδιαιτέρως χρήσιμη για τον υπολογισμό του πάχους πολύ λεπτών υμενίων, τα οποία δεν παρουσιάζουν ακρότατα (στα φάσματα ανακλαστικότητας και διαπερατότητας), προκειμένου να υπολογιστεί το πάχος τους με την μέθοδο του Manifacier. Αυτό ισχύει στην περίπτωση των οξειδίων του ψευδαργύρου, για υμένια με πάχος μικρότερο των 150nm περίπου.

Μια πρώτη προσπάθεια, μπορεί να γίνει προγραμματίζοντας γνωστά προγράμματα, όπως Microsoft Excel, Mathematica ή Matlab. Εχεί εισάγονται οι σχέσεις 85–87, ανάλογα με την περίπτωση του υμενίου και του υποστρώματος που έχουμε χάθε φορά και οι οποίες περιγράφουν την Διαπερατότητα (T%) και την Αναχλαστικότητα (R%) του συστήματος "αέρας – υμένιο–υπόστρωμα" και οι οποίες υπολογίζονται επαχριβώς. Η πρώτη ρυθμιζόμενη μεταβλητή που χρησιμοποιείται είναι το πάχος του υμενίου d_1 . Η εξάρτηση των οπτικών σταθερών n και k του υμενίου, δίδονται με καλή προσέγγιση από τις σχέσεις 91 και 92 αντίστοιχα. Η εξάρτηση των οπτικών σταθερών από το μήκος χύματος λ , γίνεται κατανοητή με βάση την Ειχόνα 83, λαμβάνοντας υπ' όψη την απορρόφηση του ZnO στην

περιοχή $\lambda < 375 nm$. Συνολικά, το συγκεκριμένο μοντέλο περιλαμβάνει 5 μεταβλητές οι οποίες με τεχνικές των ελαχίστων τετραγώνων μπορούν να βρεθούν.

Σε κοινή γραφική παράσταση των θεωρητικών καμπυλών Διαπερατότητας- Μήκους κύματος ή Ανακλαστικότητας-Μήκους κύματος με τις αντίστοιχες πειραματικές, μεταβάλλοντας το πάχος των υμενίων και των υπολοίπων σταθερών, προσεγγίζονται όσο το δυνατόν καλύτερα οι πειραματικές και οι θεωρητικές καμπύλες.

Είναι χατανοητό ότι η εκ των προτέρων γνώση του πάχους των υμενίων βοηθά ιδιαίτερα στη βελτίωση της πειραματικής διαδικασίας, καθότι θα υπάρχει η δυνατότητα να καθορίζονται ακριβέστερα οι συνθήκες της εναπόθεσης για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή.



$$K(\lambda) = \alpha + \frac{b}{\lambda^2} \tag{92}$$

Σχήμα 83: Πραγματικό και φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης $n(\lambda)$ υλικού γύρω από μία συχνότητα συντονισμού

5.5 Φασματοφωτόμετρο (Spectrophotometer)

Στην χημεία, η φασματομετρία (Spectrophotometry) είναι η ποσοτική μέτρηση της ιδιότητας της ανάκλασης ή της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ένα υλικό. Η φασματομετρία ως κύριο εργαλείο χρησιμοποιεί το φασματοφωτόμετρο (Spectrophotometer), το οποίο έχει την ικανότητα μέτρηση της διαπερατότητας ή της ανάκλασης που παρουσιάζουν διαφανή ή αδιαφανή υλικά. Ιστορικά, τα φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούν μονοχρωμάτορες με φράγμα περίθλασης για να παράξουν το φάσμα, όμως στις σύγχρονες εφαρμογές χρησιμοποιούνται τεχνικές Fourier για την δημιουργία του φάσματος.

Η φασματομετρία υπεριώδους – ορατού φωτός (UV/Vis Spectrophotometer) αναφέρεται στην απορρόφηση ή εκπομπή φωτός από την περιοχή του υπεριώδους ή του ορατού φωτός και αποτελεί μια μη καταστροφική διαδικασία ελέγχου. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται μήκη κύματος

φωτός από την περιοχή του ορατού (380 – 780nm) και τις κοντινές γειτονικές περιοχές τους (200 – 380nm).

Κατά την μελέτη ενός υλικού, αρχικά το δείγμα βρίσκεται σε διάλυμα και στην συνέχεια τοποθετείται σε κυψελίδα, η οποία εισάγεται στο φασματοφωτόμετρο. Φως συγκεκριμένου μήκους κύματος εκπέμπεται προς το δείγμα και γίνεται μέτρηση της ποσότητας του φωτός που διαπέρασε από το δείγμα. Επειδή τα δείγματα και το διάλυμα μπορεί να απορροφούν τα ίδια μήκη κύματος, το σύστημα διαθέτει μια κυψελίδα που περιέχει μόνο το διάλυμα και χρησιμεύει σαν σημείο αναφοράς στις μετρήσεις.



Σχήμα 84: Σχηματική απεικόνιση UV/Vis Spectrophotometer

Η ποσότητα του φωτός που θα διαπεράσει το δείγμα και το διάλυμα ορίζεται ως διαπερατότητα T (Transmittance). Διαπερατότητα ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ του φωτός που εκπέμπεται στο δείγμα και του φωτός που διέρχεται μέσω του δείγματος. Η μαθηματική σχέση που διέπει τα παραπάνω είναι:

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{93}$$

Όπου, I₀: είναι η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται στο δείγμα I: είναι η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα

Απορροφητικότητα ορίζεται η ποσότητα φωτός που θα απορροφηθεί από το δείγμα και μαθηματικά εκφράζεται από τον αρνητικό λογάριθμο της διαπερατότητας και η σχέση που διέπει τα δυο μεγέθη είναι:

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{94}$$

Μέσω της λάμπας πυραχτώσεως (tungsten lamp) και την λάμπα δευτερίου (D2 lamp) παράγονται αρχικά τα μήκη κύματος του ορατού και του υπεριώδους φωτός αντίστοιχα. Μέσω του μονοχρωμάτορα επιτυγχάνουμε να δώσουμε στην ακτίνα φωτός το επιθυμητό μήκος κύματος και στην συνέχεια την οδηγούμε στο δείγμα και το διάλυμα αναφοράς. Τέλος, μέσω φωτοδιόδων συλλέγουμε τις τελικές ακτίνες και αυτές αποθηκεύονται και αναλύονται από κατάλληλο λογισμικό.



Σχήμα 85: Τυπικά αποτελέσματα φασματομετρίας σε χαλκοπυρίτη

5.6 Μέθοδος Tauc

Η μέθοδος Tauc Plot χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ενεργειαχού διαχένου των λεπτών υμενίων που είναι ημιαγωγοί άμεσου διαχένου. Αν το ζεύγος ηλεχτρονίου – οπής αγνοείται, τότε η μορφή του συντελεστή απορρόφησης *a* είναι συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου *hv*. Ο χύριος τύπος που χρησιμοποιείται για την σχεδίαση του διαγράμματος Tauc είναι:

$$\alpha(\mathbf{v})n_0h\mathbf{v} \approx \left(h\mathbf{v} - E_{\rm g}\right)^n\tag{95}$$

Όπου,

a: είναι ο συντελεστής απορρόφησης

h: η σταθερά Planck

ν: η συχνότητα της αχτινοβολίας

 $E_{\rm Y}$: το ενεργειαχό διάχενο n_0 :
ο δείχτης διάθλασης που υποθέτουμε ότι παραμένει σταθερός κατά την διάρ
χεια της αχτινοβολίας

Ο εκθέτης n εξαρτάται από την φύση του υλικού που χρησιμοποιείται. Για υλικά, όπως η χαλκοπορίτες η τιμή που παίρνει είναι το $\frac{1}{2}$. Επομένως, η σχέση τροποποιείται ως:

$$\alpha(v)n_0hv \approx \left(hv - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \tag{96}$$

Ο συντελεστής απορρόφησης α υπολογίζεται από το φάσμα της διαπερατότητας του δείγματος από την εξίσωση:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \tag{97}$$

Όπου, Τ: η διαπερατότητα του υμενίου d: το πάχος του υμενίου

Για τον υπολογισμό του ενεργειαχού διαχένου του υμενίου, σχεδιάζεται το διάγραμμα Tauc, όπου στον άξονα x έχουμε την ενέργεια του φωτονίου (hv) χαι στον άξονα y το όρο $(ahv)^2$. Στην συνέχεια, φέρεται η εφαπτομένη στην χαμπύλη του διαγράμματος (86). Η τομής της εφαπτομένης με τον άξονα x, όπου η απορρόφηση είναι μηδενιχή, μας δίνει την τιμή του ενεργειαχού διαχένου του υμενίου. Όσο μιχρότερο είναι το ενεργειαχό διάχενο του υμενίου, τόσο μεγαλύτερο είναι το φάσμα απορρόφησης της ηλιαχής αχτινοβολίας.



Σχήμα 86: Παράδειγμα υπολογισμού ενεργειακού διακένου με την μέθοδο Tauc

6 Πειραματική διάταξη

6.1 Περιγραφή της διάταξης Scribing

Στην παράγραφο αυτή γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης για την εγχάραξη με *laser* λεπτών υμενίων για φωτοβολταϊκά στοιχεία δεύτερης γενιάς. Για την εγχάραξη των υμενίων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη η οποία φαίνεται στην Εικόνα 87.



 Σ χήμα 87: Διαγραμματική αναπαράσταση της διάταξης εγχάραξης

Η παραπάνω διάταξη μπορεί να χωρισθεί σε δύο υποσυστήματα:

- Υποσύστημα [1]: Περιλαμβάνει το Nd : YAG laser και οπτικά εξαρτήματα όπως διαφράγματα, διαχωριστή δέσμης, φίλτρα, φακούς εστίασης, τα οποία διαμορφώνουν την δέσμη του laser μέχρι αυτή να φτάσει στον στόχο.
- 2. Υποσύστημα [2]: Περιλαμβάνει οπτική ίνα, φωτοδίοδο, μονοχρωμάτορα, παλμογράφο και φωτοπολλαπλασιαστή, τα οποία είναι διαγνωστικά και βοηθούν να βρούμε την εστία του τελικού φακού, με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του πλάσματος σύμφωνα με την ένδειξη του παλμογράφου.

