



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**CIGS**

**Τεχνολογία Φωτοβολταϊκών Λεπτών Υμενίων:**

**“Οπτικός Χαρακτηρισμός Χαλκοκυριτικών Απορροφητών  
σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία”**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝ. ΖΙΑΚΑΣ**

**Επιβλέπουσα:**

**Επικ. Καθηγ. ΕΜΠ Δρ. Δήμητρα Παπαδημητρίου**

**ΕΜΠ 2012**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**CIGS**

**Τεχνολογία Φωτοβολταϊκών Λεπτών Υμενίων:**

**“Οπτικός Χαρακτηρισμός Χαλκοκυριτικών Απορροφητών  
σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία”**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝ. ΖΙΑΚΑΣ**

**Τριμελής επιτροπή εξέτασης:**

**Επικ. Καθηγ. ΕΜΠ**

**Δρ. Δήμητρα Παπαδημητρίου**

**Αν. Καθηγ. ΕΜΠ**

**Δρ. Παρασκευαΐδης Κωνσταντίνος**

**Καθηγ. ΕΜΠ**

**Δρ. Μανωλάκος Δημήτριος**

.....

ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝ. ΖΙΑΚΑΣ

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

Copyright © ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝ. ΖΙΑΚΑΣ, 2012.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει μετρήσεις που έλαβαν χώρα στον Τομέα Φυσικής στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ), υπό την επίβλεψη της Επικ. Καθηγ. Δρ. Δήμητρας Παπαδημητρίου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την **Επικ. Καθηγ. Δρ. Δήμητρα Παπαδημητρίου** για την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και για την ευκαιρία που μου δόθηκε μέσω αυτής να αποκτήσω πολλές γνώσεις στον τομέα της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Η συνεργασία μας βασίστηκε, από την πρώτη στιγμή, στην αμοιβαία εμπιστοσύνη, ώστε να μπορέσω να αναπτύξω τις δυνατότητές μου στον τομέα αυτό. Ακόμα θα ήθελα να την ευχαριστήσω για τη συνεχή και πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω, επίσης, στο μέλος της ομάδας μας, την **Δρ. Κωνσταντίνα Ανέστου**, που οι συμβουλές της και οι βοήθειές της ήταν πολύτιμες καθ' όλη τη χρονική διάρκεια, των μετρήσεων, και της συγγραφής της διπλωματικής εργασίας.

**ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝ. ΖΙΑΚΑΣ**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά τον οπτικό χαρακτηρισμό χαλκοκυριτικών απορροφητών CIS και CIGS της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Σκοπός της είναι η μελέτη απορροφητών που προβλέπεται να αντικαταστήσουν την τεχνολογία φωτοβολταϊκών πυριτίου. Η τεχνολογία φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων χαλκοκυριτών αναδεικνύεται υπερέχουσα και ως προς την απόδοση και ως προς το κόστος.

Ειδικά, η εργασία αυτή έχει ως στόχο τον ακριβή προσδιορισμό του μεγέθους της περιοχής ενεργειακής απορρόφησης (ενεργειακών χασμάτων) και τη διερεύνηση των παραμέτρων των ενεργειακών μεταβάσεων που επηρεάζουν την απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας σε τριμερείς  $CuInS_2$  (CIS) και τετραμερή  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  (CIGS) σουλφίδια χαλκοκυριτών.

Οι απορροφητές CIS και CIGS μελετώνται με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας Φωτοανακλαστικότητας (Modulated Photoreflectance PR) σε ένα εύρος θερμοκρασιών που εκτείνεται από χαμηλές θερμοκρασίες 10 K έως τη θερμοκρασία δωματίου (RT= 300 K). Τα ενεργειακά χάσματα των  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  (CIGS) εξαρτώνται από την ποσοστιαία σύσταση (% Ga) του απορροφητή και μεταβάλλονται μεταξύ των χασμάτων των αντίστοιχων τριμερών  $CuInS_2$  (CIS) και  $CuGaS_2$  (CGS). Πρώτη φορά καταγράφονται φάσματα σε τόσο μεγάλο εύρος θερμοκρασιών στην οικογένεια των χαλκοκυριτικών σουλφιδίων για τον προσδιορισμό των θεμελιωδών ενεργειακών χασμάτων και των παραμέτρων των ενεργειακών μεταβάσεων.

Συνολικά, η παρούσα διπλωματική εργασία συντελεί στην καλύτερη γνώση των ιδιοτήτων των χαλκοκυριτικών σουλφιδίων (CIGS) που είναι υποψήφια για την αντικατάσταση της τεχνολογίας φωτοβολταϊκών πυριτίου.





# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	7
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ .....	9
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	11
1. Εισαγωγή .....	15
1.1 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας-Φωτοβολταϊκά .....	15
1.2 Ετεροεπαφή p-n .....	21
1.3 Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης (I-V) ημιαγωγικών δομών .....	24
1.4 Αρχή λειτουργίας ηλιακής κυψέλης.....	27
1.5 Ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων χαλκοκυριτών CIS-CGS.....	33
2. Χαλκοκυρίτες.....	36
2.1 Κρυσταλλική δομή-Δομικές ιδιότητες.....	36
2.2 Μη-στοιχειομετρικοί Τριμερείς και Τετραμερείς Χαλκοκυρίτες.....	38
2.3 Ηλεκτρονιακές ιδιότητες-Ενέργειες Μετάβασης.....	40
2.4 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση των Ενεργειών Μετάβασης.....	43
2.5 Οπτικές Ιδιότητες - Οπτική Απορρόφηση.....	46
2.6 Η Διηλεκτρική Συνάρτηση.....	49
2.7 Φασματοσκοπία Διαμόρφωσης.....	50
2.8 Διαμορφωμένα Ανακλαστικότητα και Διηλεκτρική Συνάρτηση.....	52
2.9 Φάσματα Φωτοανακλαστικότητας υπό χαμηλό πεδίο.....	53
3. Πειραματικό Τμήμα.....	54
3.1 Μέθοδος παρασκευής χαλκοκυριτών CIGS.....	54
4. Πειραματική Διάταξη .....	67
4.1 Φασματόμετρο Οπτικής Διαμόρφωσης .....	67
5. Αποτελέσματα-Ερμηνεία.....	71
5.1 Απορροφητής $\text{CuInS}_2$ ( <b>CuIn1</b> – <b>xGaxS2</b> ( $x=0.00$ )) .....	72
5.2 Απορροφητής <b>CuIn1</b> – <b>xGaxS2</b> ( $x=0.12$ ).....	81
5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων .....	92
5.3.1 Απορροφητής <b>CuIn1</b> – <b>xGaxS2</b> ( $x=0.04$ ).....	96
6. Συμπεράσματα.....	103

7. Βιβλιογραφία .....	105
Κεφάλαιο 1 .....	105
Κεφάλαιο 2 .....	106
Κεφάλαιο 3 .....	108
Κεφάλαιο 4 .....	110
Κεφάλαιο 5 .....	111

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Προβλεπόμενο μερίδιο αγοράς για τις σημαντικότερες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών. [1.11] .....	16
Εικόνα 1.2. Εκτίμηση διείσδυσης στην αγορά διαφορετικών τύπων φωτοβολταϊκών. [1.12]	17
Εικόνα 1.3. Παραγωγή Φωτοβολταϊκών ανά Τεχνολογία για το έτος 2010. [1.13].....	17
Εικόνα 1.4. Αποδόσεις ηλιακών κυψελών, σε ερευνητικό επίπεδο, για τις υπάρχουσες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες από το 1975 έως σήμερα. [1.15].....	21
Εικόνα 1.5. Ετερο-επαφή p-n σε θερμική ισορροπία. Οι γκρι περιοχές είναι ουδέτερα φορτισμένες, οι μπλε αρνητικά και οι κόκκινες θετικά. ....	23
Εικόνα 1.6. α) Διαγράμματα ενεργειακών χασμάτων ημιαγωγού τύπου p και ημιαγωγού τύπου n πριν την επαφή, β) διάγραμμα ενεργειακού χάσματος μιας ετερο-επαφής p-n.....	23
Εικόνα 1.7. Ορθή και ανάστροφη πόλωση ετεροεπαφής p-n. ....	25
Εικόνα 1.8. Επαφή p-n σε ηλεκτρικό κύκλωμα.....	25
Εικόνα 1.9. Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης επαφής p-n .....	26
Εικόνα 1.10. Επαφή p-n υπό ακτινοβολήση .....	27
Εικόνα 1.11. Επαφή p-n με κλαδωτό ηλεκτρόδιο. ....	28
Εικόνα 1.12. Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης διόδου .....	31
Εικόνα 1.13. Δίοδος υπό ακτινοβολήση σε κύκλωμα .....	32
Εικόνα 1.14. Η απόδοση σε συνάρτηση με το ενεργειακό χάσμα ημιαγωγίων υλικών της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. ....	34
Εικόνα 1.15. Τομή ηλιακής κυψέλης λεπτών υμενίων με απορροφητή χαλκοπυρίτη CIS/CGS/CIGS [1.19].....	35
Εικόνα 2.1. Δομή αδάμαντος. Η κρυσταλλική δομή του αδάμαντα αποτελείται από ένα εδρωκεντρωμένο κυβικό (fcc) πλέγμα Bravais με μια βάση δύο όμοιων ατόμων άνθρακα, στις θέσεις (0,0,0) και (α/4,α/4,α/4).....	36
Εικόνα 2.2. Παραστατική περιγραφή της μετάβασης από την <b>a)</b> κρυσταλλική δομή του θειούχου ψευδαργύρου (ZnS), (η δομή του ZnS είναι ίδια με τη δομή του αδάμαντα με τη διαφορά ότι η βάση αποτελείται από δύο διαφορετικά άτομα (Zn και S)) στην <b>b)</b> δομή που προκύπτει με αντικατάσταση του ZnS από τα άτομα A και B, και τελικά στην <b>c)</b> χαλκοπυριτική δομή <b>ABX<sub>2</sub></b> .....	36
Εικόνα 2.3. Από τη δομή του αδάμαντα στη δομή του χαλκοπυρίτη .....	37

Εικόνα 2.4. Διάγραμμα φάσεων του <b>CuInS<sub>2</sub></b> [2.3].....	39
Εικόνα 2.5. Η δομή των ενεργειακών ζωνών και οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις σε χαλκοπυρίτες αρχίζοντας από τον ψευδάργυρο ( <i>zinc blende</i> ) χωρίς αλληλεπίδραση <i>spin-orbit</i> . Οι συνεχείς (διακεκομμένες) γραμμές απεικονίζουν τις μεταβάσεις που είναι επιτρεπτές πολώσεις κάθετα στον <i>c</i> -άξονα, $E \perp c$ (παράλληλα στον <i>c</i> -άξονα, $E \parallel c$ ) αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι η διάταξη της κορυφής της ζώνης σθένους είναι διαφορετική για το CIS και CGS [2.11], [2.12].....	41
Εικόνα 2.6. Κατά την οπτική απορρόφηση δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων οπών. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρουν την επιπλέον ενέργειά τους στις πλεγματικές ταλαντώσεις μέχρι η μέση τους ενέργεια στην ZA να γίνει $(3/2)kT$ . .....	47
Εικόνα 2.7. Απορρόφηση φωτονίων από έναν μικρό στοιχειώδη όγκο με πάχος $\delta x$ . .....	48
Εικόνα 3.1. Η θέση της $(112)$ ανάκλασης στην περίθλαση των ακτινών-Χ ως συνάρτηση της πηγή της θερμοκρασίας του γαλλίου. Η τοπική ενσωμάτωση του γαλλίου εξαρτάται από την ακολουθία της προετοιμασίας. ( $M2-M4$ ). [3.19].....	58
Εικόνα 3.2. Επεξεργασμένα φάσματα XRD ( <i>X-ray diffraction techniques</i> ) των δύο δειγμάτων με υψηλή $[Ga]/([In]+[Ga])$ αναλογία. Το δείγμα του δημιουργείται σύμφωνα με τη ακολουθία M2 δείχνει το διαχωρισμό της κορυφής εξαιτίας της ανομοιογένειας στην ενσωμάτωση του γαλλίου. [3.19] .....	58
Εικόνα 3.3. Φάσματα XRD ( <i>X-ray diffraction techniques</i> ) δειγμάτων με χαμηλή $[Ga]/([In]+[Ga])$ αναλογία. Ο προτιμώμενος προσανατολισμός εξαρτάται από ακολουθία προετοιμασίας ( $M2-M4$ ). [3.19] .....	59
Εικόνα 3.4. Μικρογραφία της ανάπτυξης του υμενίου <b>CuIn, GaS<sub>2</sub></b> σύμφωνα με την ακολουθία M2, α) καθώς αναπτύσσεται η επιφάνεια, b) η επιφάνεια ύστερα από χημική προσβολή, c) η διατομή μετά από χημική προσβολή ( <i>chemical etching</i> ). [3.19].....	61
Εικόνα 3.5. Φάσματα XRD (επάνω: ακολουθία M2, κάτω: ακολουθία M3) δειγμάτων που η ανάπτυξή τους έχει διακοπεί αμέσως μετά την αρχή του σταδίου της υψηλής θερμοκρασίας. Εκδηλώνονται θέσεις κορυφών για το <b>CuInS<sub>2</sub></b> και το <b>In<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b> που αναφέρονται στα δεδομένα JCPDS. Επίσης, τα δείγματα δεν έχουν υποστεί χημική προσβολή ( <i>chemical etching</i> ). [3.19].....	62
Εικόνα 3.6. Το ενεργειακό χάσμα του απορροφητή <b>CuIn, GaS<sub>2</sub></b> ως συνάρτηση των πλεγματικών παραμέτρων. [3.19] .....	62

Εικόνα 3.7. Τάση του ανοικτού κυκλώματος της ηλιακής κυψέλης <b>CuIn, GaS<sub>2</sub>/CdS/ZnO</b> ως συνάρτηση του ενεργειακού χάσματος $E_g$ του απορροφητή [3.19].	63
Εικόνα 3.8. Εξωτερική κβαντική απόδοση ηλιακών κυψελών <b>CuIn, GaS<sub>2</sub>/CdS/ZnO</b> που αναπτύχθηκαν με διαφορετική ακολουθία [3.19].	65
Εικόνα 4.1. Φασματόμετρο Οπτικής Διαμόρφωσης	67
Εικόνα 4.2. Φασματόμετρο Οπτικής Διαμόρφωσης ΕΜΠ.	68
Εικόνα 4.3. Κρυοστάτης κλειστού κυκλώματος ηλίου (closed-cycle He-cryostat)	70
Εικόνα 5.1. Συλλογικά φάσματα θερμοκρασιακής εξάρτησης PR για το τριμερές σουλφίδιο <b>CuInS<sub>2</sub></b> .	73
Εικόνα 5.2. Ενεργειακές μεταβάσεις ( <b>E<sub>a</sub></b> και <b>E<sub>b</sub></b> ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.	75
Εικόνα 5.3. Τα εύρη $\Gamma_a$ και $\Gamma_b$ (εξίσωση 2.12) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το τριμερές σουλφίδιο CIS.	78
Εικόνα 5.4. Συλλογικά φάσματα θερμοκρασιακής εξάρτησης PR για το τετραμερές σουλφίδιο <b>CuIn<sub>1-x</sub>GaxS<sub>2</sub></b> , $x=12\%$ .	82
Εικόνα 5.5. Α) Ενεργειακές μεταβάσεις ( <b>E<sub>a</sub></b> και <b>E<sub>b</sub></b> ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Προσομοίωση πειραματικών με χρήση των στατιστικών μοντέλων Bose-Einstein, Thermodynamic, Einstein και Manooogian-Leclerc. Β) Ενεργειακές μεταβάσεις ( <b>E<sub>a</sub></b> και <b>E<sub>b</sub></b> ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Προσομοίωση πειραματικών με χρήση της εμπειρικής σχέσης Varshni.	85
Εικόνα 5.6. Η διεύρυνση ( $\Gamma$ ) (εξίσωση 2.12) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το τετραμερές σουλφίδιο <b>CuIn<sub>1-x</sub>GaxS<sub>2</sub></b> , $x=12\%$ (CIGS).	89
Εικόνα 5.7. Φάσματα PR του απορροφητή <b>CuIn<sub>1-x</sub>GaxS<sub>2</sub></b> ( $x=0, x=0.04, x=0.12$ ) στα 10 Κ.	93
Εικόνα 5.8. Εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από την ποσοστιαία μεταβολή του στοιχείου (Ga) σε τριμερή CIS και τετραμερή σουλφίδια CIGS (T=40 Κ).	94
Εικόνα 5.9. Συλλογικά φάσματα θερμοκρασιακής εξάρτησης PR για το τετραμερές σουλφίδιο <b>CuIn<sub>1-x</sub>GaxS<sub>2</sub></b> , $x=4\%$ .	97
Εικόνα 5.10. Συλλογικά διαγράμματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των ενεργειακών μεταβάσεων <b>E<sub>a</sub></b> από την περιεκτικότητα σε (Ga) του τετραμερούς σουλφιδίου <b>CuIn<sub>0.96</sub>Ga<sub>0.04</sub>S<sub>2</sub></b> και των <b>CuInS<sub>2</sub></b> και <b>CuIn<sub>0.88</sub>Ga<sub>0.12</sub>S<sub>2</sub></b> . Προσομοίωση με μοντέλο Bose-Einstein.	100

Εικόνα 5.11. Συλλογικά διαγράμματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των ενεργειακών μεταβάσεων  $E_b$  από την περιεκτικότητα σε (Ga) του τετραμερούς σουλφιδίου  $CuIn_{0.96}Ga_{0.04}S_2$  και των  $CuInS_2$  και  $CuIn_{0.88}Ga_{0.12}S_2$ . Προσομοίωση με μοντέλο Bose-Einstein. .... 101

# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας-Φωτοβολταϊκά

Οι ηλιακές κυψέλες (solar cells) είναι ο πιο σημαντικός πάροχος ενέργειας δορυφόρων και διαστημικών λεωφορείων. Έχουν εγκατασταθεί, επίσης, και αξιοποιούνται επίγειες εφαρμογές. Οι συμβατικές πηγές ενέργειας όπως το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, ο λιγνίτης, έχουν περιορισμένα αποθέματα και θα εκλείψουν στο άμεσο μέλλον. Άρα, πρέπει να αναπτύξουμε και να χρησιμοποιήσουμε εναλλακτικές μορφές ενέργειας, ειδικότερα ανεξάντλητες φυσικές πηγές, όπως ο αέρας και ο ήλιος.

Υπάρχουν πολλές εναλλακτικές μορφές ενεργείας, η **ηλιακή**, η **αιολική**, η **γεωθερμική** και η **αποδεσμευόμενη από βιομάζες**. Η πιο αποδοτική φαίνεται να είναι εκείνη που βασίζεται στην μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω φωτοβολταϊκών στοιχείων (PVs). Οι ηλιακές κυψέλες επιτυγχάνουν μετατροπή ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική με υψηλή αποδοτικότητα, μπορούν να παρέχουν ενέργεια σχεδόν μόνιμα με χαμηλό κόστος λειτουργίας χωρίς να μολύνουν ταυτόχρονα το περιβάλλον.

Δηλαδή, τα σημαντικότερα **πλεονεκτήματα** των φωτοβολταϊκών είναι:

- Μηδενική ρύπανση της ατμόσφαιρας,
- Μηδενικό κόστος λειτουργίας,
- Μεγάλη διάρκεια ζωής των ηλιακών στοιχείων,
- Αθόρυβη λειτουργία,
- Χαμηλό μεταφορικό κόστος,
- Δυνατότητα ενσωμάτωσης τους σε προσόψεις και οροφές κτιρίων,
- Δυνατότητα επέκτασης του συστήματος

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες:

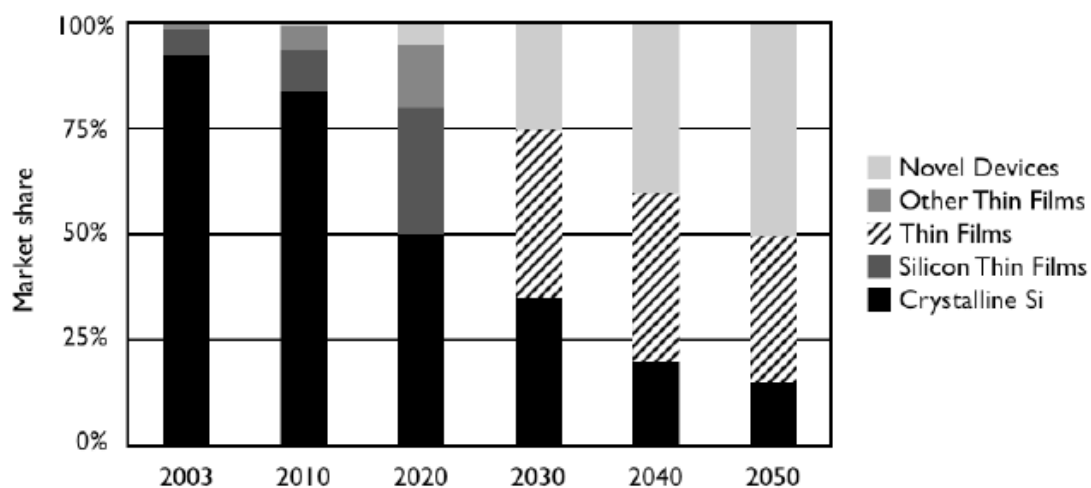
### 1. Κρυσταλλικού Πυριτίου

- Μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Η απόδοση τους εργαστηριακά είναι 25% [1.18].
- Πολυκρυσταλλικού πυριτίου (poly-crystalline Si) με εργ. απόδοση 20,4% [1.18].