6.1.1 Υποσύστημα [1]

6.1.1.1 Οπτικά εξαρτήματα

Η δέσμη όταν εξέρχεται από το *laser* δεν είναι ομοιόμορφη. Παρουσιάζει σημεία στα οποία η ενέργεια είναι μεγαλύτερη, "*hot spots*", όπως φαίνεται και στην Εικόνα 88. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αποδόμηση του υλικού να μην γίνεται ομοιόμορφα, αλλά να σχηματίζονται κρατήρες.



Σχήμα 88: Το προφίλ της δέσμης όταν εξέρχεται από το Nd: YAG laser

Με στόχο να διαμορφώσουμε το προφίλ της δέσμης και να ομαλοποιήσουμε τις ανομοιομορφίες που παρουσιάζει, χρησιμοποιήσαμε μία διάταξη αποτελούμενη από διαφράγματα, φακούς και φίλτρα έτσι ώστε τελικά να έχουμε ένα προφίλ κοντά σε αυτό της Εικόνας 89.



Σχήμα 89: Το ομογενοποιημένο προφίλ της δέσμης

Η διάταξη που αναπτύξαμε για το σχοπό αυτό φαίνεται στην Ειχόνα 6.14 και περιλαμβάνει δύο διαφράγματα, D1 και D2, ένα διαχωριστή δέσμης (beam splitter), ένα φίλτρο του μήχους χύματος 532 nm (532 nm filter) και ένα κινητό φαχό εστίασης της δέσμης laser.

Η δέσμη του *laser* διέρχεται αρχικά από το διάφραγμα D1, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 90. Με τη χρήση αυτού του διαφράγματος αποκόπτουμε τις περιφερειακές περιοχές της δέσμης, των οποίων η ενέργεια είναι αρκετά χαμηλότερη και απομονώνουμε αυτές που η ενέργεια είναι μέγιστη. Ακόμα, διαμορφώνουμε τη διάμετρο της δέσμης στην διάμετρο που επιθυμούμε κάθε φορά, συνήθως στα 6 mm.


Σχήμα 90: Το διάφραγμα D1 της πειραματικής διάταξης

Στη συνέχεια, η δέσμη του laser διέρχεται από το διαχωριστή δέσμης (beam splitter). Ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε τον διαχωριστή δέσμης (Ειχόνα 91) είναι ο εξής: Με σχοπό την επίτευξη σταθερής ενέργειας δέσμης, εργαστήχαμε σε μεγάλες για τα δεδομένα του scribing ενέργειες laser. Η ιδιότητα του διαχωριστή δέσμης είναι ότι αναχλά μέρος της εισερχόμενης σε αυτό δέσμης. Με αυτό τον τρόπο, μειώνουμε αισθητά την ενέργεια της δέσμη του laser στα επιθυμητά επίπεδα, χωρίς να αλλοιώνουμε τη μορφή της.

Στο πείραμά μας, με τη χρήση του διαχωριστή δέσμης, εκμεταλλευτήκαμε μόλις το 10% της ενέργειας της αρχικής δέσμης *laser*, για να πραγματοποιήσουμε την εγχάραξη των λεπτών υμενίων. Ο διαχωριστής δέσμης που χρησιμοποιήσαμε και η αρχή λειτουργίας του φαίνονται στην Εικόνα 91.β.



Σχήμα 91: (α) Ο διαχωριστής δέσμης της πειραματικής διάταξης, (β) Η λειτουργία του διαχωριστή δέσμης

Τοποθετήσαμε ένα διαχωριστή αρχετά παχύ, ώστε να χρησιμοποιήσουμε για την εγχάραξη το μέρος της αρχική δέσμης με τη μικρότερη ενέργεια, το οποίο ανακλάται προς τη διεύθυνση του στόχου, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (κόκκινο βέλος). Τα μέρη της αρχικής δέσμης με τις μεγαλύτερες ενέργειες χρησιμοποιήθηκαν για άλλους σκοπούς του εργαστηρίου (π.χ. εναπόθεση λεπτών υμενίων με τη μεθόδο της *PLD*). Με αυτό τον τρόπο, μπορούσαμε ταυτόχρονα να διεξάγουμε συνδυασμό πειραμάτων, χωρίς να χρειάζεται να αλλάζουμε κάθε φορά τη διάταξη. Έπειτα, η δέσμη διέρχεται από ένα φίλτρο (*filter* 532 nm) με το οποίο αποκόπτουμε τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας κοντά στα 532 nm και από το διάφραγμα D2 (Εικόνα 92), το οποίο χρησιμεύει για μειώσουμε και άλλο την διάμετρο της δέσμης, φτάνοντάς την περίπου στα 2 mm.



Σχήμα 92: Διάφραγμα D2 και filter 532 nm της πειραματικής διάταξης

Στη συνέχεια, η δέσμη διέρχεται από τον φαχό εστίασης, ο οποίος έχει τοποθετηθεί πάνω σε

κινητή βάση με μικρομετρικό κοχλία (Εικόνα 93). Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να κινούμε το φακό κάθετα προς τον άξονα που βρίσκεται τοποθετημένος ο στόχος.

Κάθε φορά που μεταβάλλεται η ενέργεια του *laser* ή το πάχος του στόχου, μεταβάλλεται αντίστοιχα και η εστιακή απόσταση του φακού. Τοποθετώντας τον φακό εστίασης στην κινητή βάση με τον μικρομετρικό κοχλία, επιτυγχάνουμε εύκολα και με ακρίβεια την επανατοποθέτησή του στην κατάλληλη κάθε φορά θέση, ώστε να δουλεύει αποδοτικά η διάταξη.





Πάνω στον φακό εστίασης τοποθετήσαμε ένα μεταλλικό διάφραγμα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 93. Σκοπός αυτού του διαφράγματος είναι να αποκόψει τυχόν ανακλάσεις τις δέσμης του *laser* να εισέλθουν στον φακό και να δημιουργήσουν ανομοιομορφίες κατά την εγχάραξη.

Τέλος, η δέσμη καταλήγει στην επιφάνεια του στόχου, ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω σε μία κινητή βάση. Η κίνηση της βάσης επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός *DC* κινητήρα που φαίνεται στην Εικόνα 94.



Σχήμα 94: DC κινητήρας της πειραματικής διάταξης για κίνηση της βάσης τοποθέτησης του στόχου

Ο κινητήρας περιστρέφει τροχό, ο οποίος μέσω ενός υμάντα είναι συνδεδεμένος με μικρομετρικό κοχλία που κινεί τη βάση. Η βάση έχει τη δυνατότητα να κινείται αριστερά ή δεξιά, μέσω του διακόπτη που φαίνεται στην Εικόνα 94. Ο διακόπτης αλλάζει την πολικότητα του ρεύματος και κινεί δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα αντίστοιχα τον υμάντα, οπότε και ρυθμίζει τη διεύθυνση της κίνησης. Η ρύθμιση της ταχύτητας της βάσης γίνεται αυξομειώνοντας την τάση του κινητήρα, μέσω του ρυθμιστή τάσης.

6.1.2 Υποσύστημα [2]

6.1.2.1 Φασματόμετρο ή Μονοχρωμάτορας

Το πιο σημαντικό όργανο είναι ο μονοχρωμάτορας ή φασματόμετρο τύπου Czerny - Turner, με φράγμα περίθλασης (grating). Είναι της εταιρείας Jobin – Yvon με εστιακή απόσταση f = 600 mm. Το όργανο αυτό είναι σχεδιασμένο για να αναλύει την ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Αυτό επιτυγχάνεται με ένα ανακλαστικό φράγμα περίθλασης που αποτελεί και το κεντρικό στοιχείο της διάταξης.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 95 τα μέρη ενός μονοχρωμάτορα είναι:

- Μια σχισμή εισόδου της δέσμης του φωτός
- Ένα πρώτο κοίλο κάτοπτρο, κάτοπτρο παραλληλισμού, που διαμορφώνει κατάλληλα τη δέσμη του φωτός
- Ένα φράγμα περίθλασης που αναλύει το φως στα επιμέρους μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται
- Ένα δεύτερο χοίλο χάτοπτρο, συγχεντρωτιχός αναχλαστήρας, που διαμορφώνει χατάλληλα τη

δέσμη, έτσι ώστε να μπορεί να εξέλθει από τη σχισμή εξόδου μόνο το επιθυμητό μήχος χύματος.

Μία σχισμή εξόδου



Σχήμα 95: Αρχή λειτουργίας φράγματος περίθλασης τύπου Czerny – Turner

Το φως εισέρχεται στη διάταξη από μία σχισμή εισόδου ελεγχόμενου πλάτους (entrance slit). Το αποκλίνον φως με χαρακτηριστική γωνία που καθορίζεται από τη γεωμετρία εισόδου, παραλληλίζεται είτε από έναν παραλληλιστή φακό, είτε από ένα κάτοπτρο παραλληλισμού (collimator optics), και η παράλληλη δέσμη απ' όλες τις χρωματικές συνιστώσες προσπίπτει πάνω στο φράγμα περίθλασης. Εκεί αναλύεται στις επιμέρους δέσμες, ανάλογα τα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Τέλος, οι δέσμες αυτές εστιάζονται κατάλληλα πάνω σε κάποια διάταξη παρατήρησης μέσω του κατόπτρου εστίασης.

Το φράγμα περίθλασης είναι μία πλάχα, συνήθως επιχαλυμμένη με χατάλληλο υλιχό, που έχει αναχλαστιχές ιδιότητες και είναι χαραγμένη με ειδιχό τρόπο. Στηρίζεται πάνω σε μία περιστροφιχά χινούμενη βάση. Υπάρχουν χάποια χατασχευαστιχά δεδομένα για χάθε φράγμα, τα οποία χαθορίζουν τη διασπορά χαι τη διαχωριστιχή ιχανότητά του βάσει των παραχάτω σχέσεων:

$$m * \lambda = d * \left(\sin\alpha + \sin\beta\right) \tag{98}$$

Όπου:

m : είναι ένας αχέραιος αριθμός μήχων χύματος, η τάξη αχτινοβολίας

d : η απόσταση μεταξύ δύο χαραγών

 α : η γωνία πρόσπτωσης

 β : η γωνία ανάκλασης (ενίσχυση ακτινοβολίας) και

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = N * m \tag{99}$$

Όπου,

R : η διαχωριστική ικανότητα του φράγματος

N: ο συνολικός αριθμός των χαραγών

 λ : ο μέσος
όρος των μηχών χύματος των δύο γειτονιχών φασματιχών γραμμών

δλ : η διαφορά μήχους χύματος των δύο γειτονιχών φασματιχών γραμμών

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 96, η ανάλυση της ακτινοβολίας οφείλεται στο φαινόμενο της περίθλασης. Θεωρώντας, για λόγους ευκολίας, ότι η εισερχόμενη δέσμη αποτελείται από μόνο δύο μήκη κύματος λ₁ και λ₂, καθώς αυτή προσπίπτει στο φράγμα, η γωνιακή διασπορά των διαφορετικών μηκών κύματος γίνεται με περίθλαση.



Σχήμα 96: Διαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού περίθλασης σε φράγμα ανάκλασης

Κάθε μονοχρωμάτορας έχει καλύτερη ανάλυση σε μία συγκεκριμένη περιοχή μηκών κύματος, γι' αυτό συχνά αναφερόμαστε σε μονοχρωμάτορες υπέρυθρου, ορατού και υπεριώδους. Έτσι, ανάλογα με την περιοχή μηκών κύματος επιλέγονται και τα υλικά κατασκευής των διαφόρων εξαρτημάτων του.

Η εξερχόμενη δέσμη από το μονοχρωμάτορα περιέχει πάντα μικρές ποσότητες ακτινοβολίας σε μήκη κύματος διαφορετικά από το επιλεγμένο. Αυτό είναι αποτέλεσμα ανακλάσεων που συμβαίνουν σε διάφορα μέρη του μονοχρωμάτορα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξαλειφθεί με τη χρήση διπλού φασματόμετρου, το οποίο αποτελείται από δύο απλά που είναι τοποθετημένα το ένα μπροστά από το άλλο και ενώνονται μέσω μίας κοινής σχισμής.

Ευθυγράμμιση Μονοχρωμάτορα

Τα χρίσιμα σημεία λειτουργίας ενός μονοχρωμάτορα είναι η απειχόνιση του φωτός στο φράγμα περίθλασης και το πλάτος της σχισμής εισόδου. Για να λειτουργεί ικανοποιητικά ένας φασματογράφος θα πρέπει η χάλυψη του εισερχόμενου, από την σχισμή εισόδου, φωτός πάνω στην επιφάνεια του φράγματος να είναι η μεγαλύτερη δυνατή. Από την απειχόνιση αυτή χρίνεται αν και πόσο είναι ικανό το σύστημα να διαχωρίσει δύο διπλανές φασματικές γραμμές (διακριτότητα μονοχρωμάτορα).

Η βασική ρύθμιση για την σωστή γεωμετρία της δέσμης φωτός μέσα στον μονοχρωμάτορα γίνεται με τη χρήση ενός laser ηλίου – νέου (He–Ne). Ο μονοχρωμάτορας ρυθμίζεται στα 633.5 nm, όπου είναι το μήκος κύματος που εκπέμπει ένα laser He–Ne, και οι σχισμές εισόδου και εξόδου ανοίγονται στα 500 μμ ώστε να περνάει μεγάλη ποσότητα φωτός. Η ακτίνα του laser He–Ne περνάει από τη σχισμή εξόδου και χτυπάει στο κέντρο του συγκεντρωτικού κατόπτρου. Στη συνέχεια, κατευθύνεται στο κέντρο του φράγματος, από εκεί στο κέντρο του κατόπτρου ευθυγράμμισης και βγαίνει από την σχισμή εισόδου και η εξερχόμενη δέσμη τοποθετείται στην έξοδο της οπτικής ίνας.

Αυτό που μας ενδιαφέρει είναι το κάτοπτρο ευθυγράμμισης να καλύπτεται πλήρως με φως (έχει διαστάσεις 10 x 10 cm), ώστε στέλνοντάς το στο φράγμα να φωτίζει όσο γίνεται περισσότερες χαραγές (grooves) του. Όσο περισσότερες γραμμές φωτίζονται, τόσο αυξάνεται η διακριτική του ικανότητα, δηλαδή η ικανότητα να διαχωρίζει όλο και πιο κοντινές μεταξύ τους φασματικές γραμμές. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή της εστιακής απόστασης και της θέσης του φακού

που μεταφέρει το φως από την έξοδο της οπτικής ίνας στην σχισμή εισόδου του φασματογράφου.

Ο ρόλος της σχισμής εισόδου είναι να ρυθμίσει κάθε φορά πόσο φως θα εισέρχεται στο φράγμα για ανάλυση. Όσο μικρότερη είναι η σχισμή εισόδου τόσο καλύτερα αναλύεται στα επιμέρους μήκη κύματος. Το πλάτος των φασματικών γραμμών μικραίνει, δηλαδή οι γραμμές γίνονται πιο λεπτές, με συνέπεια να ξεχωρίζουν καλύτερα τα όρια τους. Μειώνοντας όμως το πλάτος της σχισμής εισόδου η ένταση του σήματος μειώνεται με αποτέλεσμα κάποιες φασματικές γραμμές να εξασθενούν μέχρι εξαφάνισής τους. Μελετώντας το σήμα συναρτήσει του πλάτους της σχισμής εισόδου παρατηρείται μία περιοχή τιμών για την οποία και η ένταση του σήματος είναι αρκετή ώστε να εξάγονται ασφαλή συμπεράσματα και η διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου είναι η καλύτερη δυνατή. Από ένα σημείο και μετά η μείωση του πλάτους έχει αντίθετα αποτελέσματα.



Σχήμα 97: Επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στην ευχρίνεια του φάσματος

Στην Ειχόνα 97 και Ειχόνα 98 που αχολουθούν φαίνεται η επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στις δύο παραμέτρους. Στην Ειχόνα 97, όσο μιχραίνει η σχισμή εισόδου, τόσο λεπταίνουν οι φασματιχές γραμμές και η μεταξύ τους επιχάλυψη.



Σχήμα 98: Επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στην ένταση του φάσματος

6.1.2.2 Φωτοπολλαπλασιαστής

Πολύ συχνά τα οπτικά σήματα που καταγράφονται και επεξεργάζονται είναι ασθενή. Για να είναι δυνατή η καταγραφή και η επεξεργασία τους, χρησιμοποιούνται διάφοροι ανιχνευτές φωτονίων, οι οποίοι μετατρέπουν το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό και ταυτόχρονα το ενισχύουν, έτσι ώστε να μπορεί να καταγραφεί και να γίνει αντικείμενο επεξεργασίας.

Ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι ένα όργανο πολύ σημαντικό στη φασματοσκοπία. Στην Εικόνα 99 φαίνονται τα βασικά μέρη ενός φωτοπολλαπλασιαστή.



Σχήμα 99: Διαγραμματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των ηλεκτρικών κυκλωμάτων ενός φωτοπολλαπλασιαστή

Η φωτοευαίσθητη κάθοδος του οργάνου έχει την ιδιότητα να εκπέμπει ηλεκτρόνια κάθε φορά που πάνω της προσπίπτει ένα φωτόνιο. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε ηλεκτρικό πεδίο τέτοιο, που οδηγούν σε διαδοχικά ηλεκτρόδια (δύνοδοι) και έχουν την ιδιότητα να εκπέμπουν αρκετά ηλεκτρόνια για κάθε ένα ηλεκτρόνιο που προσπίπτει σε αυτά. Η δύνοδος βρίσκεται σε δυναμικό 90 Volts σε σχέση με την κάθοδο, η δύνοδος βρίσκεται σε δυναμικό 90 Volts σε σχέση με την δύνοδο κ.ο.κ. Με αυτόν τον τρόπο, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την κάθοδο πολλαπλασιάζονται στην πρώτη δύνοδο. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την πρώτη δύνοδο πολλαπλασιάζονται από τη δεύτερη κ.ο.κ. Στο τέλος της διαδρομής των ηλεκτρονίων, για κάθε φωτόνιο που έφτασε στην κάθοδο του οργάνου παράγονται από 106 έως και 107 ηλεκτρόνια, τα οποία οδηγούνται στην άνοδο. Όπως είναι προφανές, το οπτικό σήμα έχει πια μετατραπεί σε ηλεκτρικό, που μπορεί να μετρηθεί και να ενισχυθεί περισσότερο, εάν υπάρχει ανάγκη.

Οι φωτοπολλαπλασιαστές είναι πολύ ευαίσθητοι στην υπεριώδη και την ορατή ακτινοβολία και έχουν πολύ μικρούς χρόνους απόκρισης. Επειδή η έκθεση σε έντονο φως μπορεί να καταστρέψει το όργανο, είναι σκόπιμο να προφυλάσσονται με κατάλληλα καλύμματα.

6.1.2.3 Η οπτική ίνα

Η κατασκευή των οπτικών ινών βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης. Υπάρχουν πολλές γωνίες με τις οποίες το φως μπορεί να εισέλθει σε μία οπτική ίνα και να δημιουργήσει διαφορετικές γωνίες προσβολής της επικάλυψης, οι οποίες αναφέρονται ως ρυθμοί ή συχνότητες (modes) και αντιστοιχούν σε εγκάρσιους ρυθμούς ταλάντωσης. Οι ίνες που υποστηρίζουν πολλές συχνότητες διερχόμενου φωτός ονομάζονται πολύτροπες (MMF), ενώ εκείνες που μπορούν να μεταφέρουν μόνο μιας συχνότητας φως ονομάζονται single – mode fibers (SMF).

Οι μονότροπες οπτικές ίνες έχουν συνήθως διάμετρο πυρήνα περίπου $8-10 \ \mu m$, ενώ οι πολύτροπες $50-100 \ \mu m$. Οι μονότροπες οπτικές ίνες, σε αντίθεση με τις πολύτροπες, δεν διαχέουν τη δέσμη φωτός αλλά απαιτούν συγκέντρωση φωτός μεγάλης έντασης σε πυρήνα μικρής διαμέτρου, γεγονός που απαιτεί τη χρήση *laser*. Δηλαδή, η διάμετρος του πυρήνα να είναι στο ίδιο επίπεδο του μήκους χύματος του εκπεμπόμενου οπτικού σήματος. Η δομή των αγωγών φωτός που χρησιμοποιούνται ως οπτικές ίνες ίνες φαίνεται στην Εικόνα 100.