### 2. Λεπτών Υμενίων (Thin films)

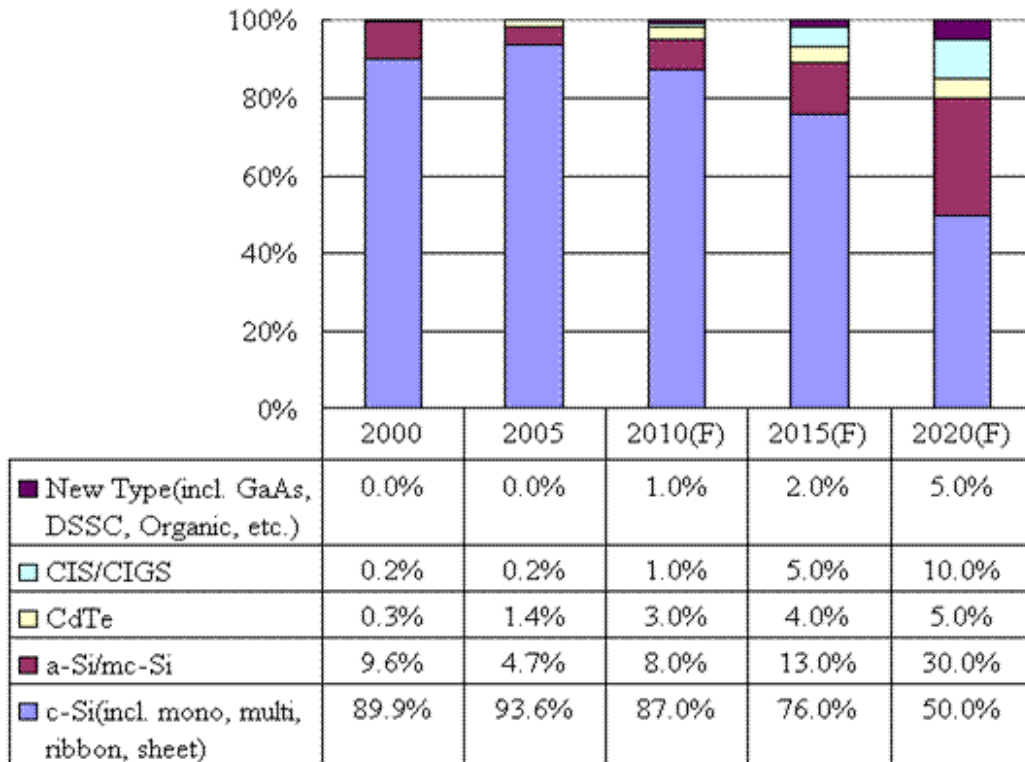
- Άμορφου Πυριτίου, εργ. απόδοσης 10,1% [1.18].
- **Χαλκοπυριτών** CIS / CIGS. Για πολυκρυσταλλικά υμένα CIGS εργαστηριακά 20,3% [1.20] συγκρίσιμη με την απόδοση πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

Οι εικόνες 1.1, 1.2 και 1.3 παρουσιάζουν την διείσδυση στην αγορά των διαφόρων τεχνολογιών που υπάρχουν για φωτοβολταϊκά συστήματα.



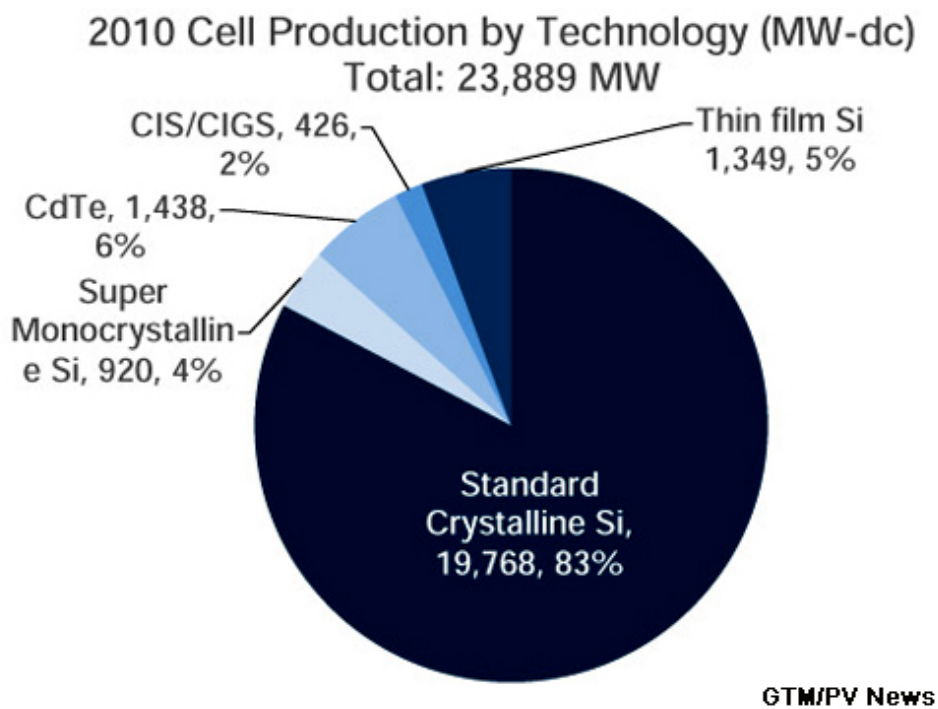
Εικόνα 1.1. Προβλεπόμενο μερίδιο αγοράς για τις σημαντικότερες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών. [1.11]





Εικόνα 1.2. Εκτίμηση διείσδυσης στην αγορά διαφορετικών τύπων φωτοβολταϊκών.

[1.12]



Εικόνα 1.3. Παραγωγή Φωτοβολταϊκών ανά Τεχνολογία για το έτος 2010. [1.13]

Το **πυρίτιο** (Si) είναι η βάση για το 90% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής φωτοβολταϊκών. Η κυριαρχία αυτή οφείλεται αρχικά στην τεράστια παγκόσμια επιστημονική και τεχνική υποδομή για το υλικό αυτό από τη δεκαετία του '60. Μεγάλες κυβερνητικές και βιομηχανικές επενδύσεις έγιναν σε προγράμματα για τις χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του Si, ώστε να δημιουργηθεί ο εξοπλισμός που απαιτείται στα βήματα της επεξεργασίας για την απόκτηση της απαραίτητης καθαρότητας και της κρυσταλλικής δομής του υλικού.

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

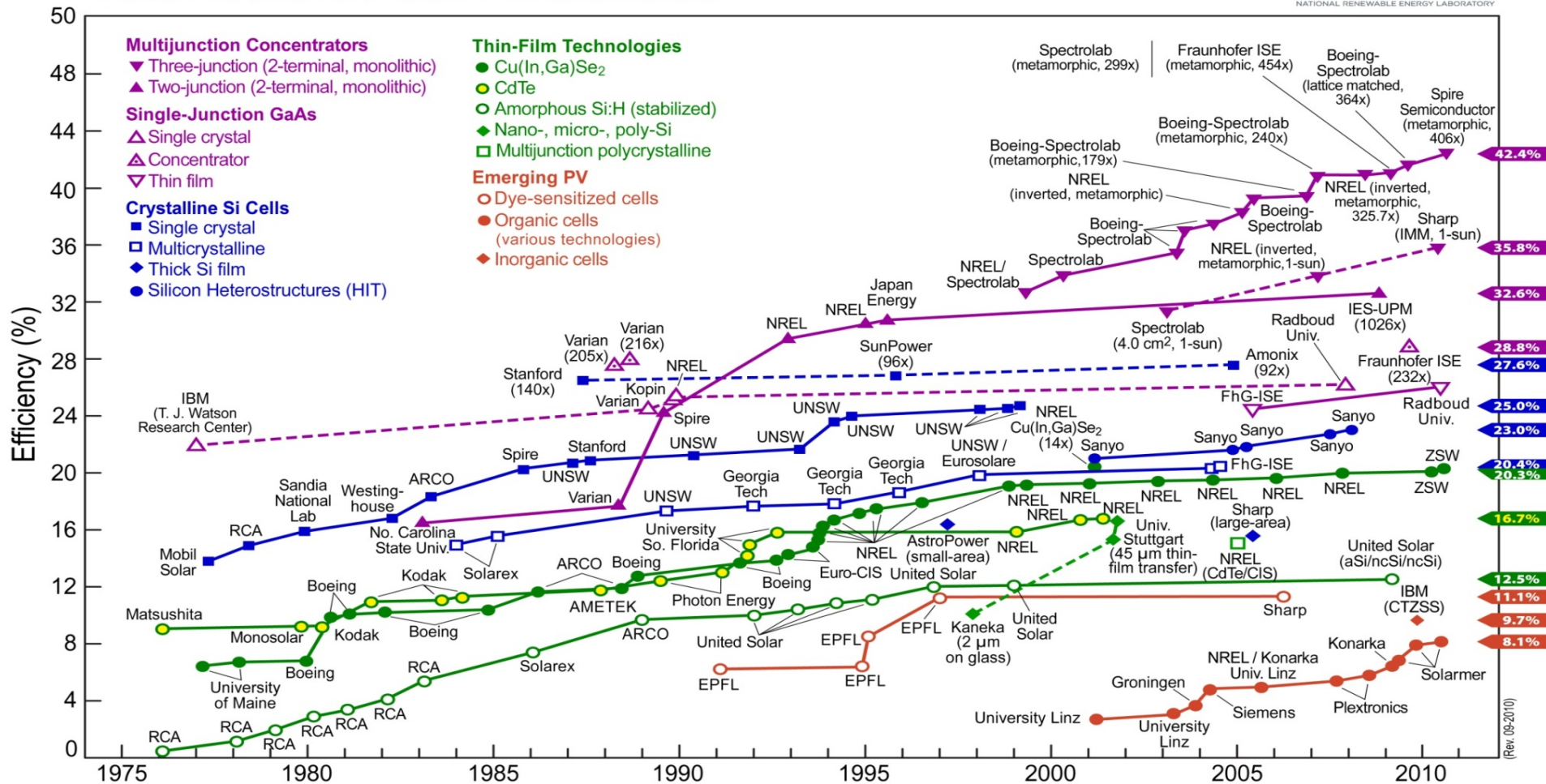
Το **πυρίτιο**, ανάλογα με την επεξεργασία του, είναι σε **μονο-κρυσταλλική, πολυ-κρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση**, από την οποία παράγονται τα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Τα **λεπτά υμένια** (Thin Films) έχουν ως αποτέλεσμα να μειωθεί η κατανάλωση υλικού και επομένως το κόστος των φωτοβολταϊκών πλαισίων. Εκτός από τη χρήση μικρότερης ποσότητας υλικού, ένα άλλο πλεονέκτημα είναι, ότι μπορούν να κατασκευαστούν μονολιθικά πλαίσια ήδη κατά τη διαδικασία απόθεσης. Αυτό είναι συμφέρον οικονομικά, αλλά επίσης πολύ απαιτητικό τεχνικά, επειδή η επεξεργασία χωρίς ατέλειες αφορά μεγαλύτερη επιφάνεια. Στα πλεονεκτήματα των **φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων Πυριτίου (thin films solar cells TFSCs)**, τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω, θα πρέπει να αντιπαρατεθεί η χαμηλότερη ως τώρα απόδοσή τους, η οποία περιορίζεται στο 10.1% [1.18], ανάλογα με το υλικό. Πάντως, η τεχνολογία λεπτών υμενίων (thin film) είναι σε φάση ανάπτυξης, αφού με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας και χρήση

διαφορετικών υλικών αναμένεται αύξηση της απόδοσης, σταθεροποίηση των χαρακτηριστικών τους και αύξηση της διείσδυσης στην αγορά. Σήμερα, αποτελούν την πιο φθηνή επιλογή φωτοβολταϊκών πλαισίων.

**Το ζητούμενο είναι να αυξηθεί η απόδοση Φωτοβολταϊκών Συστημάτων και ταυτόχρονα να μειωθεί το κόστος παραγωγής τους.**

Η αύξηση, όμως της απόδοσης και μείωσης του κόστους προβλέπεται να επιτευχθεί με την χρήση νέων τεχνολογικών υλικών που θα αντικαταστήσουν την συμβατική τεχνολογία του **πυριτίου** (Si). Στην εικόνα 1.4 παρουσιάζονται οι καλύτερες αποδόσεις φωτοβολταϊκών όλων των τεχνολογιών.

# Best Research-Cell Efficiencies



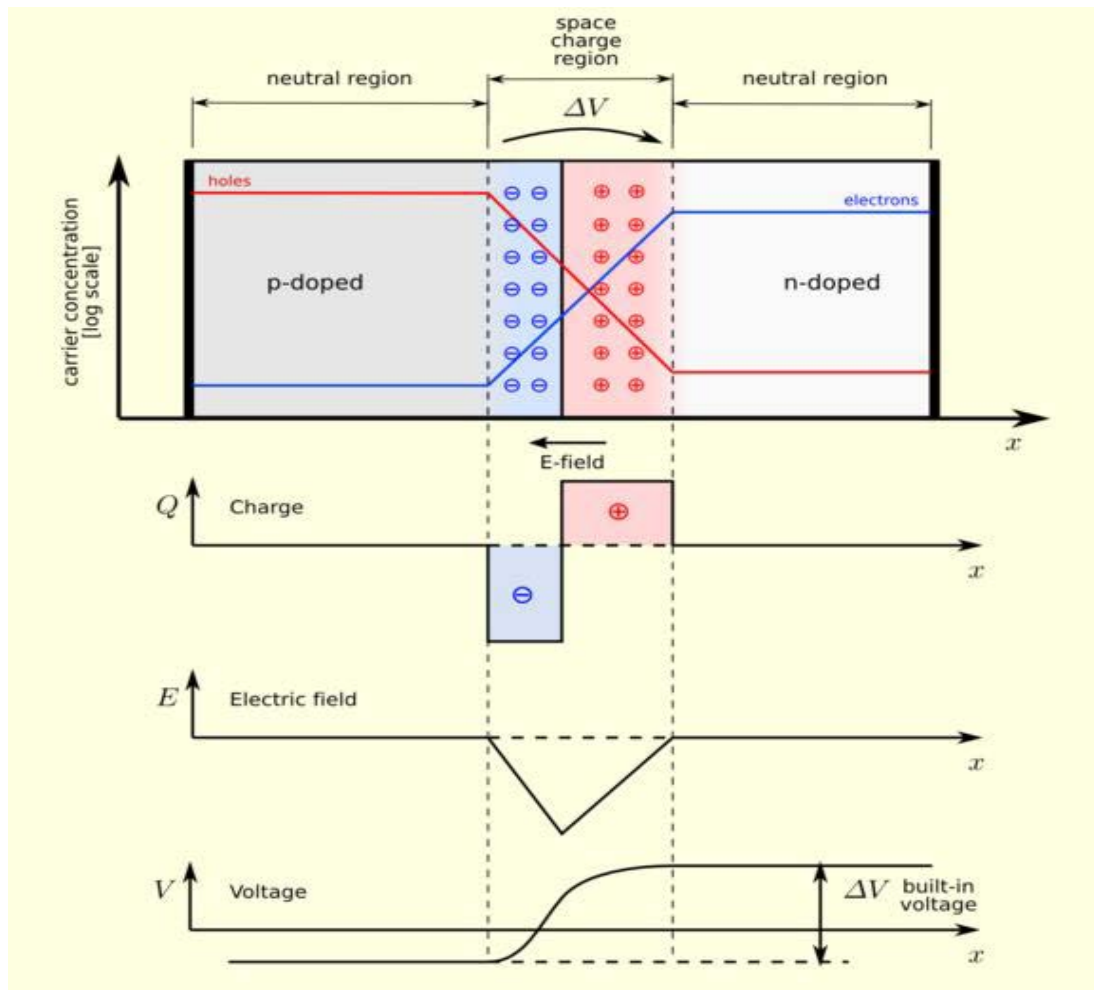
Εικόνα 1.4. Αποδόσεις ηλιακών κυψελών, σε ερευνητικό επίπεδο, για τις υπάρχουσες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες από το 1975 έως σήμερα. [1.15]

Στα παρακάτω κεφάλαια, παρατίθενται οι βασικές αρχές στις οποίες στηρίζεται η ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών.

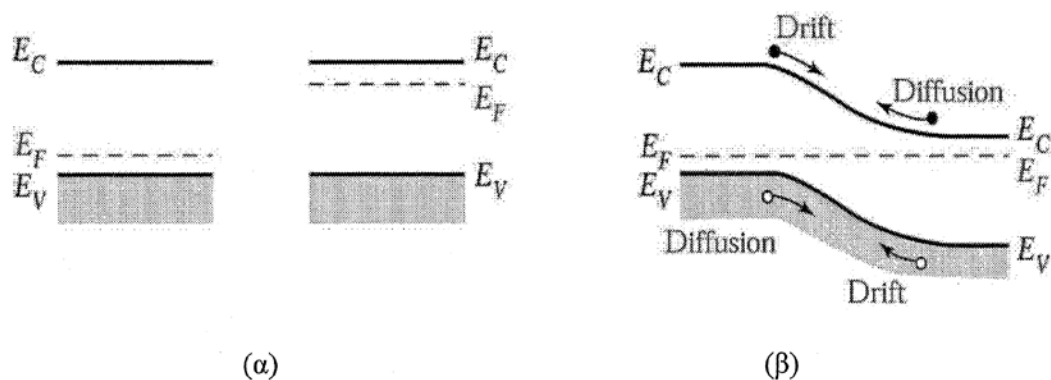
## 1.2 Ετεροεπαφή p-n

Όταν ένας ημιαγωγός n-τύπου έρχεται σε επαφή με ένα ημιαγωγό p-τύπου δημιουργείται μια ετερο-επαφή p-n. Ο όρος ετερο-επαφή αναφέρεται στο σημείο όπου τα δυο είδη ημιαγωγών βρίσκονται σε επαφή. Συνήθως κατασκευάζονται από έναν απλό κρύσταλλο με διαφορετικά είδη προσμίξεων στις δύο διάφορες περιοχές του. Οι ετερο-επαφές p-n παρουσιάζουν ιδιότητες που είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσες στην σύγχρονη ηλεκτρονική. Οι ημιαγωγοί αγωγιμότητας p έχουν ως φορείς πλειονότητας οπές. Οι ημιαγωγοί αγωγιμότητας n έχουν ως φορείς πλειονότητας ηλεκτρόνια. Δεδομένου, ότι στους δύο τύπους ημιαγωγών υπάρχει διαφορετική συγκέντρωση φορέων, οπών και ηλεκτρονίων, οπές από τον p-τύπο διαχέονται στον n-τύπο και αντίστροφα. Οι οπές, που διαχέονται στην n-περιοχή, επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην επαφή, και, αντιστρόφως, τα ηλεκτρόνια, που διαχέονται στην p-περιοχή, επανασυνδέονται με τις οπές της p-περιοχής που βρίσκονται κοντά στην επαφή. Επομένως, η περιοχή της επαφής είναι απογυμνωμένη από ελεύθερους φορείς σε σχέση με τις περιοχές n και p που βρίσκονται μακριά από την επαφή. Τα ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν την n-περιοχή κοντά στην επαφή, δημιουργούν μια περιοχή με θετικά φορτισμένα ιόντα δοτών, απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα, οι οπές που εγκαταλείπουν την p-περιοχή κοντά στην επαφή δημιουργούν μια περιοχή με αρνητικά φορτισμένα ιόντα αποδεκτών. Υπάρχει, δηλαδή, γύρω από την περιοχή της επαφής, μια περιοχή φορτίου χώρου, η οποία καλείται και περιοχή απογύμνωσης (space-charge region ή depletion region). Στην εικόνα 1.5 αναπαρίσταται μια απλή μονοδιάστατη ετερο-επαφή p-n.

Είναι φανερό, ότι υπάρχει ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο κατευθύνεται από τα θετικά προς τα αρνητικά ιόντα και το οποίο προκαλεί ολίσθηση των οπών προς την p-περιοχή και των ηλεκτρονίων προς την n-περιοχή. Το πεδίο, δηλαδή, ωθεί τις οπές προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή από την οποία διαχέονται (εικόνα 1.6). Παρόμοια κατάσταση ισχύει και για τα ηλεκτρόνια, δεδομένου ότι η ολίσθηση, που προκαλείται λόγω του πεδίου, έχει φορά αντίθετη της διάχυσης. Τα ηλεκτρόνια τείνουν να ολισθήσουν, λόγω του πεδίου, από την περιοχή n στην περιοχή p. Καθώς όλο και περισσότερες οπές και ηλεκτρόνια διαχέονται, το πεδίο γύρω από το σημείο επαφής ολοένα και αυξάνεται. Η κατάσταση αυτή συνεχίζεται έως ότου επιτευχθεί ισορροπία. Στην κατάσταση ισορροπίας, εξισορροπείται η ροή των ηλεκτρονίων και των οπών λόγω διάχυσης από τη ροή λόγω ολίσθησης που οφείλεται στο εσωτερικό πεδίο. Σημειώνεται, ότι προκειμένου να ισχύει ηλεκτρική ουδετερότητα, θα πρέπει το φορτίο, που βρίσκεται στη μια πλευρά, να ισούται με το φορτίο στην άλλη πλευρά.



Εικόνα 1.5. Ετερο-επαφή p-n σε θερμική ισορροπία. Οι γκρι περιοχές είναι ουδέτερα φορτισμένες, οι μπλε αρνητικά και οι κόκκινες θετικά.



Εικόνα 1.6. α) Διαγράμματα ενεργειακών χασμάτων ημιαγωγού τύπου p και ημιαγωγού τύπου n πριν την επαφή, β) διάγραμμα ενεργειακού χάσματος μιας ετερο-επαφής p-n.

Στην εικόνα 1.5 έγινε η παραδοχή, ότι η συγκέντρωση των δοτών είναι μικρότερη από τη συγκέντρωση των αποδεκτών. Αυτό συνεπάγεται, ότι η περιοχή απογύμνωσης εκτείνεται περισσότερο στην n-περιοχή, με τη λιγότερη πρόσμειξη, απ' ότι στην p-περιοχή η οποία είναι εντονότερα προσμειγμένη εκ των δύο [1.17], [1.6].

### 1.3 Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης (I-V) ημιαγωγίων δομών

[1.1], [1.4], [1.9], [1.7] Η απόκριση I-V μιας διόδου ετερο-επαφής p-n χαρακτηρίζεται από τη διαδικασία μεταφοράς των φορέων μειονότητας, δηλαδή, τη διάχυση των εγγεόμενων ηλεκτρονίων στην περιοχή τύπου p και την διάχυση των οπών στην περιοχή τύπου n. Αυτή η διαδικασία ελέγχει και περιορίζει την όλη ροή ρεύματος μέσω της επαφής p-n. Η εξαγωγή αναλυτικών εκφράσεων, που περιγράφουν τις συνιστώσες ρεύματος στην πολωμένη επαφή p-n, στηρίζεται στις εξισώσεις συνέχειας και διάχυσης. Στην ορθή πόλωση, οι οπές (ή τα ηλεκτρόνια) εγγέονται στην περιοχή τύπου n (ή τύπου p) και επανασυνδέονται με τους υπάρχοντες φορείς πλειονότητας καθώς απομακρύνονται από την περιοχή της επαφής. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται από μεταβολή της συγκέντρωσης των φορέων. Συνεπώς εμφανίζεται και ρεύμα διάχυσης. Αυτό οδηγεί σε μόνιμη κατάσταση. Στην ανάστροφη πόλωση, οι τιμές των συγκεντρώσεων που προξενούν τις συνιστώσες ρεύματος διάχυσης είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερες. Έτσι τα μετρούμενα ρεύματα, στην ανάστροφη πόλωση, αναμένονται να είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερα από ότι είναι στην περίπτωση μιας ορθά πολωμένης διόδου. Η εξίσωση μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος και της επιβαλλόμενης τάσης είναι:

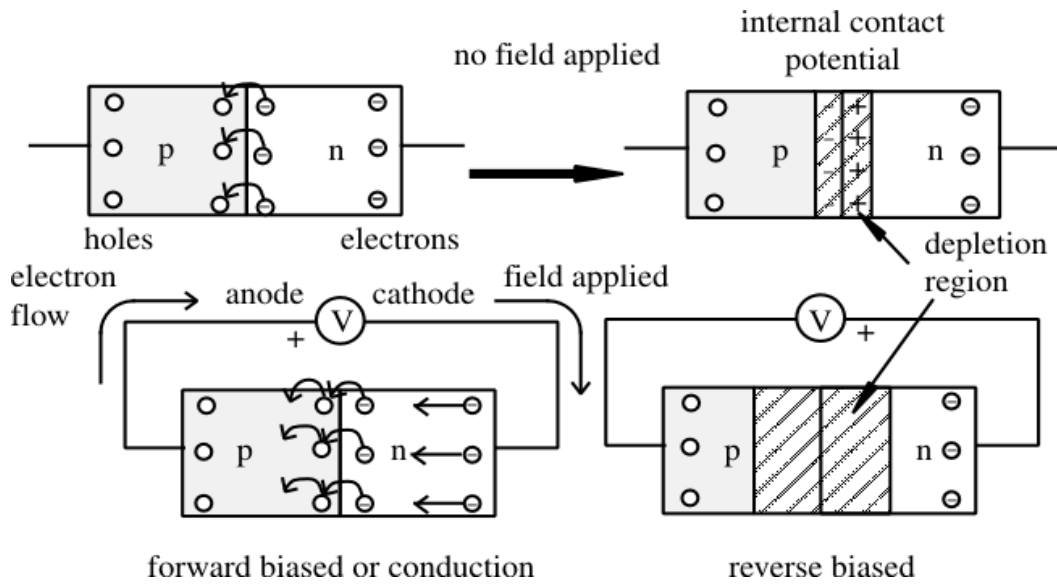
$$J = J_S \left\{ \exp \left[ \frac{qV_{AAP(f)}}{nkT} \right] - 1 \right\} \quad (1.1)$$

Όπου  $V_{AAP(f)}$  είναι η επιβαλλόμενη τάση και

$$J_S = qn_i^2 \left\{ \frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right\} \quad (1.2)$$

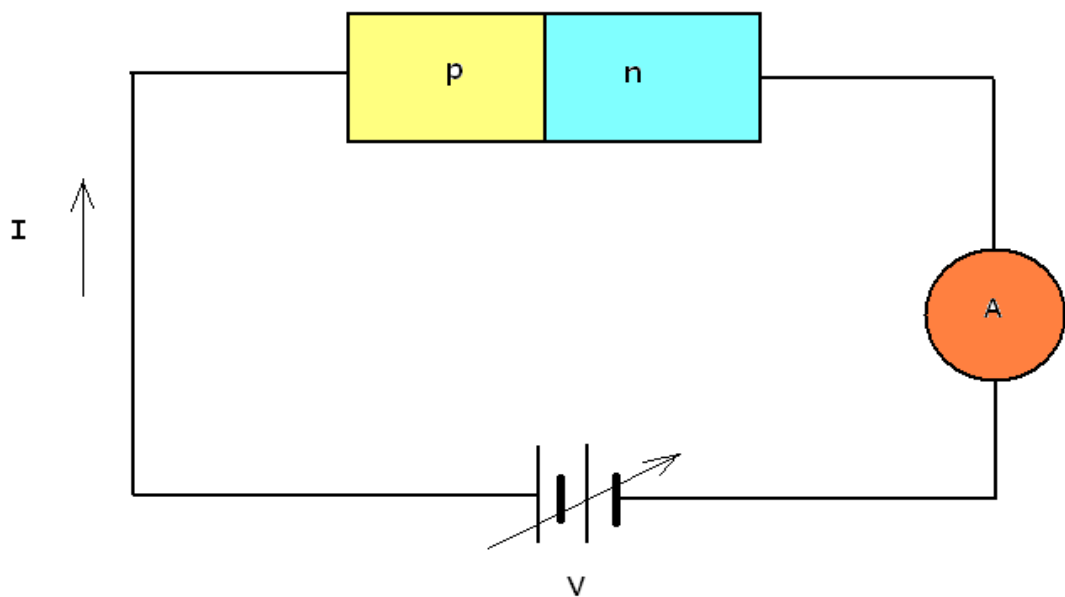


Η πιο πάνω σχέση δίνει την πυκνότητα ρεύματος σε ορθά πολωμένη ιδανική δίοδο επαφής p-n. Η πυκνότητα ρεύματος  $J_s$  ονομάζεται ρεύμα κόρου κατά την ανάστροφη πόλωση.



Εικόνα 1.7. Ορθή και ανάστροφη πόλωση ετεροεπαφής p-n.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια επαφή p-n ως τμήμα εξωτερικού κυκλώματος με ορθή πόλωση (εικόνα 1.8):

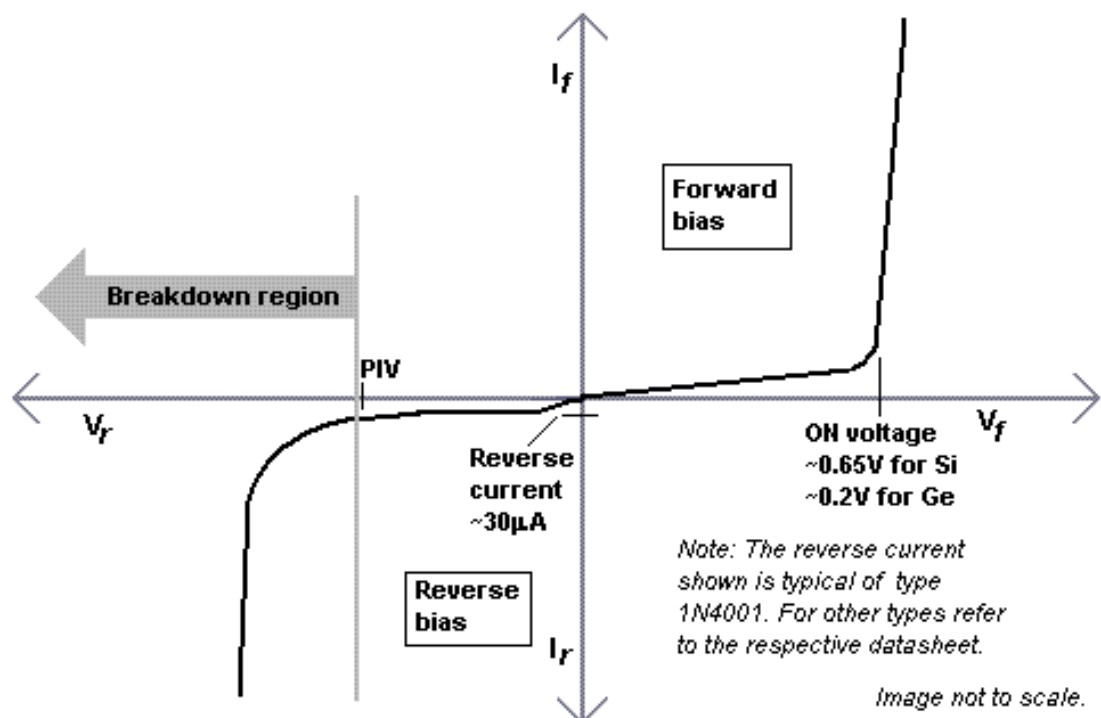


Εικόνα 1.8. Επαφή p-n σε ηλεκτρικό κύκλωμα

Η διάταξη αυτή άγει πολύ ευκολότερα ρεύμα στην κατεύθυνση από το p προς το n από ότι στην αντίθετη κατεύθυνση. Η σχέση που συνδέει ρεύμα και τάση προέρχεται από την εξίσωση (1.1) με  $q = ne$ , όπου  $q$  είναι το συνολικό φορτίο και  $n$  το πλήθος των ηλεκτρικών φορέων:

$$I = I_S \left( e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, σημαντικές παράμετροι λειτουργίας της διάταξης είναι το ρεύμα κόρου  $I_S$ , η θερμοκρασία  $T$  και η εφαρμοζόμενη τάση  $V$ . Το διάγραμμα που προκύπτει (εικόνα 1.9) είναι της μορφής:

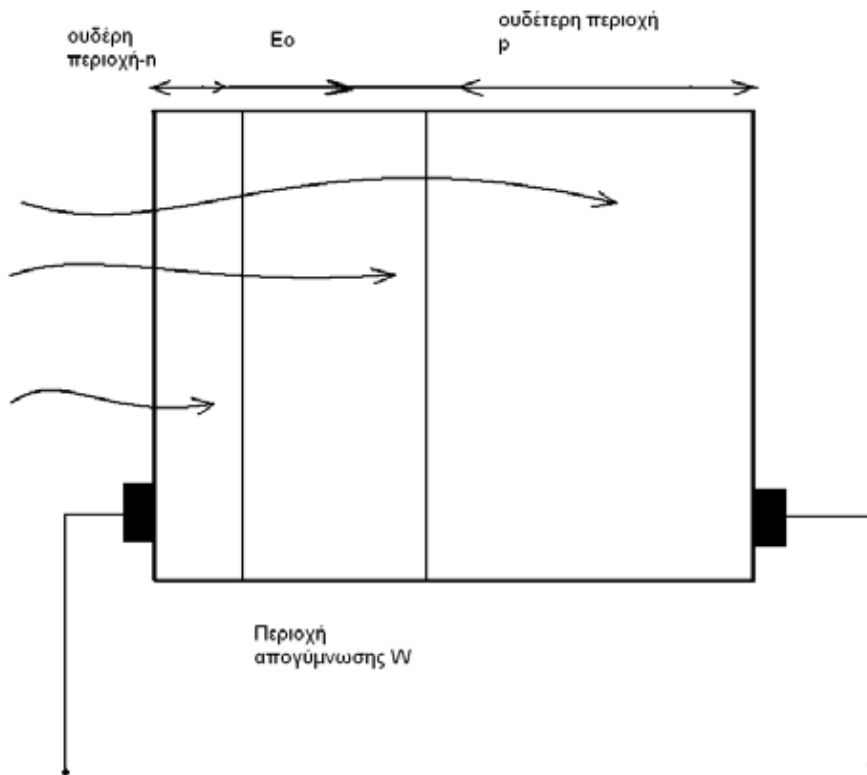


Εικόνα 1.9. Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης επαφής p-n

Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.9, η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης μιας επαφής p-n έχει εκθετική μορφή που περνάει από την αρχή των αξόνων. Για αρνητικές τιμές τάσης, δηλαδή, για ανάστροφη πόλωση, τα ρεύματα που μετρώνται είναι πολύ μικρά. Στην περίπτωση της ορθής πόλωσης, δηλαδή, για θετικές τιμές τάσης, το ρεύμα αυξάνει εκθετικά και αποκτά πολύ μεγάλες τιμές.

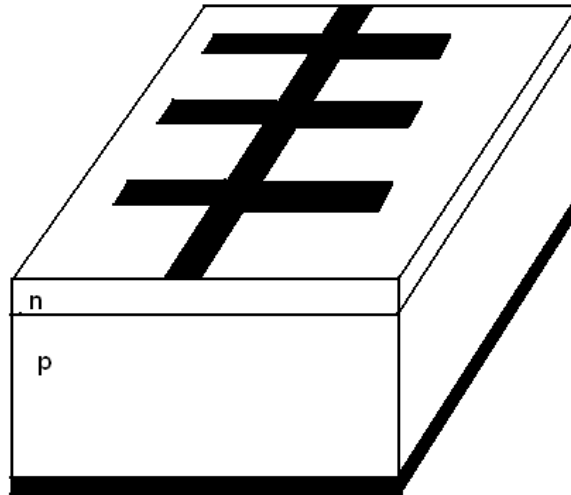
## 1.4 Αρχή λειτουργίας ηλιακής κυψέλης

[1.1], [1.2], [1.3], [1.5], [1.8] Θεωρούμε μια ετερο-επαφή p-n με πολύ λεπτή και έντονα νοθευμένη περιοχή n. Ακόμα υποθέτουμε, ότι γίνεται ακτινοβόληση της λεπτής περιοχής n (εικόνα 1.10).



Εικόνα 1.10. Επαφή p-n υπό ακτινοβόληση

Η περιοχή απογύμνωσης (W) ή αλλιώς περιοχή φορτίου χώρου εκτείνεται κατά κύριο λόγο στην p-περιοχή. Στην περιοχή απογύμνωσης, υπάρχει ένα ηλεκτρικό πεδίο  $E_o$ . Τα ηλεκτρόδια στην πλευρά της ακτινοβόλησης (δηλαδή στην n-περιοχή) πρέπει να επιτρέπουν την ακτινοβολία να φτάνει στη διάταξη. Παράλληλα, πρέπει να έχουν χαμηλή εν σειρά αντίσταση. Για τον λόγο αυτό, τα ηλεκτρόδια, που τοποθετούνται στην n-περιοχή, δημιουργούν μια διάταξη κλαδωτών ηλεκτροδίων στην επιφάνεια (εικόνα 1.11).



Εικόνα 1.11. Επαφή p-n με κλαδωτό ηλεκτρόδιο.

Επειδή η περιοχή n είναι πολύ λεπτή, τα πιο πολλά φωτόνια διέρχονται μέσα από αυτή και, στη συνέχεια, απορροφώνται στην περιοχή p. Επομένως, στην περιοχή p δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών (e-h pairs). Εξαιτίας της ύπαρξης του πεδίου  $E_0$ , τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, που προκύπτουν λόγω φωτογένεσης, διαχωρίζονται αμέσως. Τα ηλεκτρόνια κινούνται στην ουδέτερη n-περιοχή δημιουργώντας ένα πλεόνασμα αρνητικού φορτίου κατά  $-e$ . Οι οπές κινούνται προς την ουδέτερη p-περιοχή καθιστώντας την θετικά φορτισμένη. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργείται μια τάση ανοικτού κυκλώματος στους ακροδέκτες της διάταξης. Δηλαδή, η p-περιοχή είναι θετικά φορτισμένη σε σχέση με την n-περιοχή. Συνδέοντας ένα εξωτερικό φορτίο, τα επιπλέον ηλεκτρόνια μπορούν καταναλώνοντας έργο να κινηθούν. Μέσω του εξωτερικού κυκλώματος μπορούν να φτάσουν στην p-περιοχή και να επανασυνδεθούν με τις επιπλέον οπές που βρίσκονται σε αυτήν την περιοχή. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.11, τα φωτόνια με μεγάλο μήκος κύματος διεισδύουν σε μεγαλύτερο βάθος. Φτάνουν στην p-περιοχή, όπου διαχέονται και επάγουν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Το ηλεκτρόνιο κάθε ζεύγους που δημιουργείται έχει ένα μέσο χρόνο επανασύνδεσης  $\tau_e$ . Ακόμα διαχέεται σε μια μέση απόσταση  $L_e$ . Επομένως τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε

απόσταση μικρότερη από  $L_e$  μπορούν σχετικά εύκολα να διαχυθούν μέχρι εκεί. Στη συνέχεια, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μεταφέρονται στην n-περιοχή. Κατά συνέπεια, μόνο τα ηλεκτρόνια των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών που βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη από  $L_e$  συμμετέχουν στη δημιουργία του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Από την διαδικασία αυτή, το ηλεκτρόνιο, που κινείται προς την n-περιοχή υπό την επίδραση του πεδίου, προσθέτει εκεί ένα επιπλέον αρνητικό φορτίο. Αντίστοιχα, η οπή, που παραμένει στην p-περιοχή, προσθέτει ένα θετικό φορτίο σε αυτή την περιοχή. Τα ζεύγη, που βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη από το μήκος διάχυσης  $L_e$  από την περιοχή απογύμνωσης, χάνονται λόγω επανασύνδεσης. Αντίστοιχα, ισχύουν για φωτόνια μικρού μήκους κύματος στην n-περιοχή. Δηλαδή, οι οπές, που βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη από το μήκος  $L_h$  από την περιοχή απογύμνωσης, κινούνται με τον ίδιο τρόπο προς την p-περιοχή. Επομένως, μπορούμε συνοπτικά να πούμε ότι η διέγερση ζευγών ηλεκτρονίων– οπών που συνεισφέρει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο γίνεται μέσα σε μια ζώνη πλάτους  $L_h+W+L_e$ . Βραχυκυκλώνουμε τους ακροδέκτες της διάταξης, που φαίνεται στην εικόνα 1.10. Τα επιπλέον ηλεκτρόνια της n-περιοχής θα κινηθούν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος για να εξουδετερώσουν τις επιπλέον οπές στην p-περιοχή. Το ρεύμα, που οφείλεται σε αυτήν την ροή διεγερμένων φορέων, ονομάζεται φωτο-ρεύμα.

Στην εικόνα 1.13 παρουσιάζεται μια ιδανική φωτοβολταϊκή διάταξη ετεροεπαφής p-n. Σε αυτήν είναι συνδεδεμένο ένα φορτίο R. Βραχυκυκλώνοντας το φορτίο, το κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα που δημιουργείται από το φως που προσπίπτει (φωτο-ρεύμα  $I_{ph}$ ). Το ρεύμα αυτό εξαρτάται από το πλήθος των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που δημιουργούνται εντός της περιοχής απογύμνωσης. Ακόμα, εξαρτάται και από τα μήκη διάχυσης γύρω από αυτήν. Όπως είναι προφανές, όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του φωτός, τόσο μεγαλύτερος θα είναι και ο ρυθμός φωτο-γένεσης και, κατά συνέπεια, και το φωτο-ρεύμα  $I_{ph}$ . Η σχέση που συνδέει την ένταση του φωτός  $I$  και το ρεύμα βραχυκύκλωσης είναι:

$$I_{sc} = -I_{ph} = KI \quad (1.4)$$

όπου K είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την εκάστοτε διάταξη. Το φωτο-ρεύμα εξαρτάται μόνο από το εσωτερικό πεδίο. Άρα, υφίσταται ροή φωτο-ρεύματος,

ακόμα και όταν η τάση στα άκρα της διάταξης είναι μηδενική. Μόνη προϋπόθεση είναι να εξασφαλίζεται η ύπαρξη του εσωτερικού πεδίου  $E_o$ .