 $\Sigma\chi$ ήμα 100: Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής ίνας

Ο εσωτερικός κυλινδρικός κεντρικός πυρήνας (core) κατασκευάζεται συνήθως από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου (σε καθαρή μορφή σχεδόν διαφανές γυαλί). Συγκεκριμένα, εάν το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί είναι γυαλί, ο δείκτης διάθλασης του είναι περίπου 1.5. Ο περιορισμός μέσα στον πυρήνα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που διαδίδεται κατά τον άξονα (κυματοδήγηση), επιτυγχάνεται κάνοντας το δείκτη διάθλασης του πυρήνα μόλις περί το 1% μεγαλύτερο από αυτόν του μανδύα, ώστε να επανέρχεται το φως προς τον πυρήνα και να αποτρέπεται η διαφυγή του προς τον μανδύα.

Το περίβλημα ή μανδύας (cladding) περιβάλλει τον πυρήνα και αποτελείται από στρώμα γυαλιού πυριτίου ή πλαστικού υλικού με χαμηλό δείκτη διάθλασης. Το σύνολο προστατεύεται από πλαστικό στρώμα που αποτελείται από πολυαμίδια ή νήματα αρμιδίου και αυξάνει την αντοχή της ίνας.

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε μονότροπη ίνα από χαλαζία (quartz), η οποία φαίνεται στην Εικόνα 6.101. Η ίνα τοποθετείται κοντά στην βάση πάνω στην οποία τοποθετείται ο στόχος και κοιτάει απευθείας το πλάσμα με στόχο να συλλέξει τον εκπεμπόμενο φθορισμό και να τον οδηγήσει στον μονοχρωμάτορα.



Σχήμα 101: Οπτική ίνα της πειραματικής διάταξης

6.1.3 Διαδικασία εγχάραξης των λεπτών υμενίων ZnO και $CuInGaSe_{(1-x)}Tex$

Η διαδικασία εγχάραξης του λεπτού υμενίου οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) το οποίο προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Heliosphera, με χρήση laser (laser scribing) περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Αρχικά βάζουμε σε λειτουργία το Nd : YAG laser για να ζεσταθεί.
- Στη συνέχεια, ευθυγραμμίζουμε το μονοχρωμάτορα και ανοίγουμε την τάση της γεννήτριας τροφοδοσίας για τον φωτοπολλαπλασιαστή σε τάση <700Volts.
- Επιλέγουμε στο μονοχρωμάτορα το μήκος κύματος της δέσμης που θέλουμε να καταγράψουμε. Για το υμένιο του οξειδίου του ψευδαργύρου, ZnO, τον ρυθμίζουμε στα 636.23nm, γιατί στην περιοχή αυτή εμφανίζεται δυνατή γραμμή ψευδαργύρου. Για τα υμένια του χαλκοπυρίτη, CIGS, τον ρυθμίζουμε στα 522nm, γιατί στην περιοχή αυτή εμφανίζονται τρεις (3) δυνατές γραμμές χαλκού (Cu).
- Συγχρονίζουμε τον παλμογράφο με το laser, μέσω της φωτοδιόδου.

- Ρυθμίζουμε τη δέσμη του laser έτσι ώστε να πέφτει κάθετα πάνω στο στόχο και ελέγχουμε για τυχόν ανακλάσεις της δέσμης.
- Καταγράφουμε και ρυθμίζουμε την ενέργεια του laser με τη βοήθεια ενός ενεργόμετρου.
- Βελτιστοποιούμε τη θέση της οπτικής ίνας για να έχουμε καλύτερο σήμα στον παλμογράφο.
 (Για τη βελτιστοποίηση της θέσης της οπτικής ίνας χρησιμοποιούμε bulk στόχο Cu:
 - Τοποθετείται ο στόχος Cu πάνω στην κινούμενη βάση και η δέσμη του laser προσπίπτοντας στην επιφάνεια του bulk Cu, την αποδομεί παράγοντας πλάσμα. Ο φθορισμός συλλέγεται από την οπτική ίνα και απεικονίζεται στην σχισμή του μονοχρωμάτορα, μέσω δύο φακών εστίασης.
 - Στη συνέχεια, ευθυγραμμίζουμε το μονοχρωμάτορα και ανοίγουμε την τάση της γεννήτριας τροφοδοσίας για τον φωτοπολλαπλασιαστή σε τάση <700Volts.
 - Το οπτικό σήμα της εξερχόμενης από το μοχρωμάτορα ακτινοβολίας, διέρχεται από τον φωτοπολλαπλασιαστή, όπου μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ενισχύεται και καταλήγει στον παλμογράφο).
- Κινώντας τον εστιαχό φαχό, μέσω του μιχρομετριχού χοχλία και παρατηρώντας το σήμα στον παλμογράφο, βρίσχουμε το σημείο εστίασης του φαχού, το οποίο προχύπτει όταν μεγιστοποιείται η ένδειξη του παλμογράφου.
- Στην συνέχεια, τοποθετούμε το στόχο στον οποίο θέλουμε να πραγματοποιήσουμε εγχάραξη.
- Τέλος, ρυθμίζουμε την ταχύτητα κίνησης της βάσης και πραγματοποιούμε την εγχάραξη.

7 Αποτελέσματα

7.1 Πειραματικά δείγματα

Τα πειραματικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν βιομηχανικά δείγματα λεπτών υμενίων οξειδίου του Ψευδαργύρου πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού της ελληνικής εταιρείας παραγωγής φωτοβολταϊκών 2ης γενιάς Heliosphera, καθώς και λεπτά υμένια χαλκοπυρίτη $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_{(1-x)}Te_x$, που αναπτύχθηκαν με την μέθοδο e - beam evaporation για $x \in [0, 1]$ με βήμα 0,2.

7.2 Εγχάραξη δειγμάτων με χρήση laser

Σκοπός μας είναι το πλάτος του καναλιού να είναι ~ 50μm, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τις προδιαγραφές της βιομηχανίας. Επίσης, η επιφάνεια του παραγόμενου καναλιού θέλουμε να είναι καθαρή, χωρίς υπολείμματα υλικού, τα οποία θα δημιουργούσαν βραχυκύκλωμα κατά τη λειτουργία της φωτοβολταϊκής κυψέλης, ενώ τα «τοιχώματα» του καναλιού θέλουμε να είναι όσο το δυνατόν πιο κάθετα.

Επίσης, επιδιώχεται όσο το δυνατό μείωση της θερμιχά επηρεασμένης ζώνης (Heat Affected Zone H.A.Z.) στα πλαϊνά του χάθε χαναλιού (Ειχόνα 102). Για να επιτευχθούν οι προαναφερόμενες προδιαγραφές, προσπαθήσαμε η διατομή της δέσμης του laser που χρησιμοποιήσαμε χατά την εγχάραξη, να είναι όσο το δυνατόν πιο ομογενής, χάτι το οποίο το επιτύχαμε με μια σειρά δύο χυχλικών διαφραγμάτων, τα οποία χαι περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 6⁰. Με την χρήση τους, προσπαθήσαμε να ομογενοποιήσουμε τη δέσμη του laser(ομοιόμορφη χατανομή της ενέργειας), αποχόπτοντας τα μέρη της δέσμης τα οποία είχαν χαμηλότερη ενέργεια σύμφωνα με το Gaussian προφίλ.

Τέλος, υπολογίσαμε την αλληλοεπικάλυψη των αποδομούμενων περιοχών (overlap) να μην υπερβαίνει το 30%, ρυθμίζοντας την ταχύτητα κίνησης του δείγματος κατά την διάρκεια της εγχάραξης (scribing). Η μικρή αλληλοεπικάλυψη σε συνδυασμό με μικρές τιμές ενεργειών laser, βοηθά στην αντιμετώπιση του φαινομένου της H.A.Z.



Σχήμα 102: Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (Heat Affected Zone - H.A.Z.)

Ένα άλλο στοιχείο που έχει παρατηρηθεί και θέλουμε να αποφύγουμε, είναι μία αποκόλληση – ανασήκωση του υμενίου στις άκρες της αποδομημένης περιοχής. Καθώς η δέσμη του *laser* προσπίπτει στο στερεό υλικό, δημιουργείται ατμός μετάλλου, ο οποίος ανεβαίνει προς τα πάνω, στερεοποιείται και επικάθεται στις άκρες. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία και εξηγείται στην Εικόνα 103.





Τέλος, κατά την εγχάραξη (scribing) στόχος μας είναι να μην αποδομείται ("τρώμε") το υλικό του υποστρώματος, στην περίπτωσή μας του γυαλιού, αλλά σε μία ολοκληρωμένη ηλιακή κυψέλη που μετά το διαφανές παράθυρο του ZnO, ακολουθούν ο απορροφητής (CIGS) και το Mo, δεν επιθυμούμε να υπάρχουν υπολείμματα υλικού τα οποία θα δημιουργούν προβλήματα στην ροή του ρεύματος μεταξύ των ηλιακών κυψελών.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων μεταβάλαμε διάφορες παραμέτρους με στόχο να πετύχουμε το πιο στενό και "καθαρό" από υπολείμματα κανάλι (κανάλι πολύ μικρού πλάτους). Μία βασική παράμετρος είναι η ενέργεια του *laser*.

Εκτελέσαμε εγχαράξεις σε διαφορετικές ενέργειες, με στόχο να βρούμε τη βέλτιστη τιμή ώστε να έχουμε πλήρη αποδόμηση, χωρίς καψίματα και να μην εμφανίζεται σε μεγάλη έκταση η θερμικά επηρεασμένη ζώνη H.A.Z.. Εν συνεχεία, ρυθμίσαμε την ταχύτητα κίνησης της βάσης- τράπεζας, που φέρει το προς εγχάραξη δείγμα, ώστε να έχουμε επικάλυψη περί τα 30% και να μην εμφανίζονται υπολείμματα ZnO ή χαλκοπυρίτη στο κανάλι. Ακόμα, μεταβάλλαμε την διάμετρο των διαφραγμάτων D1 και D2. Στόχος ήταν να μελετήσουμε την επιρροή της γεωμετρίας της δέσμης στη μορφολογία της αποδομημένης περιοχής, το πλάτος του καναλιού και την H.A.Z..