Στην περίπτωση που η αντίσταση R δεν βραχυκυκλώνεται, τότε θα εφαρμόζεται στην δίοδο μια θετική τάση V, ως αποτέλεσμα του ρεύματος που την διαρρέει. Η τάση αυτή μειώνει το εσωτερικό δυναμικό της επαφής p-n προκαλώντας την έγχυση φορέων μειονότητας και την διάχυση τους, όπως ακριβώς θα συνέβαινε και σε μια κανονική δίοδο. Έτσι εκτός από το  $I_{ph}$  στο κύκλωμα πλέον υπάρχει και το ορθό ρεύμα της διόδου  $I_d$ . Το ρεύμα αυτό οφείλεται στην κανονική λειτουργία της επαφής p-n και δίνεται από την χαρακτηριστική της επαφής.

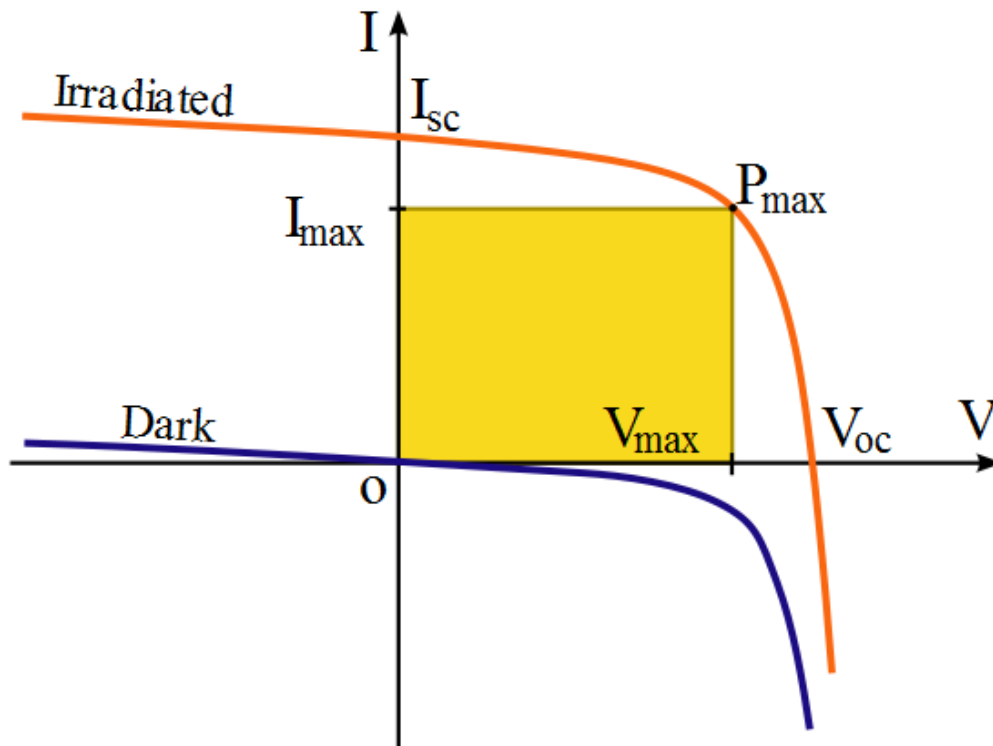
$$I_d = I_o \left[ \exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (1.5)$$

$I_o$  το ανάστροφο ρεύμα κορεσμού και  $\eta$  ο συντελεστής ποιότητας που κυμαίνεται από 1 μέχρι 2.

Επομένως το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την ηλιακή κυψέλη είναι:

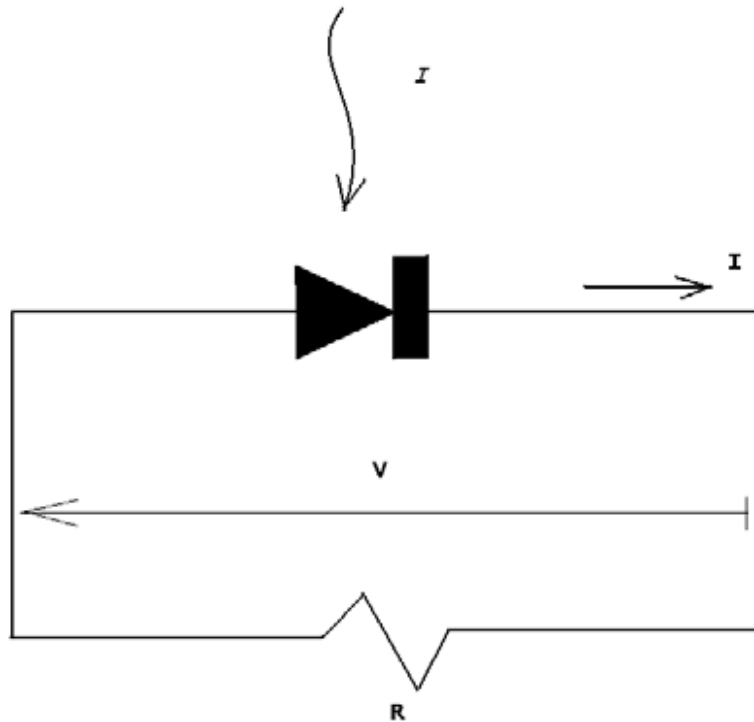
$$I = -I_{ph} + I_d = -I_{ph} + I_o \left[ \exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (1.6)$$

Στην εικόνα 1.12 φαίνονται δυο χαρακτηριστικές καμπύλες. Οι δύο διάφορες χαρακτηριστικές προκύπτουν από την μετακίνηση της καμπύλης που αντιστοιχεί στο σκοτάδι. Η μετακίνηση αυτή οφείλεται στο φωτο-ρεύμα, το οποίο εξαρτάται από την ένταση του φωτός. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  αντιστοιχεί στο σημείο όπου η καμπύλη I-V τέμνει τον άξονα V ( $I=0$ ), αν και γενικά η τάση αυτή εξαρτάται και από την ένταση του φωτός. Συνήθως η τιμή της βρίσκεται μεταξύ 0,4 και 0,6 V.



Εικόνα 1.12. Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης διόδου

Όταν η ηλιακή κυψέλη συνδεθεί με φορτίο, τότε το φορτίο έχει την ίδια τάση με την κυψέλη και διαρρέεται από το ίδιο ρεύμα. Όπως παρατηρείται και στην εικόνα 1.13, το ρεύμα  $I$  που διαρρέει το φορτίο (εδώ συμβολίζεται με μια αντίσταση  $R$ ) ρέει πλέον προς την αντίθετη φορά σε σχέση με την σύμβαση ότι το ρεύμα ρέει από σημεία υψηλότερου σε σημεία χαμηλότερου δυναμικού.



Εικόνα 1.13. Δίοδος υπό ακτινοβολήση σε κύκλωμα

Υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (δεν συνδέεται φορτίο στα άκρα του κυκλώματος), το συνολικό ρεύμα είναι μηδέν. Αυτό σημαίνει, ότι το φωτο-ρεύμα  $I_L$  προκαλεί τη δημιουργία τάσης  $V_{oc}$ , ώστε να προκαλεί ρεύμα στη δίοδο  $I_L = I_D$ . Αντιθέτως, όταν η κυψέλη βραχυκυκλωθεί, δηλαδή  $V=0$ , το ρεύμα βραχυκύκλωσης ισούται με το φωτο-ρεύμα  $I_{sc} = I_L$ .

Η  $V_{oc}$  είναι η μέγιστη δυνατή τάση και το  $I_{sc}$  είναι το μέγιστο δυνατό ρεύμα που μπορούν να αναπτυχθούν στην ηλιακή κυψέλη (εικόνα 1.12). Η μέγιστη δυνατή τιμή της τάσης εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα του υλικού και μπορεί να υπολογιστεί από το λόγο του ενεργειακού χάσματος προς το φορτίο ενός ηλεκτρονίου ( $E_g/e$ ). Λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών η τάση λειτουργίας μιας ηλιακής κυψέλης είναι σημαντικά μικρότερη. Η μέγιστη δυνατή τιμή είναι το φωτο-ρεύμα [1.10].

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

$$P_m = I_m V_m \tag{1.7}$$



Η μέγιστη ισχύς ισούται με το εμβαδόν του σκιαγραφημένου ορθογωνίου (εικόνα 1.12) και αναφέρεται ως **ονομαστική ισχύς** της κυψέλης.

Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος  $P_m$  προς το γινόμενο της έντασης βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοικτού κυκλώματος της ηλιακής κυψέλης ονομάζεται **συντελεστής πλήρωσης  $FF$  (Fill Factor)** και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο για την απόδοση της κυψέλης. Άρα:

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} \quad (1.8)$$

Οι πιο βασικές παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας μιας ηλιακής κυψέλης είναι ο **συντελεστής πλήρωσης ( $FF$ )**, το **ρεύμα βραχυκυκλώσεως ( $I_{sc}$ )**, και η **τάση ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ )**. Οι παράμετροι αυτές καθορίζουν την απόδοση των ηλιακών κυψελών, η οποία ισούται με το λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ ανά μονάδα επιφάνειας. Ο **συντελεστής απόδοσης** μιας κυψέλης υπολογίζεται από την σχέση:

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_L} = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_L} \quad (1.9)$$

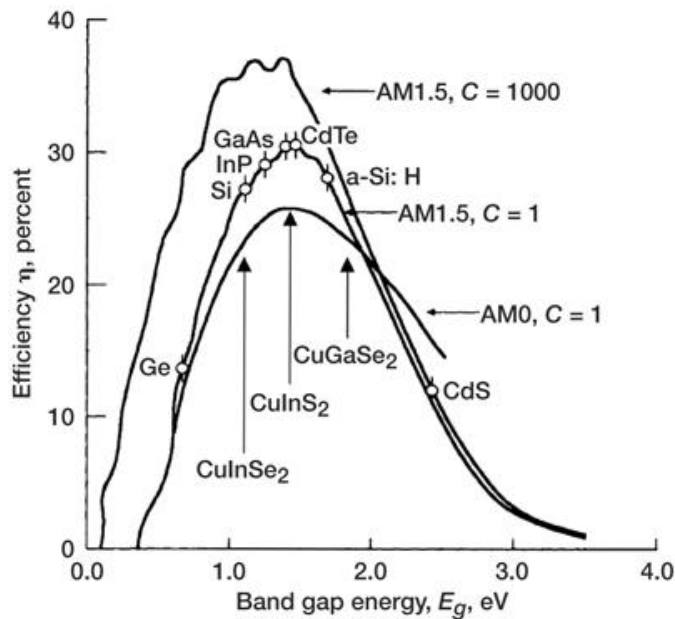
Όπου  $P_L$  : (η ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια της κυψέλης) x (εμβαδόν της επιφάνειας της κυψέλης) [1.10].

## 1.5 Ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών CIS-CGS

Από τα ημιαγώγιμα υλικά που εμφανίζουν το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, μόνο ορισμένα πληρούν τις προϋποθέσεις για την ευρεία χρήση τους σε ηλιακές κυψέλες υψηλών συντελεστών απόδοσης. Το ιδανικό υλικό για χρήση στη Φωτοβολταϊκή τεχνολογία πρέπει να [1.16]:

- Είναι **ημιαγωγός με άμεσο ενεργειακό χάσμα** ( $E_g \sim 1,5\text{eV}$ )
- Έχει **υψηλό συντελεστή απορρόφησης** ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) στο ηλιακό φάσμα
- Έχει **υψηλή κβαντική απόδοση** (quantum efficiency) των διεγερθέντων φορέων
- Έχει **μεγάλο μήκος διάχυσης** (diffusion length)

- Έχει χαμηλή ταχύτητα επανασύνδεσης (recombination velocity)
- Μπορεί να δίνει καλή (όμο/έτερο-) επαφή Schottky
- Είναι υπό μορφή λεπτού υμενίου (Thin Film Solar Cells, TFSCs) [1.11]
- Σταθερότητα (π.χ. θερμική, χημική)
- Εύκολη και οικονομική διαδικασία παραγωγής

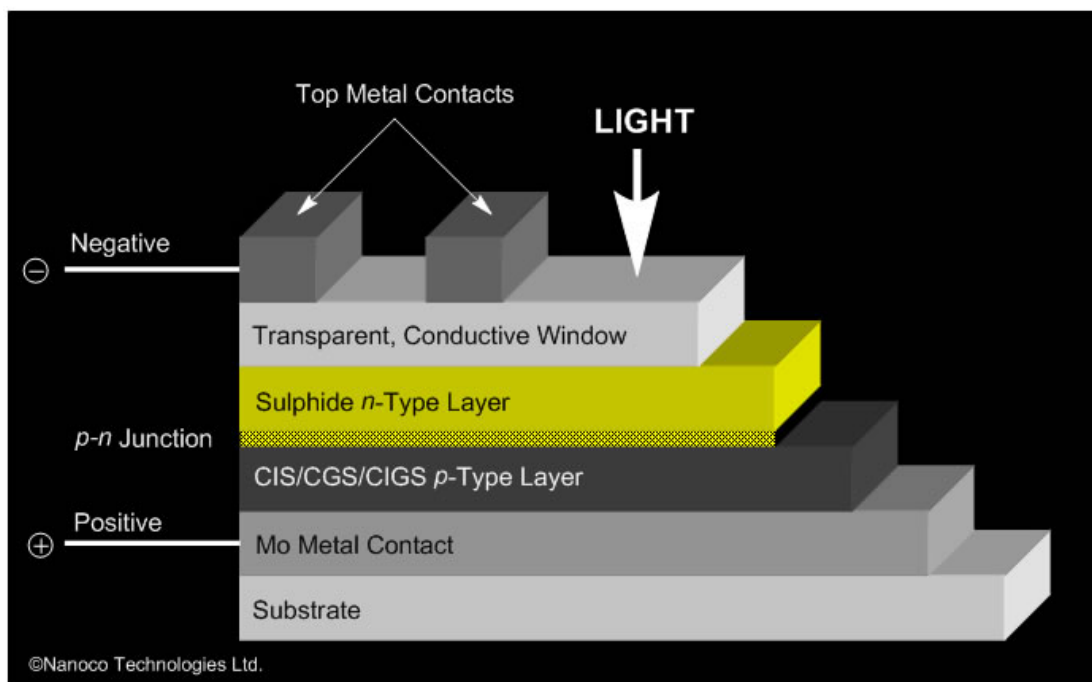


Εικόνα 1.14. Η απόδοση σε συνάρτηση με το ενεργειακό χάσμα ημιαγωγικών υλικών της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Το σημαντικότερο πρόβλημα για την επιστημονική κοινότητα είναι, ότι πριν από την κατασκευή εμπορικών συστημάτων με τεχνολογίες διαφορετικές από την κυρίαρχη στο παρόν, εκείνη του πυριτίου, απαιτείται να προηγηθεί μια εις βάθος διερεύνηση των μηχανισμών απορρόφησης και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας. Οι χαλκοπυρίτες είναι ένας πολύ πιθανός αντικαταστάτης του πυριτίου ως απορροφητής για φωτοβολταϊκά συστήματα. Άρα, απαιτείται βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του απορροφητή, που στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι **χαλκοπυρίτης**.

Στην εικόνα 1.15 παρουσιάζεται μια κάθετη τομή της βασικής δομής των ηλιακών κυψελών λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών. Η ετεροεπαφή p-n σχηματίζεται μεταξύ ενός ημιαγωγού τύπου-p, χαλκοπυρίτη, ο οποίος είναι απορροφητής της ηλιακής κυψέλης και ενός ημιαγωγού τύπου-n, προσμεμιγμένο ZnO, που είναι

διαπερατό παράθυρο της κυψέλης. Η ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια της κυψέλης και φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα του ZnO φτάνουν στον απορροφητή, όπου και επάγουν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Η ποιότητα της ετεροδομής βελτιώνεται πολύ με την εισαγωγή μιας ενδιάμεσης στρώσης προσαρμογής των ενεργειακών χασμάτων του απορροφητή και της στρώσης ZnO, με επικρατέστερο υλικό το CdS (buffer layer)



Εικόνα 1.15. Τομή ηλιακής κυψέλης λεπτών υμενίων με απορροφητή χαλκοκυρίτη CIS/CGS/CIGS [1.19]

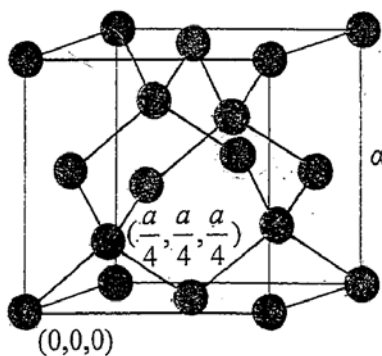
Αναλυτικότερα η διάταξη αποτελείται από τα επιμέρους τμήματα:

- Υπόστρωμα
- Οπίσθια ωμική επαφή
- Απορροφητής CIS/CGS/CIGS
- Μεταβατική στρώση CdS/ZnSe
- Παράθυρο ηλιακής κυψέλης-Διαπερατό αγώγιμο οξείδιο (TCO) ZnO
- Συλλέκτης

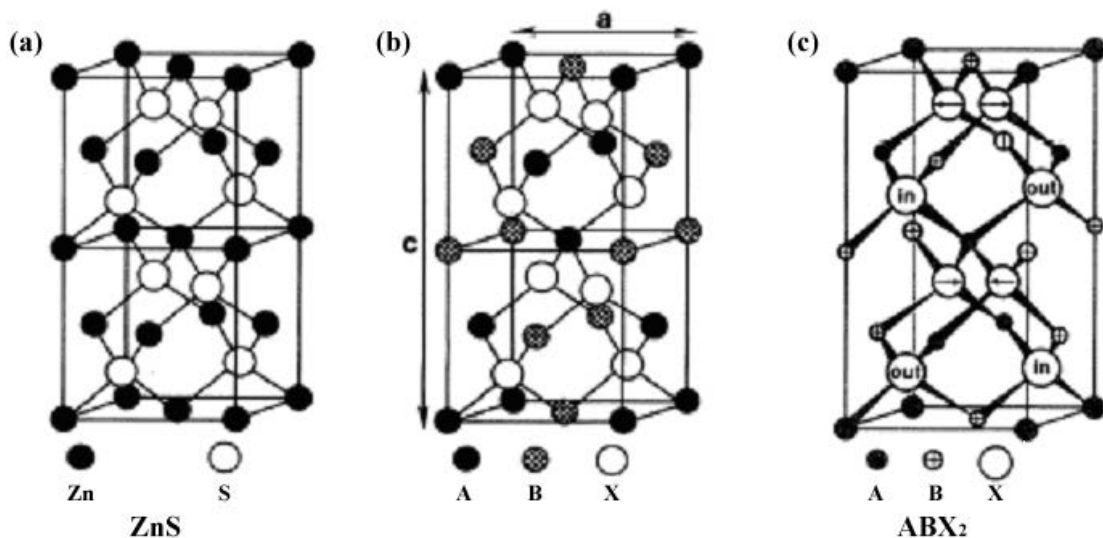
## 2. Χαλκοκυρίτες

### 2.1 Κρυσταλλική δομή-Δομικές ιδιότητες

Ο χαλκοκυρίτης είναι ορυκτό θειούχου σιδήρου, με χημικό τύπο  $CuFeS_2$ , που κρυσταλλώνει στο τετραγωνικό σύστημα. Οι τριμερείς ενώσεις της κατηγορίας  $A^I B^{III} X_2^{VI}$  με  $A = Cu, Ag, B = Al, Ga, In, Tl, X = S, Se, Te$  κρυσταλλώνουν σε δομή χαλκοκυρίτη με ομάδα συμμετρίας  $D_{2d}^{12}$  (οκτώ άτομα ανά θεμελιώδη κυψελίδα, εικόνα 2.2c), η οποία αποτελεί υπερπλέγμα της δομής του θειούχου ψευδαργύρου  $T_d^2$  (δύο άτομα ανά θεμελιώδη κυψελίδα, εικόνα 2.2a) [2.1], [2.2]. Ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS) έχει ίδια δομή με τον αδάμαντα εικόνα 2.1.