Επίσης για σειρά εγχαράξεων μεταβάλλαμε τόσο την ενέργεια του Laser, όσο και την ταχύτητα προώσεως του DC-κινητήρα της βάσης. Ταυτόχρονα μεταβάλλαμε και την απόσταση του φακού εστίασης από τον στόχο, για να βρούμε τη βέλτιστη εστιακή απόσταση και να πετύχουμε μικρότερο κανάλι.

Στην πειραματική μας διάταξη μετά από το διάφραγμα D1 και πριν από τον συγκεντρωτικό φακό εστίασης της δέσμης, για να οδηγηθεί στον προς αποδόμηση στόχο, παρεμβάλλουμε έναν Καθρέπτη ή Πρίσμα(prisma), κατά περίπτωση. Στόχος μας είναι με την παρεμβολή αυτών, η δέσμη του laser να οδηγείται κάθετα στο υμένιο και να μην έχουμε ανακλάσεις που θα αλλιώσουν την μορφολογία της αποδομημένης περιοχής.

Η πειραματική διάταξη με το διάφραγμα D2, τον εστιακό φακό και το στόχο φαίνεται στην Εικόνα 104 που ακολουθεί.



Σχήμα 104: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης με το διάφραγμα D2 και τον εστιακό φακό

Η παραπάνω διάταξη, διέπεται από την σχέση:

$$d_{oF} = \frac{d_o f}{z_o} \tag{100}$$

όπου,

- doF: η διάμετρος της αποδομούμενης περιοχής
- do: η διάμετρος του διαφράγματος D2
- f: η εστιαχή απόσταση του συγχεντρωτιχού φαχού
- z_o : η απόσταση από το διάφραγμ
αD2μέχρι το φακό εστίασης.

Από τα παραπάνω, προχύπτει ότι όσο πιο πολύ αυξάνουμε την απόσταση μεταξύ του διαφράγματος και εστιαχού φαχού, σε συνδυασμό με την μείωση της διαμέτρου του διαφράγματος, τόσο πιο μιχρή θα γίνει η διάμετρος της αποδομούμενης περιοχής. Καθ' αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται χαλύτερη ομοιομορφία της δέσμης του *laser* που φτάνει τελιχά στο στόχο, χαθώς χρατάμε το μέρος της δέσμης με την μεγαλύτερη ενέργεια χαι αποχόπτουμε τις περιοχές με τις μιχρότερες ενέργειες.

Στα πειράματα, κρατήσαμε σταθερή την απόσταση διαφράγματος (D2) – φακού εστίασης και μεταβάλλαμε την διάμετρο του διαφράγματος D2. Διαπιστώσαμε ότι όσο μειώναμε τη διάμετρο του D2, τόσο πιο πολύ μειωνόταν και η διάμετρος της αποδομούμενης περιοχής, όπως και το πλάτος του καναλιού μειώνεται.

Μεταβάλλαμε όμως την απόσταση μεταξύ φαχού εστίασης – στόχου (96mm και 88mm). Όπως παρατηρήθηκε, όσο πιο μεγάλη είναι αυτή η απόσταση, τόσο αυξάνεται η διάμετρος και η ανομοιομορφία της αποδομούμενης περιοχής.

Την απόσταση του φαχού εστίασης από τον στόχο την μετρήσαμε από την άνω αχμή του φαχού έως την χινητή βάση πάνω στην οποία τοποθετούμε τον στόχο, όπως φαίνεται χαι στην Ειχόνα 105 που αχολουθεί.



Σχήμα 105: Απόσταση άνω ακμής φακού εστίασης – βάσης τοποθέτησης στόχου της πειραματικής διάταξης

Τα κανάλια που δημιουργήθηκαν από τις εγχαράξεις μελετήθηκαν αρχικά με οπτικό μικροσκόπιο για να ελεγχθούν ποιοτικά τα δημιουργηθέντα κανάλια ως προς την ομοιομορφία, τα καψίματα, τις αλληλοκαλύψεις (overlap) κ.λ.π., καθώς και για να μετρηθεί το πλάτος των καναλιών τους. Εν συνεχεία, στο ατομικό μικροσκόπιο δυνάμεων AFM μελετήσαμε την μορφολογία τους, εξάγοντας λεπτομερή εικόνα για την μορφολογία του καναλιού και για την πλήρη ή μερική αποδόμησή του. Το AFM μπορεί να σαρώνει περιοχή μέχρι και 50μm. Για το λόγο αυτό, στις εικόνες που ακολουθούν δεν φαίνεται όλη η αποδομημένη περιοχή, αλλά μόνο ένα μέρος της, αφού μας ενδιέφερε κυρίως η δομή των «τοιχωμάτων» του καναλιού, το εσωτερικό του καναλιού και πως επηρεάζεται κάθε φορά η θερμικά επηρεασμένη ζώνη H.A.Z.

7.2.1 Εγχάραξη δειγμάτων ZnO με χρήση laser

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο στόχος της εγχάραξης των υμενίων ήταν η δημιουργία καναλιών 50μm, με πολύ καλή ποιότητα επιφάνειας του καναλιού και όσο το δυνατόν μικρότερη HAZ. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν κατά την εγχάραξη υμενίων είναι:

- Η πυχνότητα του $laser \ [mJ/p]$
- Τα διαφράγματα της διάταξης D1 και D2 [mm]
- Η ταχύτητα πρόωσης της βάσης [Volts]
- Η εστιαχή απόσταση φαχού υμενίου [mm]
- Κατεύθυνση δέσμης laser προς τον στόχο [Καθρέφτης ή Πρίσμα]

Για την εγχάραξη των βιομηχανικών δειγμάτων ZnO λήφθηκαν 4 διαφορετικές περιπτώσεις για τους παραπάνω παράγοντες, λαμβάνοντας σταθερό μόνο το άνοιγμα του διαφράγματος D1 στα 6mm. Μετά τις εγχαράξεις χρησιμοποιήθηκε το ατομικό μικροσκόπιο δυνάμεων (AFM) για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των παραγόμενων καναλιών.

Κατά την 1η περίπτωση, κρατήθηκαν σταθεροί όλοι οι παράγοντες εκτός της ενέργειας του laser. Για τα διαφράγματα της πειραματικής διάταξης οι τιμές ήταν D1 = 6mm και D2 = 2mm, ενώ

η ταχύτητα της κινητής τράπεζας ήταν 2Volts. Αχόμα, η εστιαχή απόσταση φαχού και υμενίου ήταν στα 88mm και για την κατεύθυνση του laser χρησιμοποιήθηκε καθρέφτης. Τέλος, για την μεταβλητή ενέργεια του laser επιλέχθηκαν 6 τιμές με εύρος από 0.7mJ/p έως 2.0mJ/p.



Σχήμα 106: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 0.7mJ/p (αριστερά) και 1.0mJ/p (δεξιά)



Σχήμα 107: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.5mJ/p (αριστερά) και 1.25mJ/p (δεξιά)



Σχήμα 108: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 2.0mJ/p (αριστερά)και 1.75mJ/p (δεξιά)



Σχήμα 109: Κανάλι από μιχρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου $laser \ 0.7 mJ/p$



Σχήμα 110: Κανάλι από μιχρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0 mJ/p



Σχήμα 111: Κανάλι από μικρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~1.25 mJ/p



Σχήμα 112: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.25mJ/p, ταχύτητα 2Volts, D2 = 2mm και εστιακή απόσταση d = 88mm



Σχήμα 113: Κανάλι από μι
κρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.50 mJ/p



Σχήμα 114: Κανάλι από μι
κρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.75 mJ/p



Σχήμα 115: Κανάλι από μιχρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser~2.0 mJ/p

Από τις Εικόνες 106 έως 115 παρατηρούμε ότι για καμιά από τις ενέργειες που χρησιμοποιηθήκαν για την συγκεκριμένη ταχύτητα πρόωσης δεν έχουμε πλήρη αποδόμηση του στόχου. Η βελτίωση της αποδόμησης των καναλιών είναι αναλογική με την αύξηση της ενέργειας της δέσμης. Επίσης, το κανάλι με πλάτος κοντά στον στόχο εμφανίζεται αυτό με την μικρότερη ενέργεια της δέσμης (0.7mJ/p). Το κανάλι που παρουσίασε την καλύτερη δομή (σχετικά μικρό πλάτος και σχετική ομοιομορφία στα τοιχώματα) είναι το κανάλι της Εικόνας 111 που δέχτηκε 1.25mJ/p.

Κατά την 2η περίπτωση, η μεταβλητή παράμετρος παρέμεινε η ενέργεια του laser. Επίσης, αυξήθηκε το άνοιγμα του 20υ διαφράγματος στα 3mm, ενώ το διάφραγμα D1 δεν μεταβλήθηκε (D1 = 6mm). Η ταχύτητα της βάσης (2Volts), η εστιαχή απόσταση (88mm) έμειναν σταθερά, καθώς και η χρήση καθρέφτη σε αυτή την περίπτωση. Οι τιμές του laser που επιλέχθηκαν είχαν εύρος από 1mJ/p έως 2mJ/p με βήμα 0.25mJ/p.



Σχήμα 116: Κανάλι από μικρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~1.25 mJ/pκα
ι1.0 mJ/p



Σχήμα 117: Κανάλι από μι
χρο – επεξεργασία ZnO,με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.75 mJ/pχαι1.5 mJ/p



Σχήμα 118: Κανάλι από μικρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~2.0 mJ/pκα
ι1.75 mJ/p



Σχήμα 119: Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/p



Σχήμα 120: Κανάλι από μικρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~1.25 mJ/p



Σχήμα 121: Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.25mJ/p



Σχήμα 122: Κανάλι από μι
κρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.5mJ/p



Σχήμα 123: Κανάλι από μικρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.75 mJ/p

Όπως παρατηρήθηκε και στην προηγούμενη σειρά εγχαράξεων, όμοια και σε αυτή τη σειρά εγχαράξεων δεν είναι δυνατή η πλήρη αποδόμηση των καναλιών, παρά το γεγονός ότι στις υψηλότερες ενέργειας εμφανίζεται μεγαλύτερη αποδόμηση. Ακόμα, στα τοιχώματα των καναλιών παρατηρείται λόγω της ανομοιομορφίας της δέσμης *laser* συσσωρευμένη ενέργεια, καθώς και αλληλοεπικαλύψεις. Τέλος, το πλάτος των καναλιών αυξάνεται όσο αυξάνεται και η ενέργεια του *laser*.

Κατά την 3η περίπτωση, η ενέργεια του laser ήταν εκ νέου μεταβλητή. Η εστιακή απόσταση αυξήθηκε στα 96mm και για την κατεύθυνση του laser επιλέχθηκε πρίσμα. Το άνοιγμα του διαφράγματος D2 μειώθηκε στα 2mm και το διάφραγμα D1 παρέμεινε σταθερό στα 6mm, ενώ η ταχύτητα της βάσης έμεινε στα 2Volts. Για την συγκεκριμένη περίπτωση έγιναν 3 εγχαράξεις με τιμές 1mJ/p, 1.5mJ/p και 2mJ/p αντίστοιχα.



Σχήμα 124: Κανάλι από μιχρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0 mJ/p



Σχήμα 125: Κανάλι από μιχρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0 mJ/p



Σχήμα 126: Κανάλι από μι
κρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.5mJ/p



Σχήμα 127: Κανάλι από μιχρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου $laser \ 2.0 mJ/p$

Όπως παρατηρήθηκε και στην προηγούμενη σειρά εγχαράξεων δεν είναι δυνατή η πλήρη αποδόμηση των καναλιών, παρά το γεγονός ότι στις υψηλότερες ενέργειας εμφανίζεται μεγαλύτερη αποδόμηση. Ακόμα, στα τοιχώματα των καναλιών παρατηρείται λόγω της ανομοιομορφίας της δέσμης *laser* συσσωρευμένη ενέργεια, καθώς και αλληλοεπικαλύψεις. Τέλος, το πλάτος των καναλιών αυξάνεται όσο αυξάνεται και η ενέργεια του *laser*.

Τέλος, για την 4η περίπτωση, ως μεταβλητό μέγεθος επιλέχθηκε η ταχύτητα κίνησης των κινητήρων της βάσης. Για τα διαφράγματα χρησιμοποιήθηκαν οι προηγούμενες τιμές (D1 = 6mm και D2 = 2mm), καθώς και για την εστιακή απόσταση φακού – υμενίου (96mm), ενώ για την κατεύθυνση του laser επιλέχθηκε το πρίσμα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 5 εγχαράξεις και οι τιμές της ταχύτητας πρόωσης που επιλέχθηκαν ήταν από 0.5Volt έως 2.0Volts.



Σχήμα 128: Κανάλι από μιχρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0mJ/p και ταχύτητες από 0.5Volt έως 1.5Volts (από αριστερά προς τα δεξιά)



Σχήμα 129: Κανάλι από μι
χρο – επεξεργασία ZnO,με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.0mJ/p και ταχύτητα2.0Volts



Σχήμα 130: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1mJ/p και ταχύτητα 2Volts και D2 = 2mm, d = 96mm



Σχήμα 131: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1mJ/p και ταχύτητα 2Volts, D2 = 2mm, d = 96mm



Σχήμα 132: Κανάλι από μικρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/p και ταχύτητ
α1.5Volts



Σχήμα 133: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής και εντός του καναλιού, της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1mJ/p και ταχύτητα 1.5Volts, D2 = 2mm, d = 96mm


Σχήμα 134: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1mJ/p και ταχύτητα 1.5Volts, D2 = 2mm, d = 96mm



Σχήμα 135: Κανάλι από μι
χρο – επεξεργασία ZnO, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p
 και ταχύτητα1.0 Volt



Σχήμα 136: Κανάλια από μικρο – επεξεργασί
αZnO,με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/pκαι ταχύτητ
α0.75Volt



Σχήμα 137: Κανάλι από μι
κρο – επεξεργασία ZnO,με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.0mJ/p και ταχύτητα0.5Volt



Σχήμα 138: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1mJ/p, ταχύτητα 0.5Volt, D2 = 2mm και εστιακή απόσταση d = 96mm



Σχήμα 139: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του ZnO, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1mJ/p, ταχύτητα 0.5Volt, D2 = 2mm και εστιακή απόσταση d = 96mm

Στην τελευταία σειρά εγχαράξεων, όπως φαίνεται στις Ειχόνες 128 έως 139, το πλάτος των καναλιών είναι κοντά στο στόχο των 50μm, χωρίς ωστόσο να επιτυγχάνεται πλήρη αποδόμηση σε μεγάλες ταχύτητες πρόωσης. Παρουσιάζονται επίσης αρκετές αλληλοκαλύψεις, οι οποίες οδηγούν στην οξείδωση αρκετών περιοχών. Πλήρης αποδόμηση του καναλιού έχουμε για την μικρότερη ταχύτητα (0.5Volt) που δοκιμάστηκε, με ομοιόμορφη HAZ και στις δύο πλευρές των τοιχωμάτων, που όμως δεν θα επηρεάσει την μετέπειτα λειτουργία της κυψέλης, όπως παρατηρείται από την βιβλιογραφία.

7.2.2 Εγχάραξη δειγμάτων χαλκοπυρίτη CIGS με χρήση laser

Λαμβάνοντας υπόψιν όπως παράγοντες εγχάραξης που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκαν 13 εγχαράξεις με χρήση laser σε φωτοβολταϊκά 2ης γενιάς με βάση το χαλκοπυρίτη. Τα υμένια που εγχαράχθηκαν ήταν $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_{(1-x)}Te_x$, που αναπτύχθηκαν με την μέθοδο e-beam evaporation για $x \in [0,1]$ με βήμα 0.2. Οι στόχοι των εγχαράξεων ήταν όπως και προηγουμένως, η δημιουργία καναλιών πλάτους $50\mu m$, με καλή ποιότητα επιφανείας και μικρή θερμικά επηρεασμένη ζώνη. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε το ατομικό μικροσκόπιο δυνάμεων (AFM) για τον προσδιορισμό όπως μορφολογίας των παραγόμενων καναλιών.

Για να υπολογιστεί η εστιαχή απόσταση φαχού χρησιμοποιήθηχε η ανιχνευτιχή διάταξη πλάσματος (οπτιχή ίνα, φασματόμετρο, φωτοπολλαπλασιαστής χαι παλμογράφος). Συγχεχριμένα, ορίζουμε τον μονοχρωμάτορα στα 522nm, στο μήχος χύματος που γνωρίζουμε ότι εμφανίζονται τρεις δυνατές φασματιχές γραμμές Cu. Το φάσμα εχπομπής του Cu συλλέγεται με τη βοήθεια όπως οπτιχής ίνας χαι εμφανίζεται στον παλμογράφο, από τον οποίο βρίσχουμε την χατάλληλη εστιαχή απόσταση, όταν έχουμε μέγιστο εχπεμπόμενο σήμα.

Στην αρχική εγχάραξη επιλέξαμε για ενέργεια του laser τα 2.8mJ/p με ταχύτητα πρόωσης όπως βάσης τα 2Volts και τα 4Volts. Το διάφραγμα D1 επιλέξαμε να είναι ανοιχτό, ενώ το διάφραγμα D2 είχε τιμή 2mm και για την κατεύθυνση όπως δέσμης του laser χρησιμοποιήσαμε πρίσμα.



Σχήμα 140: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~2.8 mJ/pκαι ταχύτητ
α4.0 Volts



 Σ χήμα 141: Κανάλια από μι
κρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου
 laser~2.8 mJ/pκαι ταχύτητα2.0 Volts

Όπως φαίνεται στις Εικόνες 140 και 141, για ταχύτητα πρόωσης 4Volt παρουσιάζεται πολύ μεγάλο κανάλι (150µm) χωρίς να έχει αποδομηθεί σωστά. Επίσης, στην δεξιά πλευρά του καναλιού εμφανίζεται μεγάλη συσσώρευση ενέργειας λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής της δέσμης ενέργειας. Τέλος, στην αριστερή πλευρά του καναλιού παρατηρείται ένα παράλληλο κανάλι, η οποία οφείλεται σε κάποια ανάκλαση της δέσμης, που πρέπει να αποκοπεί. Με τη μείωση της ταχύτητας στα 2Volts το πλάτος του καναλιού που παράγεται είναι εξαιρετικά κοντά στο στόχο (55 – 60µm), το οποίο συνδυάζεται με την πλήρη αποδόμηση της περιοχής. Ωστόσο, εμφανίζεται εκ νέου παράλληλο κανάλι στην αριστερή πλευρά και έντονη συσσώρευση ενέργειας στο δεξιό τοίχωμα.



Σχήμα 142: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο *laser* ενέργειας 2.8mJ/p, ταχύτητα 2Volts



Σχήμα 143: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο *laser* ενέργειας 2.8mJ/p, ταχύτητα 2Volts

Από τις εικόνες του AFM, μπορούμε να σχηματίσουμε μια πιο λεπτομερή άποψη για τα τοιχώματα του καναλιού, τα οποία δεν παρουσιάζουν τελικά την επιθυμητή καθετότητα. Ακόμα, γίνεται πιο εμφανής η αποδόμηση υλικού από την HAZ, η οποία οφείλεται στην υψηλή ενέργεια που χρησιμοποιήσαμε.

Εν συνεχεία, μειώσαμε την ενέργεια της δέσμης του laser, την ταχύτητα πρόωσης και αντικαταστήσαμε τον καθρέφτη με πρίσμα, ώστε να μειωθεί η διάσπαση υλικού από την HAZ και να εξαλειφθούν οι ανακλάσεις που παρουσιάζονται στη δέσμη ενέργειας, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, η ενέργεια μειώθηκε στο 1mJ/p και η ταχύτητα στα 2.5Volts. Τέλος, ρυθμίσαμε το διάφραγμα D1 στα 6mm και το D2 στα 2mm.