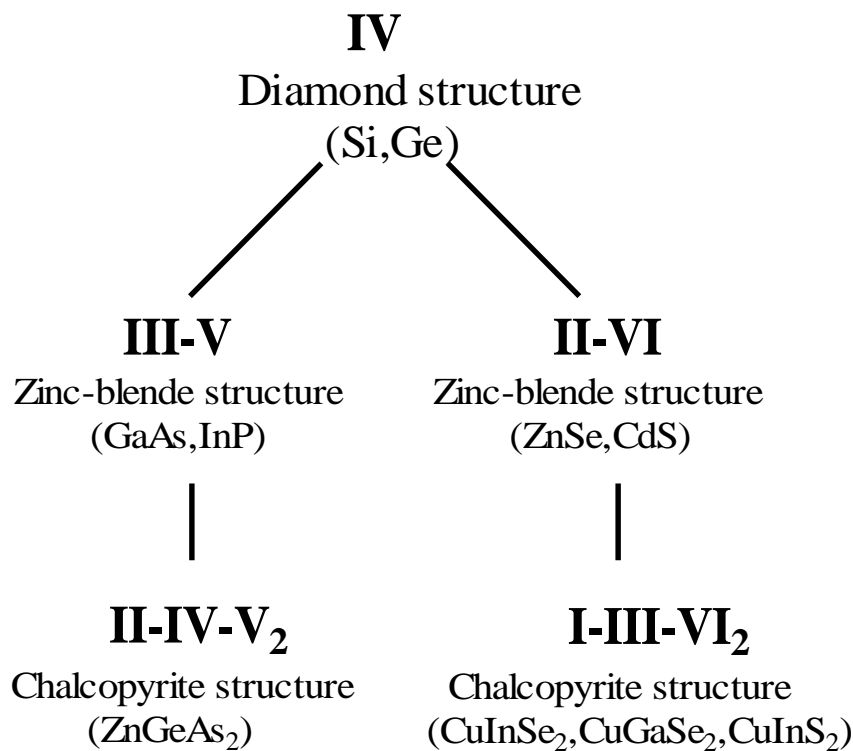
Εικόνα 2.1. Δομή αδάμαντος. Η κρυσταλλική δομή του αδάμαντα αποτελείται από ένα εδροκεντρωμένο κυβικό (fcc) πλέγμα Bravais με μια βάση δύο όμοιων ατόμων άνθρακα, στις θέσεις  $(0,0,0)$  και  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ .



Εικόνα 2.2. Παραστατική περιγραφή της μετάβασης από την α) κρυσταλλική δομή του θειούχου ψευδαργύρου (ZnS), (η δομή του ZnS είναι ίδια με τη δομή του

αδάμαντα με τη διαφορά ότι η βάση αποτελείται από δύο διαφορετικά άτομα (Zn και S)) στην **b)** δομή που προκύπτει με αντικατάσταση του ZnS από τα άτομα A και B, και τελικά στην **c)** χαλκοπυριτική δομή  $ABX_2$ .

Στην χαλκοπυριτική δομή  $ABX_2$ , κάθε ανιόν X είναι τετραεδρικά συνδεδεμένο με δύο γειτονικά κατιόντα τύπου A και δύο τύπου B, ενώ κάθε κατιόν, A ή B, συνδέεται τετραεδρικά με τέσσερα ανιόντα τύπου X. Η δομή των χαλκοπυριτικών ενώσεων μπορεί να αναχθεί στην τετραεδρική δομή του αδάμαντα, όπως φαίνεται στις εικόνες 2.1, 2.2 και 2.3. Οι δεσμοί των ατόμων μεταξύ τους χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι κάθε άτομο μπορεί να προσλάβει ή να αποδώσει τόσα ηλεκτρόνια, όσα χρειάζεται για να διατηρήσει, κατά μέσο όρο, τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους. Οι ομοιοπολικοί χημικοί δεσμοί μεταξύ στοιχείων προέρχονται, ως εκ τούτου, από τον γραμμικό συνδυασμό τροχιακών τύπου s και 3p σε υβριδικά τροχιακά  $sp^3$ . Εξαιτίας της παρουσίας των ετεροπολικών (ιοντικών) δεσμών, τα ηλεκτροθετικά ιόντα που συμμετέχουν στον δεσμό χαρακτηρίζονται ως κατιόντα και τα ηλεκτραρνητικά ως ανιόντα εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3. Από τη δομή του αδάμαντα στη δομή του χαλκοπυρίτη

Σε σχέση με τη δομή του θειούχου ψευδαργύρου (ZnS, γνωστή και ως δομή σφαιερίτη), οι χαλκοπυρίτες παρουσιάζουν τρεις σημαντικές δομικές διαφορές

1. εμφανίζουν δύο υποπλέγματα κατιόντων, αντί για ένα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δύο βασικοί χημικοί δεσμοί μεταξύ γειτονικών ατόμων, οι A-X και B-X, με διαφορετικό μήκος δεσμού  $R_{AX} \neq R_{BX}$ ,
2. η μοναδιαία κυψελίδα είναι τετραγωνικά παραμορφωμένη, γεγονός που περιγράφεται από την παράμετρο  $n = c/2a \neq 1$ , και
3. τα ανιόντα είναι μετατοπισμένα σε σχέση προς την ιδανική τετραεδρική δομή κατά ένα παράγοντα  $u$  (Εικόνα 2.2c), έτσι ώστε:

$$R_{AX} = a \left[ u^2 + \frac{1+n^2}{16} \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

$$\text{και} \quad R_{BX} = a \left[ (u - 1/2)^2 + \frac{1+n^2}{16} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

όπου  $a$  είναι η πλεγματική σταθερά του κυβικού πλέγματος. Η διαφορά στα μήκη των δεσμών είναι, ως εκ τούτου,

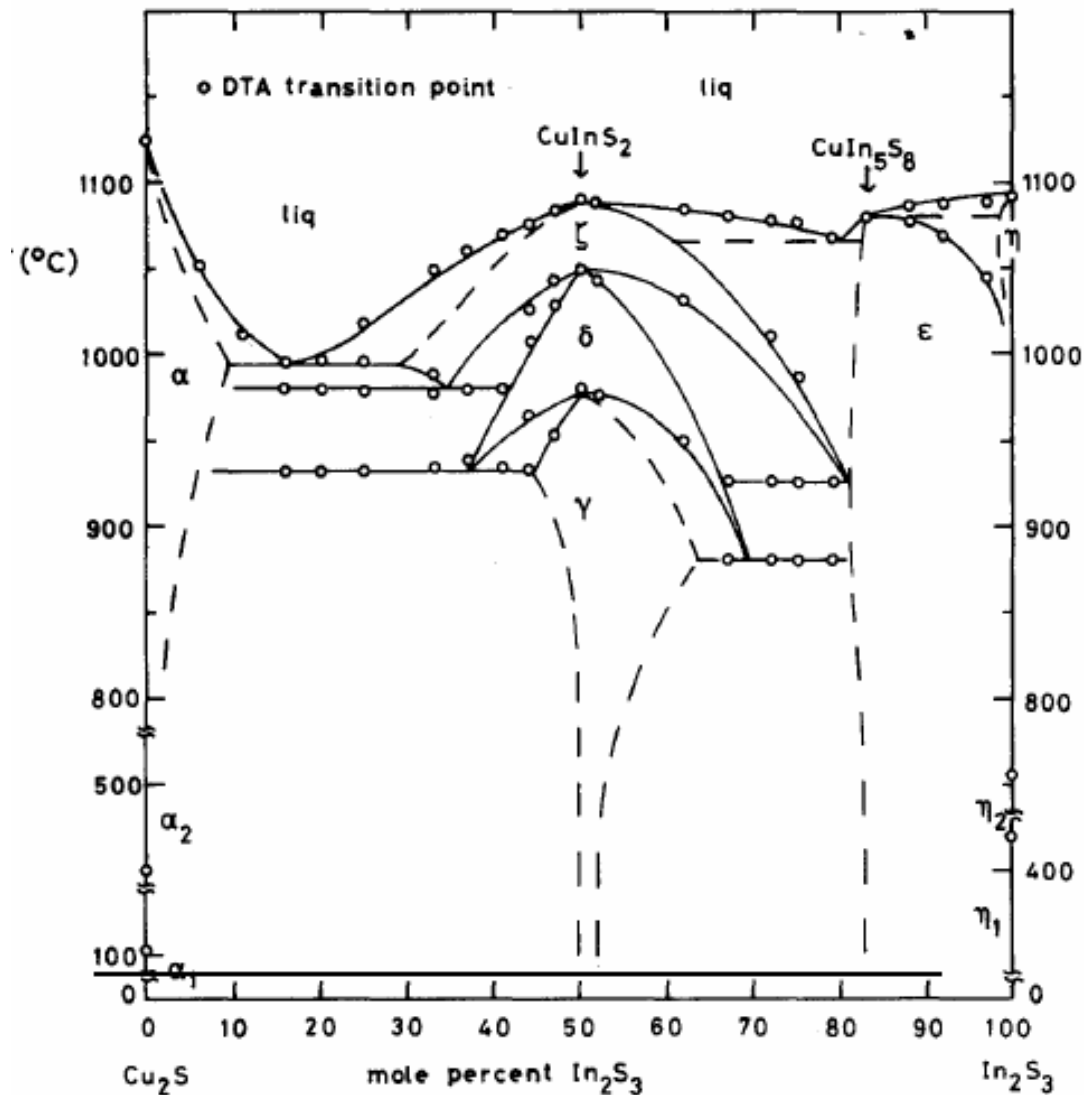
$$R_{AX} - R_{BX} = (u - 1/4)a^2 \quad (2.3)$$

και μηδενίζεται στην περίπτωση ενός υποπλέγματος της κατηγορίας του θειούχου ψευδαργύρου, όπου  $u \equiv 1/4$  [2.1].

## 2.2 Μη-στοιχειομετρικοί Τριμερείς και Τετραμερείς Χαλκοπυρίτες

[2.10] Οι ενώσεις ημιαγωγών  $A^{II}B^{III}X_2^{VI}$  χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι κρυσταλλώνουν στη δομή του χαλκοπυρίτη σε μια ευρεία περιοχή μεταβολής της ποσοστιαίας σύστασής τους. Στην εικόνα 2.4 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσεων

της ένωσης  $CuInS_2$  [2.3] κατά μήκος της τομής των αντίστοιχων ψευδοδιμερών, δηλαδή το σύστημα που μελετάται είναι το  $(Cu_2In)_{1-x}(In_2S_3)_x$  με  $0 \leq x \leq 1$ .



Εικόνα 2.4. Διάγραμμα φάσεων του  $CuInS_2$  [2.3]

Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα φάσεων του ψευδοδιμερούς  $Cu_2In-In_2S_3$ , εμφανίζονται δύο ημιαγώγιμες φάσεις, το  $CuInS_2$  και το  $CuIn_5S_8$ . Το  $CuInS_2$  εμφανίζει τρεις διαφορετικές δομές με τη μεταβολή της θερμοκρασίας: καθώς το υλικό περνά από τη φάση του τήγματος στη στερεά φάση κρυσταλλώνει αρχικά σε δομή βουρτσίτη (σε  $\theta < 1090$   $^{\circ}C$ , φάση  $\zeta$  στην εικόνα 2.4), κατόπιν σε δομή σφαλερίτη (σε  $\theta < 1090$   $^{\circ}C$ , φάση  $\delta$  στην εικόνα 2.4) και τελικά σε θερμοκρασία

μικρότερη των 983 °C, στη δομή χαλκοπυρίτη (φάση-γ στην εικόνα 2.4). Ο δεύτερος ημιαγωγός, το  $CuIn_5S_8$ , έχει δομή σπινέλιου σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών, από 20-1085 °C (σημείο τήξης) [2.3], [2.4].

Τα φάσματα ηλεκτρονίων-Auger του  $Cu$  σε υμένα  $CuInS_2$ , που παρασκευάζονται σε συνθήκες περίσσειας χαλκού (Cu-rich films), δείχνουν επιπλέον φάσεις, διαφορετικές της χαλκοπυριτικής, όπως αυτή του θειούχου χαλκού (CuS). Ο CuS συγκεντρώνεται μόνο στην εμπρός επιφάνεια των υμενίων  $CuInS_2$ , και δεν ανιχνεύεται στην πίσω, οπότε και μπορεί να αποβληθεί με χημική προσβολή (etching) με κατάλληλο διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) [2.5].

Στην περίπτωση του τετραμερούς  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  οι συνθήκες περίσσειας  $Cu$  κατά την παρασκευαστική διαδικασία έχει βρεθεί, ότι βελτιώνει τη μορφολογία των πολυκρυσταλλικών υμενίων, δηλαδή ενισχύει το μέγεθος των κόκκων τους. Για τα **σουλφίδια**, η φάση του CuS δεν αναμένεται για θερμοκρασία υποστρώματος μικρότερη από 600 °C. Ωστόσο, λόγω της μεγάλης ευκινησίας του κατιόντος στις ενώσεις Cu-S, το πλέγμα του κατιόντος κατά τη διαδικασία παρασκευής του  $CuInS_2$  μπορεί να συμπεριφερθεί ως ημι-υγρό.

**Ο διαχωρισμός φάσεων, η διάταξη και συνύπαρξη διαφορετικών φάσεων σε ένα υλικό επιδρά καθοριστικά στις οπτικές ιδιότητες του υλικού, δηλαδή, στην απορρόφηση ακτινοβολίας.**

## 2.3 Ηλεκτρονικές ιδιότητες-Ενέργειες Μετάβασης

Οι χαλκοπυρίτες είναι ημιαγωγοί με άμεσα ενεργειακά χάσματα στο κέντρο της ζώνης Brillouin  $\Gamma$ . Η τετραγωνική παραμόρφωση πλέγματος και η αλληλεπίδραση της ηλεκτρονιακής ιδιοστροφορμής με την τροχιακή στροφορμή οδηγούν σε διαχωρισμό της ζώνης σθένους σε τρεις μη-εκφυλισμένες καταστάσεις  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_6$  και  $\Gamma_7$  για  $CuGaSe_2$  ή  $CuGaS_2$ , γνωστά και ως **CGS** υλικά (ή  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_7$  και  $\Gamma_6$  για  $CuInSe_2$  ή  $CuInS_2$ , γνωστά και ως **CIS** υλικά) (εικόνα 2.5). Ο διαχωρισμός αυτός οδηγεί σε τρεις μεταβάσεις που ονομάζονται  $E_o(A)$ ,  $E_o(B)$  και  $E_o(C)$  από τη

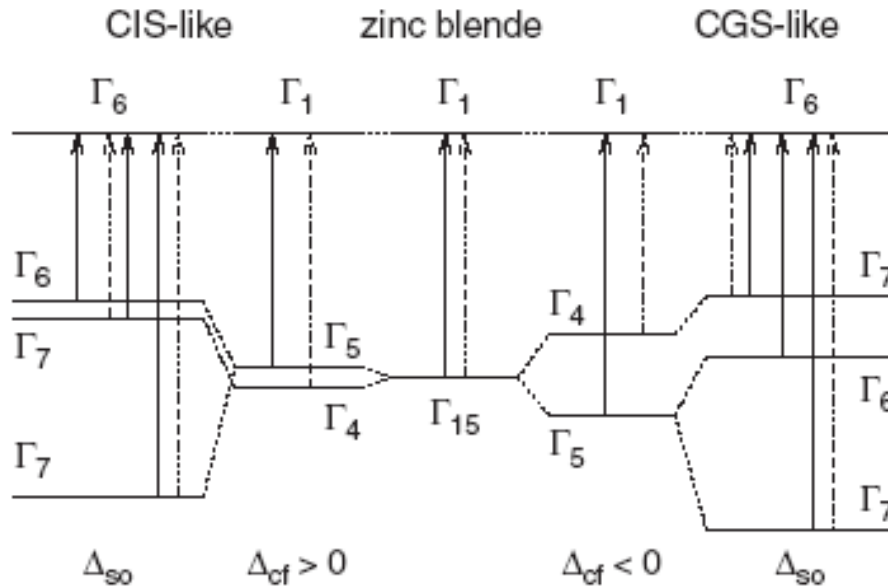


μικρότερη στη μεγαλύτερη ενέργεια. Πειραματικές μετρήσεις αυτών των ενεργειών μετάβασης, που συμβολίζονται  $E_a$ ,  $E_b$  και  $E_c$ , αντίστοιχα, καθώς και οι κανόνες επιλογής τους επιτρέπουν να καθοριστεί η συμμετρία της τριπλής κατάστασης της ζώνης σθένους και να υπολογιστεί η παράμετρος της τετραγωνικής παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος (**crystal-field  $\Delta_{cf}$** ) και η αλληλεπίδραση της ηλεκτρονιακής ιδιοτροφορμής (spin) με την τροχιακή στροφορμή (**Spin-orbit interaction  $\Delta_{so}$** ), χρησιμοποιώντας το κυβικό μοντέλο (**quasi-cubic model**) [2.6]. Οι ενέργειες των δύο  $\Gamma_7$  ζωνών σθένους σε σχέση με την ενέργεια της  $\Gamma_6$  ζώνης σθένους,  $E_1 = E_c - E_b > 0$  και  $E_2 = E_a - E_b < 0$  εκφράζονται ως εξής [2.7]:

$$E_{1,2} = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cf}}{2} \pm \frac{[(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{so}\Delta_{cf}]^{1/2}}{2} \quad (2.4)$$

$$\Delta_{so} = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{1}{2}(E_1^2 + E_2^2 - 4E_1E_2)^{1/2}, \quad (2.5)$$

$$\Delta_{cf} = (E_1 + E_2) - \Delta_{so} \quad (2.6)$$



Εικόνα 2.5. Η δομή των ενεργειακών ζωνών και οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις σε χαλκοπυρίτες αρχίζοντας από τον ψευδάργυρο (zinc blende) χωρίς αλληλεπίδραση spin-orbit. Οι συνεχείς (διακεκομμένες) γραμμές απεικονίζουν τις μεταβάσεις που είναι επιτρεπτές (απαγορευμένες) κατά τον c-άξονα,  $E \perp c$  (παράλληλα στον c-άξονα,  $E \parallel c$ )

αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι η διάταξη της κορυφής της ζώνης σθένους είναι διαφορετική για το CIS και CGS [2.11], [2.12].

Οι μεταβάσεις μεταξύ των ζωνών, σε αυτά τα υλικά, μπορούν να προσδιοριστούν από τα οπτικά φάσματα. Αν και οι οπτικές συναρτήσεις των τριμερών χαλκοπυριτικών (CH) ενώσεων είναι παρόμοιες με εκείνες των διμερών αναλόγων τους (ZB), οι διαφορές στη συμμετρία μεταξύ της (ZB) και της χαλκοπυριτικής δομής (CH) και η συνεισφορά των Cu-3d καταστάσεων (στην περίπτωση χαλκοπυριτών βασισμένων στο Cu όπως  $Cu - III - VI_2$ ) έχουν ως αποτέλεσμα την τριπλή διαίρεση του ανώτερου τμήματος της ζώνης σθένους [2.8]. Ο υβριδισμός p- και d- τροχιακών σε χαλκοπυριτικές ενώσεις  $Cu - III - VI_2$  έχει παρατηρηθεί σε μελέτες ηλεκτροανακλαστικότητας (ER) τέτοιων ενώσεων. Αυτός ο υβριδισμός υποστηρίζεται από μια συσχέτιση μεταξύ της μείωσης του ενεργειακού χάσματος σε σχέση με το διμερές ανάλογο, εξαιτίας μιας απωστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των Cu-3d καταστάσεων και VI-ανιόντων p καταστάσεων, καθώς και στο ποσοστό του d-χαρακτήρα [2.9]. Ποσοτικές εκτιμήσεις του d-χαρακτήρα έχουν εύρος από 16% έως 45% (βλέπε πίνακα 2.4.1).[2.7]

Στο **CIS**, με μια μικρή παραμόρφωση από την κυβική συμμετρία, τα ενεργειακά χάσματα  $E_a$ ,  $E_b$  είναι τόσο κοντά που δεν μπορούν να διακριθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα ενεργειακά χάσματα που παρατηρήθηκαν στις τέσσερις χαλκοπυριτικές ενώσεις που έχουν ως βάση το χαλκό (Cu) παρατίθενται στον πίνακα 2.4.1 μαζί με τις παραμέτρους της τετραγωνικής παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πεδίου και τις παραμέτρους spin-τροχιάς που προέρχονται από πειραματικές και θεωρητικές τιμές για τα χάσματα  $E_a -$ ,  $E_b -$ , και  $E_c -$ , χρησιμοποιώντας της εξίσωση (2.5). Στον ίδιο πίνακα επίσης, παρατίθεται και ο επί τοις εκατό d-χαρακτήρας των ίδιων ενώσεων [2.7]

Πίνακας 2.4.1. [2.7], [2.11]. Ενεργειακά χάσματα  $E_a$  -,  $E_b$  -, και  $E_c$  -, τιμές της τετραγωνικής παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος (**crystal-field**) ( $\Delta_{cf}$ ) και της τροχιακής στροφορμής (**spin-orbit interaction**) ( $\Delta_{so}$ ) των ζωνών σθένους χαλκοπυριτών με βάση το χαλκό σε θερμοκρασία δωματίου.

chalcopyrite	Energy gaps (eV)			- $\Delta_{cf}$ (eV)		$\Delta_{so}$ (eV)		Estimated % d-like
	$E_a$	$E_b$	$E_c$	Theory	Exp.	Theory	Exp.	
$CuInSe_2$	1,04	1,04	1,27	0,04	-0,006	0,48	0,23	34
$CuInS_2$	1,53	1,53	1,53	0,05	<0,007	0,07	0,17	45
$CuGaSe_2$	1,68	1,75	1,96	0,03	0,09	0,44	0,23	36
$CuGaS_2$	2,40	2,52	2,52	0,12	0,12	0,13	-	35

## 2.4 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση των Ενεργειών Μετάβασης

Στους συμπαγείς ημιαγωγούς, οι ενέργειες των ηλεκτρονίων, στις ετεροδομές, παρουσιάζουν, υπό σταθερή πίεση, μια θερμοκρασιακή εξάρτηση της μορφής [2.13]:

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial E_g}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{d \ln V}{dT}\right)_P + \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V \quad (2.7)$$

Ο πρώτος όρος προκύπτει από τη διακύμανση του ενεργειακού χάσματος που οφείλεται στην θερμική διαστολή του κρυστάλλου. Ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύει την αλλαγή του ενεργειακού χάσματος που προκύπτει από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωτονίων και έχει συνήθως αρνητικό πρόσημο. Η επίδραση της θερμικής διαστολής υπολογίζεται περίπου από  $\left(\frac{1}{4}\right)$  έως  $\left(\frac{1}{2}\right)$  της συνολικής μεταβολής, η υπόλοιπη εξάρτηση από τη θερμοκρασία του ενεργειακού χάσματος προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-φωτονίων [2.13].

Η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) που προκύπτει από τη μεταβολή της θερμοκρασίας περιγράφεται από την παρακάτω εμπειρική εξίσωση του **Varshni**:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{T+\beta} \quad (2.8)$$

Όπου  $E_g(0)$  είναι το ενεργειακό χάσμα στου 0 K, α και β είναι σταθερές που εξαρτώνται κάθε φορά από τον αντίστοιχα ημιαγωγό, η τελευταία είναι ανάλογη με την θερμοκρασία Debye. [2.14].

Μια εναλλακτική προσέγγιση έχει προταθεί από τον Vina [2.26], [2.15], η οποία θεωρείται, ότι αποτελεί μια εμπειρική έκφραση του τύπου των **Bose-Einstein**,

$$E_g(T) = E_B - a_B \left( 1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1} \right) \equiv E_g(0) - \frac{a\theta}{2} \left( \coth\left(\frac{\theta}{2T}\right) - 1 \right), \quad (2.9)$$

Όπου το ενεργειακό χάσμα, όταν το όριο  $T \rightarrow 0$ , δίνεται από τις παραμέτρους  $E_B$  και  $a_B$ ,  $E_g(T) = E_B - a_B$  και η ενέργεια των φωνονίων αντιπροσωπεύεται από τη αντίστοιχη φωνονιακή θερμοκρασία  $\theta$ . Η δεύτερη μορφή της εξίσωσης (2.9) οφείλεται στην ισότητα  $2(\exp(x) - 1)^{-1} = \left( \coth\left(\frac{x}{2}\right) - 1 \right)$ , όπου  $\alpha = 2a_B/\theta$  είναι ο παράγοντας μείωσης του ενεργειακού χάσματος.

Επίσης, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος μπορεί να περιγραφεί από τις τρεις παραμέτρους του θερμοδυναμικού μοντέλου (**thermodynamic model**)[2.16]:

$$E_g(T) = E_g(0) - S\langle E_{ph} \rangle \left[ \coth(\langle E_{ph} \rangle / 2k_B T) - 1 \right] \quad (2.10)$$

ή

$$E_g(T) = E_g(0) - (2S\langle E_{ph} \rangle) / \left( (\exp\langle E_{ph} \rangle / k_B T) - 1 \right) \quad (2.11)$$

Όπου  $E_g(0)$  είναι το ενεργειακό χάσμα για  $T=0$  K,  $E_{ph}$  είναι ενέργεια των φωνονίων, και  $S$  είναι αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με τη σύζευξη ηλεκτρονίων-φωνονίων.

Μια, επίσης, χρήσιμη μέθοδος για να αποδοθεί η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος είναι χρησιμοποιώντας το μοντέλο του **Einstein**:

$$E_g(T) = E_g(0) - K(\exp(\Xi/T) - 1)^{-1} \quad (2.12)$$

Όπου  $K$  είναι σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και  $\Xi$  είναι η θερμοκρασία του Einstein.

Σε κάποιες περιπτώσεις, για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση **Manoogian-Leclerc** [2.25], [2.17]:

$$E_g(T) = E_g(0) + UT^x + V\varphi \left[ \coth \frac{\varphi}{2T} \right] \quad (2.13)$$

ή

$$E_g(T) = E_g(0) + UT^x + \frac{V}{e^{\frac{\varphi}{T}} - 1} \quad (2.14)$$

όπου οι παράμετροι  $U$ ,  $V$ ,  $\varphi$  και  $x$  είναι ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία  $T$ . Στην εξίσωση 2.14, ο όρος  $U$  αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά στη διαστολή του πλέγματος με την μεταβολή της ενέργειας  $E$ , ενώ ο όρος  $V$  αντιπροσωπεύει τη φωνονιακή συνεισφορά.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του εύρους των ενεργειακών μεταβάσεων σε ημιαγωγούς μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + \frac{\Gamma_{ep}}{e^{\theta_{LO}/T} - 1} \quad (2.15)$$

όπου η  $\Gamma(0)$  αντιπροσωπεύει το ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία εύρος  $\Gamma$  που οφείλεται σε ατέλειες, εξαρμώσεις, και επιφανειακές σκεδάσεις. Η  $\Gamma_{ep}$  αντιπροσωπεύει την αλληλεπίδραση εξιτονίου – LO-φωτονίου. Η  $\theta_{LO}$  είναι η μέση συχνότητα των διαμηκών οπτικών φωνονίων. (Οι οπτικοί τρόποι ταλάντωσης μπορεί να είναι διαμήκεις (LO=Longitudinal) ή εγκάρσιοι (TO=transverse)). Η σχέση αυτή ονομάζεται Εύρος **Bose-Einstein**. Όπως αναφέρεται στις εργασίες [2.18], [2.19], τα οπτικά φωνόνια είναι οι κύριοι παράγοντες που συνεισφέρουν στη

διεύρυνση των κρίσιμων σημείων της ζώνης Brillouin. Αυτό οδηγεί σε μια υψηλότερη μέση συχνότητα  $\theta_{LO}$ , που υπολογίζεται μέσω της προσαρμογής των παραμέτρων διεύρυνσης στην εξίσωση (2.15), σε σχέση με τη συχνότητα, που υπολογίζεται από τη συνεισφορά των ηλεκτρονίων-φωνονίων στις ενεργειακές αλλαγές εξαιτίας της θερμοκρασίας (εξίσωση (2.9)) [2.20].

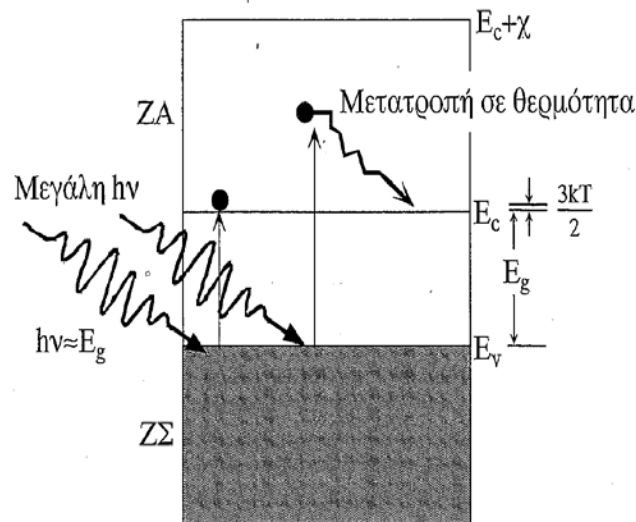
## 2.5 Οπτικές Ιδιότητες - Οπτική Απορρόφηση

[2.21] Η περιοχή συχνοτήτων με τις περισσότερες φασματοσκοπικές εφαρμογές είναι η περιοχή του ορατού και εγγύς υπέρυθρου. Στην περιοχή αυτή αναπτύχθηκαν πειραματικές τεχνικές που αποκάλυψαν πολλές λεπτομέρειες για την ηλεκτρονική δομή και τις ταλαντώσεις πλέγματος των στερεών. Για όλες τις διαδικασίες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας, που μελετώνται πειραματικά, πρωταρχικής σημασίας είναι το φαινόμενο της οπτικής απορρόφησης.

Η οπτική απορρόφηση καθορίζεται από το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης. Ανάλογα με τις ενεργειακές στάθμες που συμμετέχουν στην διαδικασία απορρόφησης, είναι δυνατό να παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή του ενεργειακού χάσματος, απορρόφηση από ενεργειακά υψηλότερες στάθμες, απορρόφηση από εντοπισμένες καταστάσεις και απορρόφηση από ατέλειες.

[2.22] Ένα φωτόνιο, που έχει ενέργεια  $h\nu$  μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος ενός ημιαγωγού, μπορεί να απορροφηθεί από τον ημιαγωγό προκαλώντας διέγερση ενός ηλεκτρονίου και τη μετάβασή του από τη ζώνη σθένους  $E_v$  στη ζώνη αγωγιμότητας  $E_c$  (εικόνα 2.6). Η μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι κατά  $(3/2)kT$  μεγαλύτερη από την ενέργεια της ακμής απορρόφησης  $E_c$  (δηλαδή η μέση κινητική ενέργεια είναι  $(3/2)kT$ ). Επομένως, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται πολύ κοντά στην  $E_c$ . Αν η ενέργεια ενός φωτονίου είναι πολύ μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα,  $E_g$ , τότε το διεγερμένο ηλεκτρόνιο δεν βρίσκεται κοντά στην  $E_c$  και, προκειμένου να ανακτήσει

την θερμική του ισορροπία, πρέπει να χάσει την επιπλέον ενέργεια,  $h\nu - E_g$ , μεταφέροντάς τη στις πλεγματικές ταλαντώσεις από μορφή θερμότητας καθώς το ηλεκτρόνιο σκεδάζεται από τα ταλαντούμενα άτομα. Η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή σε θερμότητα (thermalization). Αν αντίθετα, η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα, τότε το φωτόνιο δεν απορροφάται εφόσον δεν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις στο εσωτερικό του χάσματος.

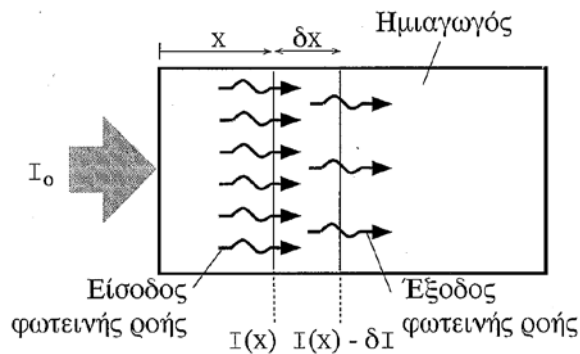


Εικόνα 2.6. Κατά την οπτική απορρόφηση δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων οπών. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρουν την επιπλέον ενέργειά τους στις πλεγματικές ταλαντώσεις μέχρι η μέση τους ενέργεια στην ZA να γίνει  $(3/2)kT$ .

Η απορρόφηση εξαρτάται από το πάχος του ημιαγωγού. Αν η ένταση του φωτός στη θέση  $x$  είναι  $I(x)$  και η μεταβολή της έντασης που οφείλεται στη απορρόφηση του φωτός στο στοιχειώδη όγκο  $dx$  είναι  $\delta I$  (εικόνα 2.7), τότε:

$$\delta I = -\alpha I dx \tag{2.16}$$

όπου  $\alpha$  είναι μια σταθερά αναλογίας, η οποία εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου και επομένως, από το μήκος κύματος. Ισχύει δηλαδή  $\alpha = \alpha(\lambda)$ . Η ύπαρξη του αρνητικού πρόσημου σημαίνει ότι η μεταβολή  $\delta I$  αντιστοιχεί σε μείωση. Η σταθερά  $\alpha$  ονομάζεται **συντελεστής απορρόφησης** του ημιαγωγού και οι διαστάσεις του είναι  $\text{μήκος}^{-1}$ .



Εικόνα 2.7. Απορρόφηση φωτονίων από έναν μικρό στοιχειώδη όγκο με πάχος  $\delta x$ .

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης 2.16 προκύπτει ο **νόμος των Lambert-Beer** σύμφωνα με τον οποίο η εκπεμπόμενη ένταση φθίνει εκθετικά με το πάχος του ημιαγωγού.

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.17)$$

Μετά από απόσταση  $x = 1/\alpha$  η ένταση του φωτός αποκτά την τιμή  $0.37I_0$ . Η απόσταση στην οποία απορροφάται το 63% των φωτονίων ονομάζεται μήκος διείσδυσης και συμβολίζεται  $\delta = 1/\alpha$ .

Κατά τη διαδικασία της απορρόφησης θα πρέπει να ικανοποιείται η αρχή διατήρησης της ορμής και οι κβαντομηχανικοί κανόνες μεταβάσεως. Το GaAs για παράδειγμα, είναι ένας ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος, γεγονός που σημαίνει ότι η απορρόφηση ενός φωτονίου, εφόσον το φωτόνιο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από  $E_g$ , έχει ως άμεση συνέπεια τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους (ΖΣ) στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ). Το φωτόνιο απορροφάται και το ηλεκτρόνιο διεγείρεται απ' ευθείας, χωρίς να μεταβάλλει το κυματόνυσμά του ή την κρυσταλλική του ορμή  $hk$ , αφού η ορμή του φωτονίου είναι πολύ μικρή ( $hk_{ZA} - hk_{Z\Sigma} = \text{Ορμή φωτονίου} \approx 0$ ). Η διαδικασία είναι απολύτως ανάλογη με την άμεση επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής, που έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ενός φωτονίου. Το Si είναι ένας ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Στο Si δεν είναι δυνατή η άμεση επανασύνδεση μιας οπής και ενός ηλεκτρονίου και κατ' αντιστοιχία, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στις καταστάσεις κοντά στην  $E_c$  πρέπει να συνοδεύεται από την εκπομπή ή την



απορρόφηση πλεγματικών ταλαντώσεων. Για το λόγο αυτό η απορρόφηση γίνεται λιγότερο αποτελεσματική.

Στις φωτοβολταϊκές διατάξεις, όπως έχουμε αναφέρει στις προϋποθέσεις για τα ιδανικά νέα τεχνολογικά υλικά, απαιτείται οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται ως **απορροφητές να είναι άμεσου ενεργειακού χάσματος**.

Στους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού χάσματος, όπως είναι οι ημιαγωγοί *III – V* (π.χ. *GaAs, InAs, InP, GaP*) και οι ενώσεις τους (*InGaAs, GaAsSb*) και επίσης οι τριμερείς και τετραμερείς χαλκοκυρίτες της παρούσας εργασίας (*CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub>*), η διαδικασία απορρόφησης των φωτονίων είναι μια άμεση διαδικασία η οποία δε χρειάζεται συνεισφορά από ταλαντώσεις πλέγματος.

## 2.6 Η Διηλεκτρική Συνάρτηση

Η διηλεκτρική συνάρτηση  $\varepsilon(\omega)$  είναι μία μιγαδική συνάρτηση που περιγράφει την απόκριση ενός συστήματος στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Το κυματόνυσμα  $\vec{k}_c$  μπορεί να εκφρασθεί σε εξάρτηση από το μιγαδικό δείκτη διάθλασης  $n_c$ :

$$k_c = \frac{n_c \omega}{c_0} \quad , \quad n_c = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (2.18)$$

$$n_c = n(\omega) + ik \quad , \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega) \quad (2.19)$$

Όπου  $k_c, n_c, \varepsilon(\omega)$  μιγαδικές συναρτήσεις. Μέσω της  $n_c = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$  στην εξίσωση **2.18** τα πραγματικά και τα φανταστικά μέρη των συναρτήσεων  $n_c(\omega), \varepsilon(\omega)$  σχετίζονται μεταξύ τους ως εξής:

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad , \quad \varepsilon_i = 2nk \quad (2.20)$$

$$n = \frac{\sqrt{\varepsilon_r + |\varepsilon_i|}}{\sqrt{2}} \quad , \quad k = \frac{\sqrt{-\varepsilon_r + |\varepsilon_i|}}{\sqrt{2}} \quad (2.21)$$

όπου  $n$  ο δείκτης διάθλασης και  $\kappa$  ο συντελεστής εξασθένησης. Ο **συντελεστής εξασθένησης** που ορίζεται μέσω της μείωσης της έντασης σύμφωνα με το νόμο των Lambert-Beer (εξίσωση 2.17) και ο **συντελεστής απορρόφησης** σχετίζονται ως εξής:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.22)$$

Η διηλεκτρική συνάρτηση  $\varepsilon(\omega)$  ενός ημιαγωγού συνδέεται στενά με τη δομή των ηλεκτρονιακών ζωνών. Χαρακτηριστικό γνώρισμα της  $\varepsilon(\omega)$  είναι ότι οι οπτικές ενέργειες που σχετίζονται με τις μεταβάσεις μεταξύ των ζωνών, δηλαδή των κρίσιμων σημείων (CPs), χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα καταστάσεων (DOS). Η συμπεριφορά της  $\varepsilon(\omega)$  κοντά στα κρίσιμα σημεία (CPs) δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon(\omega) = C - Ae^{i\varphi}(\omega - E + i\Gamma)^n \quad (2.23)$$

όπου  $A$  είναι το εύρος,  $\varphi$  η γωνία φάσης,  $E$  η ενέργεια και  $\Gamma$  το εύρος των ενεργειακών μεταβάσεων σε ημιαγωγούς. Ο εκθέτης  $n$  παίρνει τις τιμές  $-1/2$  για μονοδιάστατα (1D),  $0$  για δισδιάστατα (2D), και  $1/2$  για τρισδιάστατα (3D) κρίσιμα σημεία (CPs) [2.8], [2.18]. Οι ενέργειες των ζωνών μπορούν να εξαχθούν με την προσομοίωση των πειραματικών φασμάτων  $\langle\varepsilon(\omega)\rangle$  και με τη χρήση της εξίσωσης (2.18) να καθοριστούν οι παράμετροι των κρίσιμων σημείων (CP).

## 2.7 Φασματοσκοπία Διαμόρφωσης

[2.21] Οι δομές του φάσματος του φανταστικού μέρους μιας διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon_i(\omega)$  γίνονται εξαιρετικά ευκρινείς με χρήση φασματοσκοπίας διαμόρφωσης. Η φασματοσκοπία διαμόρφωσης ασχολείται με την μέτρηση και την ερμηνεία μεταβολών της οπτικής απόκρισης ενός συστήματος που προκαλούνται με κατάλληλη διαμόρφωση των συνθηκών μέτρησης. Αυτό επιτυγχάνεται με την παροδική μεταβολή:

A) Ενός εξωτερικού πεδίου, όπως ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, πίεσης, που εφαρμόζεται στο υπό μελέτη σύστημα (εξωτερική διαμόρφωση = external modulation) ή

B) Μιας εσωτερικής παραμέτρου του ίδιου του συστήματος, όπως της κατάστασης πόλωσης ή του μήκους κύματος (εσωτερική διαμόρφωση = internal modulation).

Η φασματική απόκριση του συστήματος διαμορφώνεται στον ρυθμό της μεταβολής και ανιχνεύεται εύκολα με συντονισμό του ανιχνευτή (lock-in) στον ρυθμό αυτό. Οι προκαλούμενες μεταβολές είναι, συνήθως, μικρές αλλά οι δομές των καταγραφόμενων φασμάτων είναι απόλυτα ξεκάθαρες λόγω της διαφορικής φύσης των ανιχνευόμενων σημάτων. Ουσιαστικά, καταγράφεται η παράγωγος του φάσματος ως προς την παράμετρο διαμόρφωσης. Η διαφορική φύση της φασματοσκοπίας διαμόρφωσης τονίζει δομές που σχετίζονται με διαζωνικές μεταβάσεις και εκμηδενίζει το υπόβαθρο θορύβου.

Για τη λήψη φάσματος διαμορφωμένης ανακλαστικότητας, μεταβάλλεται περιοδικά η ανακλαστικότητα του υλικού και καταγράφεται η μεταβολή  $\Delta R/\Delta E$  κανονικοποιημένη ως προς  $R$ . Είναι προφανές ότι, με την λήψη φάσματος διαμορφωμένης ανακλαστικότητας εξασφαλίζεται καλύτερης ποιότητα αποτέλεσμα, σε ότι αφορά τον περιορισμό, κυρίως των πειραματικών υπολογιστικών σφαλμάτων, από ότι με την καταγραφή φάσματος ανακλαστικότητας το οποίο, στη συνέχεια, πρέπει να παραγωγιστεί ως και τρεις φορές για να δοθεί το αντίστοιχο αποτέλεσμα.

## 2.8 Διαμορφωμένα Ανακλαστικότητα και Διηλεκτρική Συνάρτηση

Η περιοδική διαταραχή προκαλεί μια μεταβολή στην ένταση της ανακλαστικότητας από το δείγμα  $\Delta I/I = I_o \Delta R / I_o R$ . Τα φάσματα διαμορφωμένης ανακλαστικότητας παρουσιάζουν το  $\Delta R/R$  ως συνάρτηση της ενέργειας.