 Σ χήμα 144: Κανάλια από μι
κρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.0 mJ/pκαι ταχύτητα2.5 Volts



Σχήμα 145: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 2.5Volts



Σχήμα 146: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο *laser* ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 2.5Volts

Όσον αφορά τα νέα πειραματικά δεδομένα παρατηρούμε, ότι δημιουργήθηκε κανάλι 40μm με πλήρη αποδόμηση του στόχου και παράλληλα δεν εμφανίστηκαν παράπλευρα κανάλια εξαιτίας των ανακλάσεων. Ωστόσο, υπάρχουν περιοχές της HAZ, στις οποίες έχουμε αποδόμηση υλικού, ενώ ταυτόχρονα στα τοιχώματα του καναλιού έχει γίνει εναπόθεση ατμοποιημένου υλικού, το οποίο στερεοποιήθηκε.

Για να βελτιώσουμε το προφίλ της δέσμης του *laser* δοχιμάσαμε την τεχνιχή της αποεστίασης (*defocused*) για 2mm χαι 4mm εχτός εστιαχής απόστασης. Σύμφωνα με την αποεστίαση, προχαλείται άνοιγμα της δέσμης ενέργειας χαι έτσι έχουμε μεγαλύτερη ενέργεια περιμετριχά της δέσμης. Οι υπόλοιποι παράγοντες έμειναν αμετάβλητοι.



Σχήμα 147: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/pκαι ταχύτητα 2.5Volts, 2mm εκτός εστιακής απόστασης



 Σ χήμα 148: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0 mJ/pκαι ταχύτητα 2.5 Volts,~4mmεκτός εστιακής απόστασης

Κατά την αποεστίαση, τα παραγόμενα κανάλια παρουσιάζουν χειρότερη ποιότητα από τα προηγούμενα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ανομοιομορφία ανάμεσα στις δύο πλευρές των καναλιών, καθώς και αποδομημένη HAZ.

Στην συνέχεια ορίσαμε τα 87mm ως εστιαχή απόσταση από την άνω αχμή του φακού μέχρι και την κινητή βάση, ενώ παράλληλα μειώσαμε την ταχύτητα στα 2Volts. Η ενέργεια του laser (1mJ/p) και τα διαφράγματα D1(6mm) και D2(2mm) παρέμειναν σταθερά.



Σχήμα 149: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/pκαι ταχύτητα 2.0Volts, με εστιαχή απόσταση 87mm



Σχήμα 150: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο *laser* ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 2.0Volts και εστιακή απόσταση 87mm



Σχήμα 151: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, του πυθμένα της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 2.0Volts και εστιακή απόσταση 87mm



Σχήμα 152: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 2.0Volts και εστιακή απόσταση 87mm

Με την νέα εστιαχή απόσταση παρατηρούμε την δημιουργία χαναλιού 40μm, με πλήρη αποδόμηση. Η θερμιχά επηρεασμένη περιοχή εμφανίζει ρωγμές, χωρίς ωστόσο να έχουμε αποδόμηση υλιχού. Οι πλευρές εμφανίζουν ομοιομορφία, ενώ παρατηρείται εναπόθεση υλιχού χυρίως στην αριστερή πλευρά. Τέλος, εμφανίζεται στον πυθμένα του χαναλιού υλιχό πάχους 40nm με πλάτος 20μm, το οποίο οφείλεται στην ανομοιόμορφη δέσμη ενέργειας.

Για τον περιορισμό της HAZ που παρουσιάζεται, ρυθμίσαμε την ενέργεια στα 0.5mJ/p, κρατώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές.



Σχήμα 153: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~0.5mJ/pκαι ταχύτητα 2.0Volts, με εστιακή απόσταση 87mm

Παρατηρείται ότι η μείωση της ενέργειας της δέσμης δεν βοήθησε στην πλήρη αποδόμηση του καναλιού, ενώ παράλληλα εμφανίζεται μεγάλη ανομοιομορφία σε σχέση με την HAZ στις δύο πλευρές, το οποίο οφείλεται στα οπτικά εξαρτήματα της διάταξης.

Στο επόμενο βήμα, για να πετύχουμε καλύτερο και πιο ομοιόμορφο προφίλ μετακινήσαμε το διάφραγμα D2 και αυξήσαμε παράλληλα την ενέργεια στο 1mJ/p.



Σχήμα 154: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/pκαι ταχύτητα 2.0Volts, με εστιακή απόσταση 87mm

Από την Ειχόνα 154 παρατηρήθηχε ότι η ενέργεια του 1mJ/p δεν επαρχεί για την πλήρη αποδόμηση του χαναλιού, όμως η μεταχίνηση του διαφράγματος D2 βοήθησε στην βελτίωση της χατανομής της δέσμης. Για να βελτιώσουμε τα παραπάνω αποτελέσματα επιλέξαμε την αύξηση της ενέργειας χατά 0.25mJ/p.



 Σ χήμα 155: Κανάλια από μι
κρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.25 mJ/pκαι ταχύτητα2.0 Volts,με εστιακή απόστασ
η87 mm



Σχήμα 156: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.25mJ/p, ταχύτητα 2.0Volts και εστιακή απόσταση 87mm

Από την Εικόνα 155 παρατηρούμε την δημιουργία ενός καναλιού ~40μm, στο οποίο όμως εμφανίζονται αρκετά υπολείμματα υλικού. Από την Εικόνα 156 του AFM, διαπιστώνουμε ότι και οι δύο πλευρές εμφανίζουν την επιθυμητή καθετότητα, αλλά και την ύπαρξη μικρής εναπόθεσης υλικού (πάχους ~2μm) στα τοιχώματα, καθώς και την ύπαρξη σκαλοπατιού στον πυθμένα του καναλιού (πάχους ~1μm).

Για περαιτέρω βελτίωση του καναλιού και της καθαρότητας που παρουσιάζει αυξήσαμε την ενέργεια του laser στα 1.5mJ/p. Με την αύξηση της ενέργειας καταφέραμε την πλήρη αποδόμηση της

περιοχής του καναλιού πλάτους 45μm, όμως παράλληλα αυξήθηκε η θερμικά επηρεασμένη περιοχή.

Η χρήση του καθρέφτη για την κατεύθυνση της δέσμης οδήγησε στην παραγωγή καναλιών που παρουσιάζουν έντονα επηρεασμένες πλευρές και τοιχώματα. Για αυτό το λόγο επαναφέραμε το πρίσμα στην πειραματική διάταξη προσαρμόζοντας παράλληλα την ενέργεια της δέσμης σε αρκετά χαμηλότερη ενέργεια και συγκεκριμένα στο 1mJ/p και χωρίς άλλες αλλαγές στους υπόλοιπους παράγοντες.



Σχήμα 157: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/pκαι ταχύτητα 2.0Volts, με εστιακή απόσταση 87mm

Η ύπαρξη υπολειμμάτων στο κανάλι οδήγησε σε μείωση της ταχύτητα των κινητήρων της βάσης κατά το ήμισυ και συγκεκριμένα στο 1Volt.



Σχήμα 158: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/pκαι ταχύτητα 1.0Volt, με εστιακή απόσταση 87mm

Η νέα ταχύτητα δεν βελτίωσε την καθαρότητα της επιφάνειας, για αυτό επιλέχθηκε να μειωθεί εκ νέου στο μισό η ταχύτητα (0.5Volt).



Σχήμα 159: Κανάλια από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser~1.0mJ/pκαι ταχύτητα0.5Volt,με εστιακή απόσταση87mm



 Σ χήμα 160: Κανάλια από μι
κρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου
 laser~1.0mJ/pκαι ταχύτητα0.5Volt,με εστια
χή απόσταση 87mm



Σχήμα 161: Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 0.5Volt και εστιακή απόσταση 87mm



Σχήμα 162: Τρισδιάστατη απειχόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της αχμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλχοπυρίτη, που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.0mJ/p, ταχύτητα 0.5Volt και εστιαχή απόσταση 87mm

Κατά την τελευταία εγχάραξη παρατηρήθηχαν βελτιωμένα αποτελέσματα σε όλους τους τομείς του καναλιού. Αρχικά, το πλάτος του καναλιού μετρήθηκε στα 38μm με πλήρη αποδόμηση στο εσωτερικό του καναλιού. Η θερμικά επηρεασμένη περιοχή παρουσιάζει ομοιομορφία και μικρή έκταση σε σύγκριση με προηγούμενα αποτελέσματα. Τέλος, από τις εικόνες του AFM, παρατηρούμε εναπόθεση υλικού στην κορυφή των τοιχωμάτων, τα οποία όμως παρουσιάζουν αρκετά καλή καθετότητα.

7.2.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα εγχάραξης - Συμπεράσματα

Συγκεντρώνοντας τα βέλτιστα αποτελέσματα της εγχάραξης των λεπτών υμενίω
νZnOκαιCIGS,έχουμε:

	ZnO	CIGS
Ενέργεια Laser $[mJ/p]$	1	1
Δ ιάφραγμα $D1 \; [mm]$	6	6
Δ ιάφραγμα $D2 \; [mm]$	2	2
Ταχύτητα πρόωσης [Volt]	0.5	0.5
Εστιαχή απόσταση $[mm]$	96	87
Τύπος διάταξης	Πρίσμα	Πρίσμα
Πλάτος χαναλιού $[\mu m]$	25-35	39

Πίνακας 1: Βέλτιστα αποτελέσματα εγχαράξεων

Αρχικά, παρατηρούμε ότι το πλάτη των βέλτιστων καναλιών είναι μικρότερα από τον στόχο που τέθηκε στην αρχή των πειραμάτων. Επίσης, είναι εμφανές ότι και τα δύο είδη λεπτών υμενίων μπορούν να κατεργαστούν με σχεδόν ίδιες εργαστηριακές διατάξεις.