Σε ένα σύστημα δύο φάσεων (υλικό - περιβάλλον), η σχέση μεταξύ της ανακλαστικότητας και της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού  $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$  είναι:

$$R = \left| \frac{n - n_a}{n + n_a} \right|^2, \quad (2.24)$$

$$n^2 = \varepsilon, \quad n_a^2 = \varepsilon_a$$

όπου το  $n$  είναι (το πραγματικό μέρος) του δείκτη διάθλασης του υλικού,  $n_a$  και  $\varepsilon_a$  είναι τα πραγματικά μέρη του δείκτη διάθλασης και της διηλεκτρικής συνάρτησης του περιβάλλοντος, αντίστοιχα.

Οι μεταβολές στην ανακλαστικότητα σχετίζονται με απλό τρόπο με τη μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης και εκφράζονται [2.23]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \operatorname{Re} \left[ \frac{2n_a}{n(\varepsilon - \varepsilon_a)} \right] = \operatorname{Re} [(a - i\beta)\Delta\varepsilon] = a\Delta\varepsilon_r + \beta\Delta\varepsilon_i \quad (2.25)$$

όπου  $\Delta\varepsilon_r$  και  $\Delta\varepsilon_i$  είναι οι μεταβολές της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ .  $a$  και  $\beta$  είναι οι συντελεστές Seraphin της μη διαταραγμένης διηλεκτρικής συνάρτησης. Οι συντελεστές Seraphin καθορίζουν σε τι βαθμό οι μεταβολές στο πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συνεισφέρουν στην μεταβολή της ανακλαστικότητας. Για τις ποσότητες  $\Delta\varepsilon_1$  και  $\varepsilon_2$  ισχύει η σχέση Kramers – Kronig. Στην περιοχή του θεμελιώδους ενεργειακού χάσματος  $\beta \approx 0$  και επομένως  $\frac{\Delta R}{R} \approx a\Delta\varepsilon_i$ .

## 2.9 Φάσματα Φωτοανακλαστικότητας υπό χαμηλό πεδίο

Υπό χαμηλό πεδίο, τα φάσματα Φωτοανακλαστικότητας για διαζωνικές μεταβάσεις σχετίζονται με την τρίτη παράγωγο της αδιατάραχτης διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon$  σύμφωνα με:

$$\Delta\epsilon \approx (\hbar\Omega)^3 \frac{\partial^3(\epsilon E^2)}{\partial E^3} \quad (2.26)$$

Στην περίπτωση αυτή, το πειραματικά διαμορφωμένο φάσμα  $\Delta R/R$  μπορεί να δοθεί ως :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= Re \left[ \frac{2n_a}{n(\epsilon - \epsilon_a)} \Delta\epsilon \right] \\ &= Re \left[ \frac{2n_a}{n(\epsilon - \epsilon_a)} (\hbar\Omega)^3 \frac{\partial^3(\epsilon E^2)}{\partial E^3} \right] \\ &= Re \left[ A \Gamma^m e^{i\varphi} (E - E_g + i \Gamma)^{-m} \right] \end{aligned} \quad (2.27)$$

όπου  $m=2.5$  για 3D κρίσιμα σημεία, όπως προκύπτει μετά από τριπλή παραγωγή. Η εξίσωση αυτή αποδίδεται στον D. Aspnes και είναι γνωστή ως **Third Derivative Functional Form (TDFF)** [2.24].

### 3. Πειραματικό Τμήμα

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος του τετραμερούς απορροφητή  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  με περιεκτικότητα σε γάλλιο  $x = 0$ ,  $x = 0.04$ , και  $x = 0.12$ . Ενδιαφέρει η απορρόφηση στην περιοχή του ενεργειακού χάσματος.

Στα φάσματα Φωτοανακλαστικότητας (PR) των χαλκοκυριτών που λαμβάνονται με μη-πολωμένο φως, παρατηρούνται και οι τρεις μεταβάσεις καθώς το φάσμα προκύπτει από τη μέσο όρο των  $E \perp c$  και  $E \parallel c$  συνιστωσών.

#### 3.1 Μέθοδος παρασκευής χαλκοκυριτών CIGS

[3.19] Ηλιακές κυψέλες βασισμένες στους χαλκοκυριτές είναι ελκυστικές για τα φωτοβολταϊκά πάνελ της νέας γενιάς. Προσφέρουν την **υψηλότερη απόδοση** μετατροπής που έχει μετρηθεί για φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων [3.1], έχουν **εξαιρετική σταθερότητα στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες και ανθεκτικότητα σε ακτινοβολίες** σε όλες τις στοιχειομετρικές αναλογίες που παρασκευάζονται, καθώς επίσης και **ανταγωνιστικό κόστος παραγωγής** [3.2]. Ο χαλκοκυριτής  $CuInS_2$  (CIS) έχει μερικές επιπλέον δυνατότητες και πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το πολύ εκτενώς μελετημένο  $CuInSe_2$ . Στα πλεονεκτήματα αυτά περιλαμβάνονται:

- η σημαντική μείωση της τοξικότητας
- το γεγονός ότι μπορεί να παρασκευαστεί απλά και εξαιρετικά γρήγορα με μια διαδικασία που αποτελείται από δύο διαδοχικά βήματα. [3.3], [3.4].

Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την εναπόθεση πρόδρομων ενώσεων (precursors) ακολουθούμενη από δραστική ανόπτηση (reactive annealing) σε περιβάλλον που περιέχει θείο. Περίσσεια χαλκού στις αρχικές μεταλλικές ενώσεις οδηγεί στην παρουσία της διμερούς φάσης Cu-S, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάπτυξης του υμενίου, η οποία είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη ποιοτικών υλικών [3.5].

Πριν από την εναπόθεση στο υπόστρωμα (buffer layer), το  $Cu_xS$  απομακρύνεται με επιλεκτική χημική προσβολή (chemical etching) [3.6], γεγονός που καθιστά την αυτοπροσαρμογή του σε σχέση με τη στοιχειομετρία. Από την άλλη μεριά, η μεγαλύτερη **απόδοση** που έχει αναφερθεί για ηλιακές κυψέλες  $CuInS_2$  είναι **11.4%** [3.3] πολύ χαμηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη του  $Cu(In, Ga)Se_2$ . Για τετραμερή σεληνίδια αναφέρθηκε πρόσφατα απόδοση **μεγαλύτερη από 20%** [3.21]. Έχει δειχθεί, επίσης, ότι η μερική αντικατάσταση μιας ποσότητας ινδίου (In) με ισοδύναμη ποσότητα γαλλίου (Ga), είναι ένας τρόπος για να αυξηθεί το ενεργειακό χάσμα του  $CuInSe_2$  και η τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage)  $V_{oc}$  (εξίσωση 1.8) με την απόδοση  $\eta$  (εξίσωση 1.9).

Η αντικατάσταση ενός ποσοστού του In με Ga, δηλαδή η μετατροπή του  $CuInS_2$  σε  $Cu(In, Ga)S_2$  έχει μελετηθεί εκτενώς. Η παραπάνω διαδικασία έχει διάφορα οφέλη, όπως η μεταβολή της τάσης ανοικτού κυκλώματος καθώς και η υψηλότερη ευελιξία στην επιλογή των παραμέτρων της διεργασίας [3.7-3.10]. Έχει δειχθεί, επίσης, ότι σε κάποιες περιπτώσεις η αύξηση της τάσης ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage  $V_{oc}$ ) υπερβαίνει την αύξηση του ενεργειακού χάσματος  $E_g$  του απορροφητή [3.11]. Έχει φανεί ότι η κινητική του σχηματισμού υμενίων στην πορεία της διαδικασίας δύο σταδίων οδηγεί σε μια ενδιάμεση διστρωματική (bi-layer) δομή των  $CuInS_2$  και  $CuGaS_2$  και η αναλογία του γαλλίου σε σχέση με το ίνδιο  $[Ga]/[In]$  ομογενοποιείται μόνο εν μέρει με υπερδιάχυση (interdiffusion) κατά τη διάρκεια των επόμενων σταδίων του εμπλουτισμού με θείο (sulfurisation) [3.12]. Ως εκ τούτου η συγκέντρωση του γαλλίου είναι υψηλή κοντά στην πίσω επαφή και μειώνεται προς την επιφάνεια του υμενίου. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή διαβάθμιση του ενεργειακού χάσματος. Η μέγιστη επιτεύξιμη τιμή για το ενεργειακό χάσμα στη ενεργή περιοχή της κυψέλης είναι περίπου 1.6 eV η οποία πραγματοποιείται σε μια αναλογία  $[Ga]/([In] + [Ga])$  περίπου 10%.

Τέσσερις διαφορετικές προπαρασκευαστικές διαδικασίες έχουν ερευνηθεί:

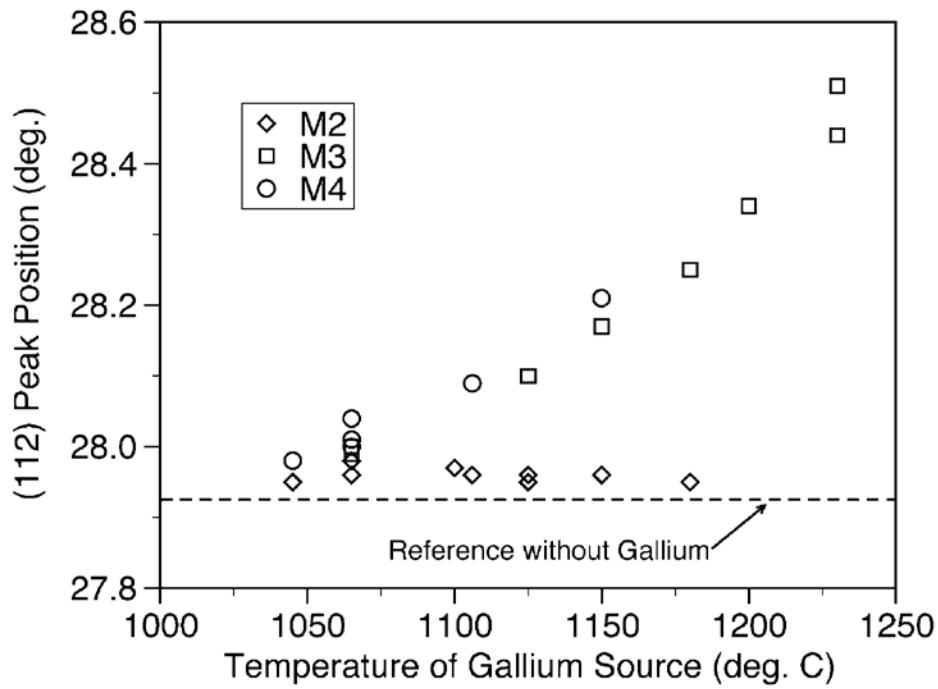
- **M1:** εξάχνωση με σταθερά ποσοστά των In, Ga, S, Cu και σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος,
- **M2:** εξάχνωση των In, Ga, S σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος (τυπικά στου 250 °C) ακολουθούμενη από εξάχνωση των Cu, S σε υψηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος (τυπικά στους 500 °C) [3.13],
- **M3:** η ίδια διαδικασία με τη M2 με τη διαφορά ότι κάποια ποσότητα του Cu (πλησίον αλλά πάντοτε μικρότερη της στοιχειομετρία) έχει συμπεριληφθεί ήδη κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου,
- **M4:** η ίδια διαδικασία με τη M3 αλλά με υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος από την αρχή.

Αν και για κυψέλες έχουν επιτευχθεί αποδόσεις πάνω από 10% με απλή ταυτόχρονη εξάχνωση (M1), παρόλα αυτά η τεχνική αυτή έχει εγκαταλειφτεί εξαιτίας της χαμηλής επαναληψιμότητας και κυρίως λόγω των μη ικανοποιητικών ιδιοτήτων των υλικών. Κυψέλες βασισμένες σε αυτούς τους απορροφητές υποφέρουν από σημαντικές διαρροές ρεύματος με αποτέλεσμα ο συντελεστής πλήρωσης να βρίσκεται στο 70%.

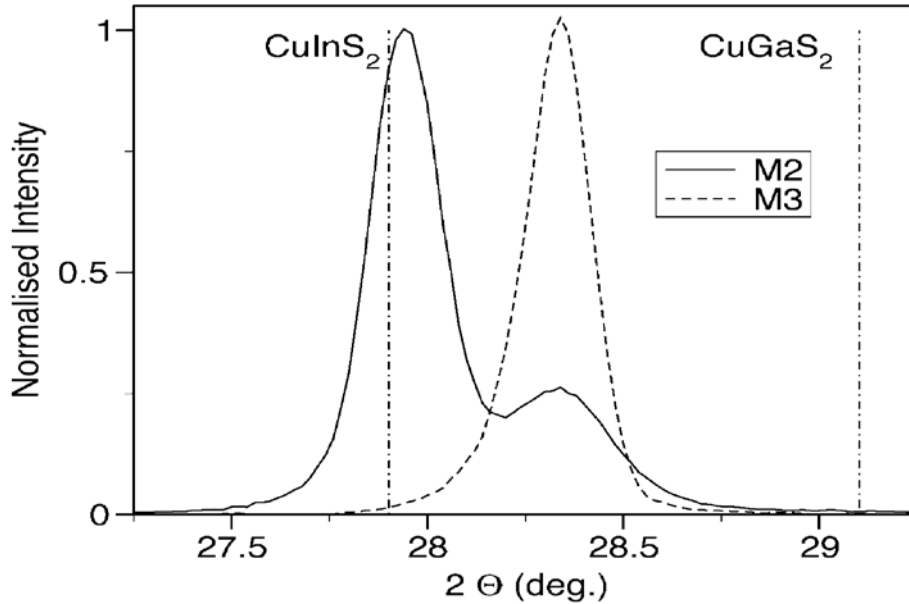
Τα προβλήματα αυτά μπορούν να επιλυθούν με τις διαδικασίες σταδιακής παρασκευής (M2-M4), διατηρώντας, δηλαδή, τα υμένα με έλλειμμα χαλκού κατά το μεγαλύτερο τμήμα της διαδικασίας. Οι φάσεις, στις οποίες δεν υπάρχει καθόλου χαλκός (M2) ή ο χαλκός είναι σε μικρή ποσότητα (M3, M4) στις πρόδρομες ενώσεις, μετασχηματίζονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό στο δεύτερο στάδιο. Συνεπώς, ο χαλκοπυρίτης και ο θειούχος χαλκός (*CuS covellite*) είναι οι μόνες φάσεις που ανιχνεύονται με τεχνικές περίθλασης ακτινών-Χ (XRD =X-ray diffraction techniques). Έχει βρεθεί, ότι η ενσωμάτωση του γαλλίου εξαρτάται από την ακολουθία της προετοιμασίας. Μια μεγαλύτερη ή μικρότερη ομογενής ενσωμάτωση του γαλλίου μπορεί να οδηγήσει σε ένα τετραμερές  $Cu(In, Ga)_2S_2$  στο οποίο οι πλεγματικές σταθερές μειώνονται σε σύγκριση με το τριμερές  $CuInS_2$ . Σε αυτή την περίπτωση, τα ανώτατα όρια στο φάσμα XRD θα πρέπει να στραφούν σε υψηλότερες γωνίες. Αυτό παρατηρήθηκε πράγματι για τις ακολουθίες M3 και M4, αλλά όχι για την ακολουθία M2 (εικόνα 3.1). Σε δείγματα χωρίς Ga, η ανάκλαση



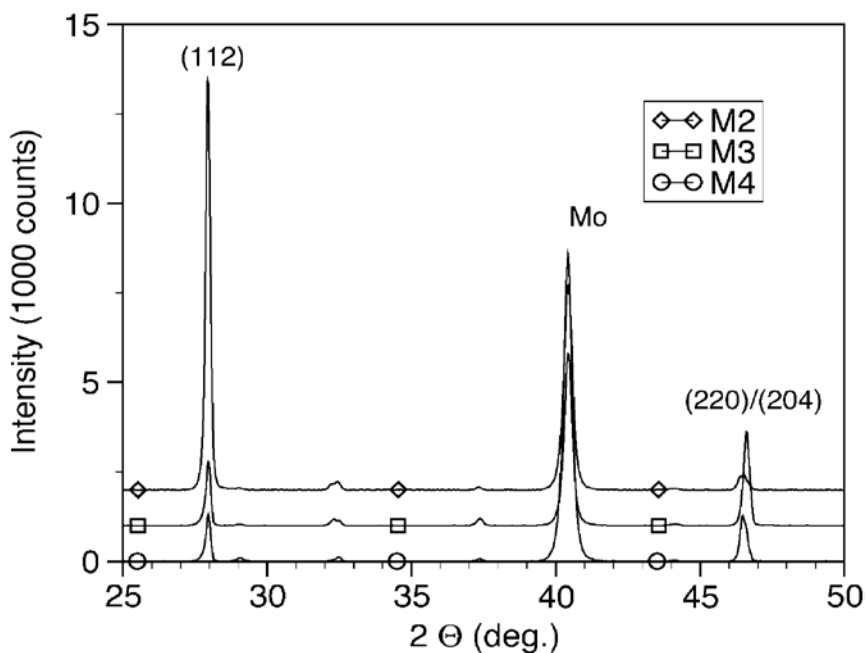
(112) εμφανίζεται στις  $27.925^\circ \pm 0.15^\circ$  σε συμφωνία με την αναφορά JCODS [3.14]. Όταν το περιεχόμενο του γαλλίου είναι υψηλότερο, η διαδικασία M2 τείνει να έχει δύο διακριτές τετραμερείς φάσεις (εικόνα 3.2). Τα δεδομένα στην εικόνα 3.1 αναφέρουν την κορυφή XRD στη χαμηλότερη γωνία. Συγκρίνοντας με την ενέργεια διασποράς των ακτινών-X (EDX=Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) επιβεβαιώνεται ότι η φάση που είναι πλούσια σε In (από την άποψη της αναλογίας  $[In]/([In]+[Ga])$ ) είναι συσσωρευμένη στην κορυφή της πλούσιας σε Ga φάσης. Ο διαφορετικός μηχανισμός ανάπτυξης προκαλείται από την απουσία χαλκού στο πρώτο βήμα εναπόθεσης, αντανακλώντας επίσης τον προτιμητέο προσανατολισμό του υμενίου (εικόνα 3.3). Από την άλλη πλευρά, διαφορές στη μορφολογία, όπως αυτές εκτιμούνται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM =Scanning Electron Microscope) και το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM =Atomic Force Microscope) είναι ήσσονος σημασίας. Γενικά, τα υμένια μοιάζουν να είναι συμπαγή με μέγεθος κόκκου της τάξεως του ενός 1  $\mu\text{m}$  (εικόνα 3.4). Πριν τη χημική προσβολή (chemical etching), το υμένιο είναι καλυμμένο ομογενώς με  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Μετά την αφαίρεση του  $\text{Cu}_x\text{S}$ , παρατηρείται μικρότερη τραχύτητα επιφάνειας. Υμένια που αναπτύσσονται σύμφωνα με την ακολουθία M4 παρουσιάζουν μια νηματοειδή ανάπτυξη με μια μικρή μείωση της διαμέτρου των κόκκων.