8 Βελτιώσεις

Ως χύριος στόχος των προτεινόμενων βελτιώσεων είναι η επίτευξη μείωσης του πλάτους των παραγόμενων καναλιών, καθώς και η βελτίωση της ποιότητας του και ταυτόχρονα μειωμένη ΗΑΖ. Για την βελτίωση των εργαστηριακών αποτελεσμάτων μπορούμε να πραγματοποιήσουμε μια σειρά βελτιώσεων κυρίως στις εργαστηριακές διατάξεις και τον τρόπο λειτουργίας τους. Μερικές από αυτές είναι:

- Η χρησιμοποίηση οπτικής ίνας (optical fiber) ειδικού τύπου που θα βελτιώσει την μεταφορά της δέσμης του laser και θα μειώσει της διάφορες απώλειες σε αυτή
- Η χρήση flat top laser beam shaper, το οποίο μπορεί να μετατρέψει το προφίλ μιας Gaussian δέσμης laser σε flat top, κατά το οποίο παράγονται ποιοτικότερα κανάλια στα υμένια



Σχήμα 163: Αρχή λειτουργίας διαμορφωτή δέσμης

Η επίτευξη ενός flat top προφίλ μπορεί να γίνει με την χρησιμοποίηση ενός excimer laser σε μήχη χύματος 248mm ή 193mm. Με ένα flat top προφίλ δέσμης laser μπορούμε να πετύχουμε χανάλια μιχρότερου πλάτους, χαθώς χαι λόγω των μιχρών μηχών χύματος που λειτουργεί το laser, έχουμε χαλύτερη απορρόφηση ενέργειας από το υμένιο χαι σαν συνέπεια αποδοτιχότερη αποσύνθεση του χαναλιού.



Σχήμα 164: Παράδειγμα διαμόρφωσης δέσμης. Αριστερά Gaussian δέσμη, δεξιά flat top δέσμη

 Για καλύτερη εστίαση της δέσμης του laser μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οπτικές παγίδες (objectives)



Σχήμα 165: Οπτικές παγίδες δέσμης laser

 Συνίσταται η χρήση πηγών laser με διάρχεια παλμών της τάξεως των picoseconds (ps) ή χαι των femptoseconds (fs), διότι οδηγούν σε απευθείας εξάχνωση χαι έτσι προσφέρουν τομές μεγάλης αχρίβειας



Σχήμα 166: Αλληλεπίδραση της διαφορετικής διάρκειας παλμών laser

Από βιομηχανικής και εμπορικής πλευράς η χρονική διάρκεια των εγχαράξεων είναι αρκετά μεγάλη. Για την εγχάραξη πολλών υμενίων ταυτόχρονα είναι δυνατή η χρήση beam splitters, με τους οποίους μπορούμε να διαχωρίσουμε την δέσμη σε παράλληλα κανάλια και να αυξήσουμε την παραγωγικότητα στο ίδιο χρονικό διάστημα. Επίσης, μπορούμε να επιλέξουμε Nd : YAG, μήκους κύματος 355nm, με μεγαλύτερη συχνότητα, ώστε να αντισταθμίσουμε την αύξηση ταχύτητας της κινητής βάσης, με σκοπό την μείωση του χρόνου της κατεργασίας.

Αναφορές

- Alvin D. Compaan, "Photovoltaics: Clean power for the 21st century", Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) p.2170–2180
- [2] Roger A. Messenger, Jerry Ventre,"Photovoltaic Systems Engineering", Taylor & Francis, 2005
- [3] Κονσολάκης Μιχαήλ, 'ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ Θεωρία και εφαρμογές', Πρώτη Έκδοση, Εκδόσεις Αέναος, 2008
- [4] Zeman M., Ηλεκτρονικές σημειώσεις "Semiconductor materials for solar cells", TU Delft, 2014
- [5] Luque A., Hegedus S., "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", John Wiley & Sons Ltd, 2003
- [6] R.W. Miles, K.M. Hynes, I. Forbes, "Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-theart cell development and environmental issues", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 51 (2005) p.1-42
- [7] El Chaara L., lamonta L. A., El Zeinb N., "Review of photovoltaic technologies", Volume 15, Issue 5, June 2011, p.2165–2175
- [8] Χουντάλας Βασίλειος, 'Δομικές και οπτικές ιδιότητες, στοιχειακή ανάλυση και εγχάραξη με laser λεπτών υμενίων CuInGaSe_{1-x}Te_x για φωτοβολταϊκά στοιχείας 2ης γενιάς', Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, 2012
- [9] Μάρκου Ελένη, Ανάπτυξη λεπτών υμενίων ZnO : Μ με Παλμική Εναπόθεση με Laser: Μικρο – εγχάραξη, μελέτη οπτικών και μορφολογικών ιδιοτήτων για φωτοβολταϊκά στοιχεία 2ης γενιάς, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, 2012
- [10] Ζίακας Ιωάννης, Όπτικός Χαρακτηρισμός Χαλκοπυριτικών Απορροφητών σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία', Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, 2012
- [11] Κοράλλη Παναγιώτα, 'Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου μολυβδενίου (Mo) με laser για εφαρμογή στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία', Διπλωματική εργασία, Αθήνα, 2010
- [12] Σταματάκη Μαρία, 'Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους', Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, 2006
- [13] Λαγόπουλος Ισίδωρος, 'Πειραματική Μελέτη Φωτοβολταϊκών Στοιχείων Λεπτών Υμενίων', Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, 2011
- [14] Ρεντούμης Μ., 'Ανάπτυξη Βιομηχανικής Γραμμής Παραγωγής Ανακύκλωσης Φωτοβολταϊκών Πινάκων Κρυσταλλικού Πυριτίου', Μεταπτυχιακή Εργασία, Χανιά, 2015
- [15] Χρήστος Πολυζωΐδης, OPVs (Οργανικά Φωτοβολταϊκά), http://chpolyz.blogspot.gr/ 2013/02/opvs.html
- [16] Neeraj Dwivedi, Sushil Kumar, Atul Bisht, Kamlesh Patel, S. Sudhakar, "Simulation approach for optimization of device structure and thickness of HIT solar cells to achieve $\sim 27\%$ efficiency", Volume 88, February 2013, p.31–41

- [17] Χρίστος Κοΐδης, 'Ανάπτυξη λεπτών υμενίων ZnO σε πολυμερικά υποστρώματα και χαρακτηρισμός, για εφαρμογές σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις', Διπλωματική Εργασία, Θεσσαλονίκη, 2007
- [18] C. Ferrari, F. Melino, M. Pinelli, P. R. Spina, M. Venturini "Overview and Status of Thermophotovoltaic Systems", Energy Proceedia 45 (2014) p.160 – 169
- [19] Τσουχαλάς Δ., Σημειώσεις μεταπτυχιαχού μαθήματος Έργαστηριαχές Τεχνιχές για Νανουλιχά', Διατμηματιχό Πρόγραμμα Μεταπτυχιαχών Σπουδών "Μιχροσυστήματα και Νανοδιατάξεις", ΕΜΠ
- [20] Sethi V.K., Pandey M., Shukla P., "Use of Nanotechnology in Solar PV Cell", International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2, No. 2, April 2011
- [21] Gavin Conibeer, Arthur Willoughby, "Solar Cells Materials Developing Technologies", John Wiley & Sons Ltd, 2014
- [22] Konrad Mertens, "PHOTOVOLTAICS FUNDAMENTALS, TECHNOLOGY AND PRACTICE", John Wiley & Sons Ltd, 2014
- [23] A. McEvoy, L. Castaner, T. Markvart "Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation", Elsevier Ltd, 2013
- [24] Μπίνας Δ., Σημειώσεις μαθήματος 'Ηλεκτρονική Μικροσκοπία', Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- [25] Nie Hong Bin, "Magnetic anisotropy and microstructure of nanocrystalline soft iron-based thin films", PhD Thesis, National University of Singapore, 2003
- [26] Τσιτσιπής Παναγιώτης, Σημειώσεις μαθήματος 'Ηλεκτρονική Φυσική', ΤΕΙ Λαμίας, 2006
- [27] Donald M. Mattox, "Ion plating past, present and future", Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) p.517-521
- [28] Παππάς Σ., 'Παρασκευή με τη μέθοδο sputtering, χαρακτηρισμός και ιδιότητες λεπτών μαγνητικών υμενίων τεχνολογικού ενδιαφέροντος', Διπλωματική Εργασία, Πάτρα, 2008
- [29] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Film, John Wiley & Sons Ltd, 1994
- [30] Ψυλλάχη Πανδώρα, Εργαστηριαχές σημειώσεις 'ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΝΟΤΗ-ΤΑ Α: ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟ-ΓΕΣ', Τμήμα Μηχανολογίας, ΤΕΙ Πειραιά
- [31] Compaan A.D., Matulionis I., Nakade S., "Laser scribing of polycrystalline thin films", Optics and Lasers in Engineering 34 (2000) p.15-45
- [32] A. Burna, M. Muralta, S. Pilza, V. Romanoa, R. Witteb, B. Freib, S. Buechelerc, S. Nishiwakic, L. Krainer, "All fiber laser scribing of $Cu(In, Ga)Se_2$ thin-film solar modules", Physics Procedia 41 (2013) p.713 722
- [33] Μπινώλη Μ., 'Προσομοίωση λειτουργίας φωτοβολταϊκού πλαισίου και έλεγχος απόδοσης του', Διπλωματική Εργασία, Ξάνθη, 2010
- [34] Παπαδάχης Δ., 'ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΦΩΤΟΒΟΛ-ΤΑΪΚΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ', Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, 2010

- [35] Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Μ. Κομπίτσας, «ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ LASER ΣΤΗ ΧΗ-ΜΕΙΑ», Αθήνα, 2005
- [36] Paulius Gecys, Gediminas Raciukaitis, Eimantas Miltenis, Alexander Braunb, Steffen Ragnow, "Scribing of Thin-film Solar Cells with Picosecond Laser Pulses", Physics Procedia 12 (2011) p.141–148
- [37] Συμεωνίδης Κ., 'Ανάπτυξη διμεταλλικών μαγνητικών νανοσωματιδίων με διαμορφούμενη μαγνητική συμπεριφορά', Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη, 2009
- [38] R.S. Adrain, J Watson, "Laser microspectral analysis: a review of principles and applications", Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 17, Number 10, 1984
- [39] "Current technology of beam profile measurement", Carlos B. Roundy.
- [40] "Innovate laser materials processing for Photovoltaics", Oliver Homburg, Paul Harten, Wiley – VCH GmbH & KGaA, Weinheim, 2009
- [41] P. Gecys, G. Raclukaltis, M. Ehrhardt, K. Zimmer, M. Gedvilas, "ps-laser scribing of CIGS films at different wavelengths", 2010, p.101:373-378
- [42] A. Lemkea, D. Ashkenasia, H.J. Eichlerb, "Picosecond laser induced selective removal of functional layers on CIGS thin film solar cells", Physics Procedia 41 (2013) p.769 – 775