Εικόνα 3.1. Η θέση της (112) ανάκλασης στην περίθλαση των ακτίνων-Χ ως συνάρτηση της πηγής της θερμοκρασίας του γαλλίου. Η τοπική ενσωμάτωση του γαλλίου εξαρτάται από την ακολουθία της προετοιμασίας. (M2-M4). [3.19]



Εικόνα 3.2. Επεξεργασμένα φάσματα XRD (X-ray diffraction techniques) των δύο δειγμάτων με υψηλή  $[Ga]/([In]+[Ga])$  αναλογία. Το δείγμα που δημιουργείται σύμφωνα με τη ακολουθία M2 δείχνει το διαχωρισμό της κορυφής εξαιτίας της ανομοιογένειας στην ενσωμάτωση του γαλλίου. [3.19]

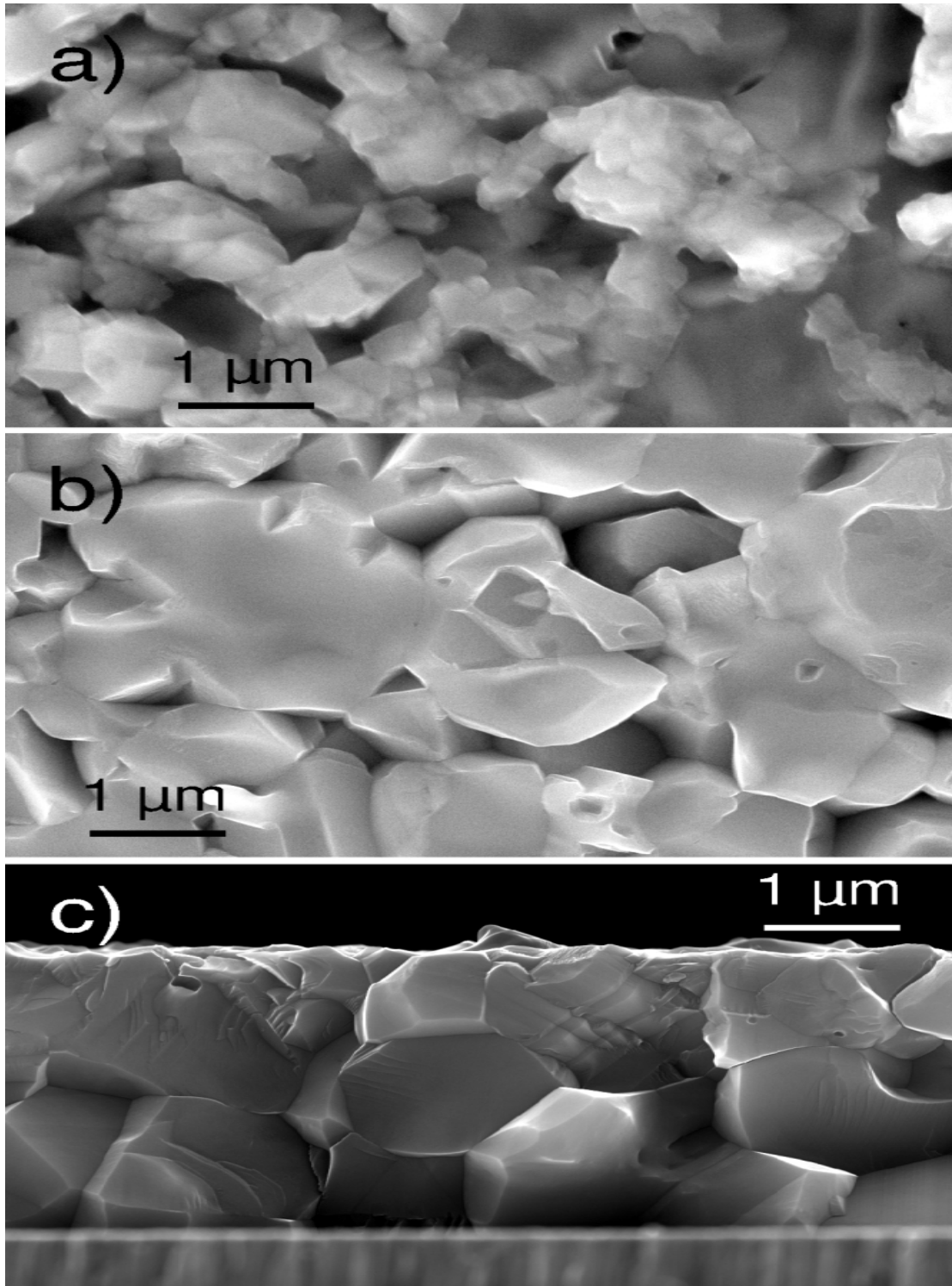


Εικόνα 3.3. Φάσματα XRD (X-ray diffraction techniques) δειγμάτων με χαμηλή  $[Ga]/([In]+[Ga])$  αναλογία. Ο προτιμώμενος προσανατολισμός εξαρτάται από ακολουθία προετοιμασίας (M2-M4). [3.19]

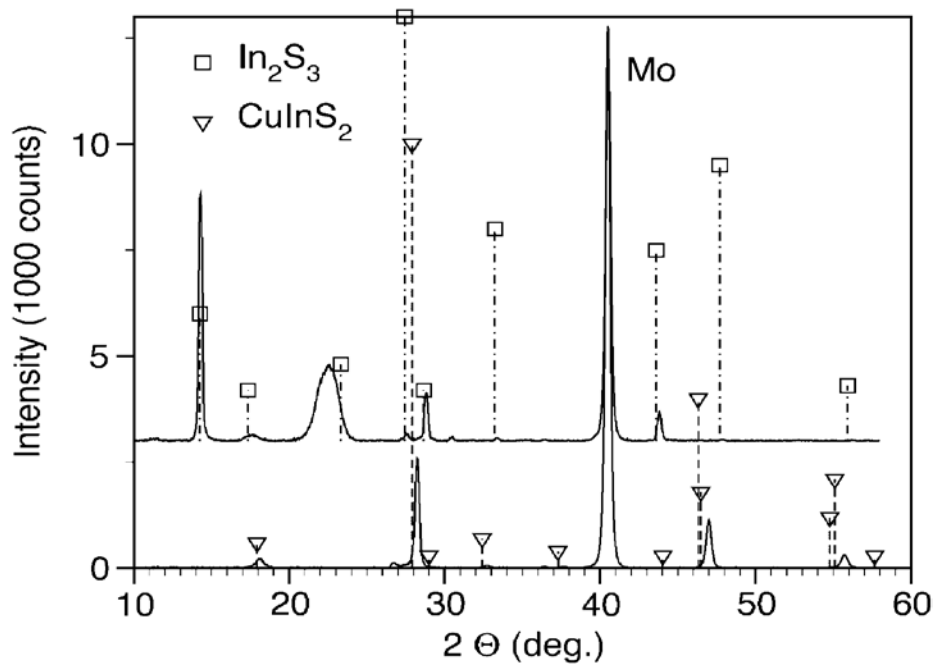
Σύμφωνα με φάσματα XRD από δείγματα στα οποία έχει διακοπεί η διαδικασία ανάπτυξης M3, παρατηρείται, ότι πριν η θερμοκρασία του υποστρώματος αυξηθεί, το υμένιο περιέχει μια τετραμερή ένωση χαλκοκυρίτη. Το πλάτος της κορυφής μειώνεται μετά το ξεκίνημα του δεύτερου σταδίου. Επίσης, το πλάτος μειώνεται μετά από υπέρβαση στη στοιχειομετρική ποσότητα του χαλκού, δηλαδή, όταν εμφανίζεται  $Cu_xS$  στα φάσματα. Σε αυτό το σημείο, το μέγεθος του κόκκου αυξάνεται τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους. Τα φάσματα XRD υποδηλώνουν και την παρουσία μιας επιπλέον φάσης που δύσκολα μπορεί να προσδιοριστεί με σαφήνεια. Η ένταση της κορυφής του δεύτερου σταδίου μειώνεται κατά την έναρξη του σταδίου με την υψηλή θερμοκρασία. Μετά τον σχηματισμό του  $Cu_xS$ , η κορυφή δεν είναι πλέον εύκολα ανιχνεύσιμη. Χρησιμοποιώντας την ακολουθία M2, το υμένιο είναι άμορφο κατά το στάδιο της χαμηλής θερμοκρασίας. Οι κορυφές στα φάσματα XRD εξελίσσονται αργά ύστερα από την αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος. Οι περισσότερες από τις κορυφές μπορούν να αντιστοιχηθούν σε  $In_2S_3$  [3.15] με ισχυρή προτίμηση στον προσανατολισμό (103). Μια ευρεία κορυφή

περίπου στους 22° θα μπορούσε να οφείλεται στο εξαγωνικό GaS. Σύγκριση των φασμάτων XRD από διεργασίες M2 και M3 που έχουν διακοπεί λίγο μετά την αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος παρουσιάζονται στην εικόνα 3.5.

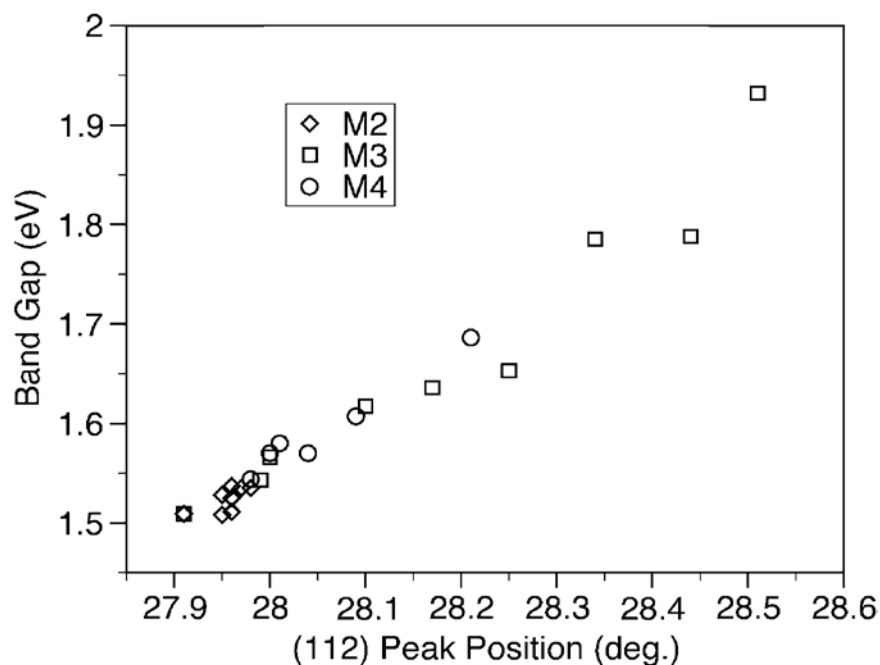
Ο σχηματισμός της τετραμερούς  $Cu(In,Ga)S_2$  φάσης στο τελικό υμένιο επιβεβαιώνεται από την αλλαγή του οπτικού χάσματος που σχετίζεται κυρίως με την αλλαγή στις πλεγματικές σταθερές (εικόνα 3.6). Ανάλογα με τον κυρίαρχο μηχανισμό, το διευρυμένο ενεργειακό χάσμα μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της τάσης ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage,  $V_{oc}$ ) στην ηλιακή κυψέλη. Όπως έχει ήδη περιγραφεί, η υψηλότερη περιεκτικότητα του γαλλίου στην ακολουθία M2 οδηγεί σε μία συνολικά πλούσια σε γάλλιο φάση και όχι σε αύξηση της περιεκτικότητας του γαλλίου στο επάνω τμήμα του απορροφητή, το οποίο συνιστά την ενεργή περιοχή της κυψέλης. Συνεπώς, η διεύρυνση του ενεργειακού χάσματος  $E_g$  περιορίζεται περίπου στα 50 meV. Παρόλα αυτά, η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι σημαντικά αυξημένη (εικόνα 3.7, πίνακας 3.1). Εξαιρετικές ιδιότητες μεταφοράς υποδηλώνονται από τον υψηλό συντελεστή πλήρωσης και την πυκνότητα ρεύματος. Η αύξηση της **απόδοσης** (εξίσωση 1.9) από 11.4% σε 12.3% αποτελεί νέο ρεκόρ **για ηλιακές κυψέλες βασισμένες σε χαλκοπυρίτες χωρίς σελήνιο (Se)**. Σε αντίθεση με τη ακολουθία M2 και τα προηγούμενα αποτελέσματα που λαμβάνονται με διαδικασία δύο βημάτων, το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  στην ενεργή περιοχή της κυψέλης θα μπορούσε να αυξηθεί στις τιμές που απαιτούνται χρησιμοποιώντας την ακολουθία M3 και M4. Μπορεί να επιτευχθεί τάση ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$  πάνω από 900 mV, αλλά το κέρδος σε τάση ανοικτού κυκλώματος είναι μικρότερο από την αύξηση του ενεργειακού χάσματος  $E_g$ . Συγκρίνοντας το συντελεστή πλήρωσης **FF** (εξίσωση 1.8) και την κβαντική απόδοση  **$\eta$**  (εξίσωση 1.9), ανακαλύπτουμε ότι υπάρχει μια υποβάθμιση των ιδιοτήτων μεταφοράς με την αύξηση του ενεργειακού χάσματος  $E_g$  (εικόνα 3.8).



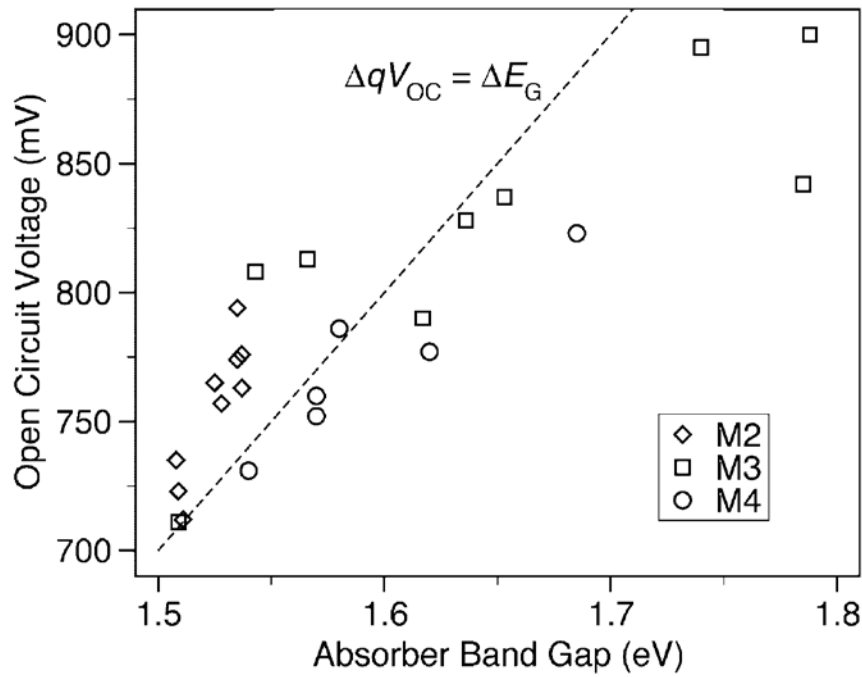
Εικόνα 3.4. Μικρογραφία της ανάπτυξης του υμενίου  $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$  σύμφωνα με την ακολουθία M2, a) καθώς αναπτύσσεται η επιφάνεια, b) η επιφάνεια ύστερα από χημική προσβολή, c) η διατομή μετά από χημική προσβολή (chemical etching).[3.19]



Εικόνα 3.5. Φάσματα XRD (επάνω: ακολουθία M2, κάτω: ακολουθία M3) δειγμάτων που η ανάπτυξή τους έχει διακοπεί αμέσως μετά την αρχή του σταδίου της υψηλής θερμοκρασίας. Εκδηλώνονται θέσεις κορυφών για το  $\text{CuInS}_2$  και το  $\text{In}_2\text{S}_3$  που αναφέρονται στα δεδομένα JCPDS. Επίσης, τα δείγματα δεν έχουν υποστεί χημική προσβολή (chemical etching). [3.19]



Εικόνα 3.6. Το ενεργειακό χάσμα του απορροφητή  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$  ως συνάρτηση των πλεγματικών παραμέτρων. [3.19]



Εικόνα 3.7. Τάση του ανοικτού κυκλώματος της ηλιακής κυψέλης  $\text{Cu(In,Ga)S}_2/\text{CdS/ZnO}$  ως συνάρτηση του ενεργειακού χάσματος  $E_g$  του απορροφητή [3.19].

Πίνακας 3.1. Δεδομένα από επιλεγμένες ηλιακές κυψέλες  $\text{Cu(In,Ga)S}_2/\text{CdS/ZnO}$ . [3.19]

Specimen	$E_g$ (eV)	$V_{oc}$ (mV)	$ff$ (%)	$j$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)
<i>Active area data measured in-house</i>					
#94 (M2)	1,53	776	74	22,4	12,9
#96 (M3)	1,65	837	70	18,4	10,8
#113 (M3)	1,74	895	70	16,2	10,1
<i>Independently confirmed total area data</i>					
#94	1,53	774	73,7	21,6	12,3
#96	1,65	831	71,2	17,1	10,1
$\text{CuInS}_2$ [3.3]	1,50	729	72	21,8	11,4
$\text{CuGaS}_2$ [3.20]	1,68	862	67,9	14,2	8,3

Σημειώνεται, ότι υπάρχει συσχετισμός μεταξύ της ακολουθίας φάσεων σχηματισμού, των ιδιοτήτων του υμενίου και της ομοιογένειας της κατανομής του γαλλίου (Ga). Από τα προηγούμενα αποτελέσματα, είναι ξεκάθαρο ότι η διαδικασία

δύο βημάτων και τα αποτελέσματα, που περιγράφονται για την ανάπτυξη υμενίου από πρόδρομα άνευ χαλκού (free-Cu precursor) με έμμεση σύνθετη διαδρομή που οδηγεί σε καλή ποιότητα των υμενίων, προκαλούν αναπόφευκτα μία βαθμίδα στην κατανομή του γαλλίου (Ga) κάθετα στο υπόστρωμα.

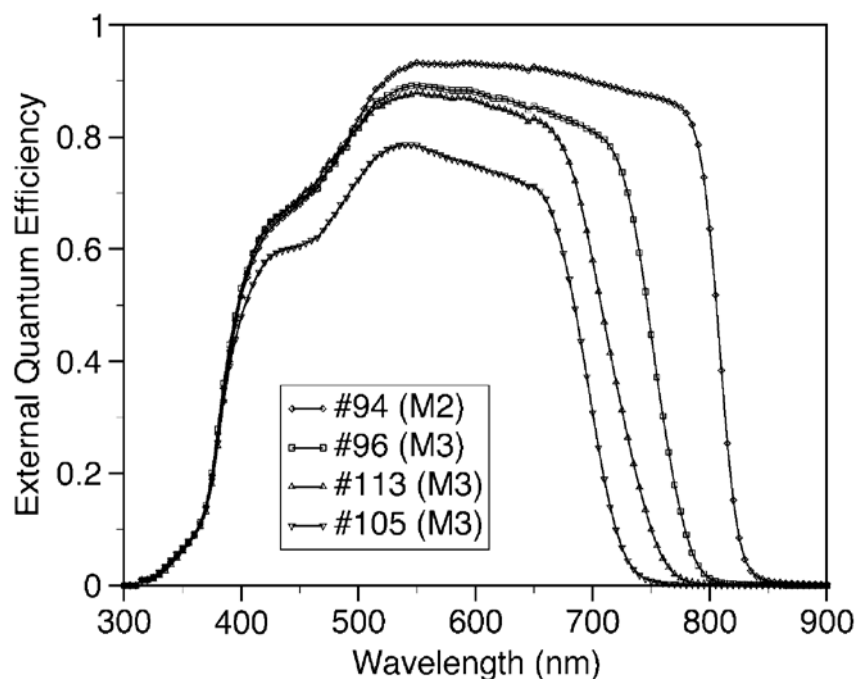
Η διαφορετική ενσωμάτωση του γαλλίου μπορεί να εξηγηθεί μόνο μέσω του μηχανισμού ανάπτυξης του υμενίου. Η ακολουθία M2 μοιάζει με τη διαδικασία δύο βημάτων με αρχικά μεταλλικά πρόδρομα. Και στις δύο περιπτώσεις, ο χαλκοκυρίτης μπορεί να ξεκινήσει τη μορφοποίησή του από την αρχή του δεύτερου σταδίου εξαιτίας της απουσίας του θείου ή του χαλκού, αντίστοιχα, στα αρχικά πρόδρομα. Ο σχηματισμός του  $CuGaS_2$  είναι θερμοδυναμικά προτιμώμενος από τον σχηματισμό του  $CuInS_2$ . Ως εκ τούτου, το  $CuGaS_2$  θα είναι η πρώτη χαλκοκυριτική ένωση που σχηματίζεται. Λόγω της ταχύτερης διάχυσης των μετάλλων στο χαλκοκυριτικό πλέγμα, το μέτωπο της ανάπτυξης βρίσκεται στην επιφάνεια του υμενίου, όπου το θείο παρέχεται, που σημαίνει ότι η φάση  $CuInS_2$  αυξάνεται πάνω από την αρχικά σχηματισμένη φάση  $CuGaS_2$ . Ανάλογα με τη θερμοκρασία υποστρώματος και το χρόνο ανάπτυξης, η συγκεκριμένη ενδοδιάχυση της τριμερούς ένωσης οδηγεί στην τελική κατανομή εις βάθος του γαλλίου.

Στις ακολουθίες M3 και M4, όλα τα στοιχεία εμφανίζονται ήδη στο πρώτο στάδιο και η ανεπάρκεια χαλκού στον τετραμερή χαλκοκυρίτη διαμορφώνεται ήδη σε αυτό το στάδιο. Έτσι αποφεύγεται η διαδοχική δημιουργία  $CuInS_2$  και  $CuGaS_2$  με αποτέλεσμα μια πιο ομοιογενή κατανομή εις βάθος του γαλλίου, αλλά φαίνεται να περιορίζεται η ευεργετική επίδραση του  $Cu_xS$  που επέφερε την εκ νέου κρυστάλλωση στο δεύτερο στάδιο.

Όπως προκύπτει από προσεκτική ανάλυση των καμπύλων I-V ηλιακών κυψελών βασισμένων σε  $Cu(In,Ga)S_2$ , που καταγράφονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, η συσχέτιση μεταξύ του ενεργειακού χάσματος του απορροφητή και της τάσης ανοικτού κυκλώματος δεν είναι απλή [3.16], [3.17]. Αναλύσεις φωταύγειας δείχνουν ότι, στις περισσότερες ηλιακές κυψέλες, ο κυρίαρχος μηχανισμός επανασύνδεσης βρίσκεται στην ετερο-επαφή. Επομένως, η τάση ανοικτού κυκλώματος μπορεί να εξαρτάται από την ακμή της ζώνης αγωγιμότητας ή



από το επίπεδο Fermi αντί για το ενεργειακό χάσμα του απορροφητή [3.18]. Η ποιότητα των υλικών θα πρέπει να επιτρέψει τη μοντελοποίηση της ετερο-επαφής για να γίνει εφικτή μια ποσοτική εκτίμηση του προφίλ του γαλλίου και της τάσης του ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$ .



Εικόνα 3.8. Εξωτερική κβαντική απόδοση ηλιακών κυψελών  $Cu(In, Ga)S_2/CdS/ZnO$  που αναπτύχθηκαν με διαφορετική ακολουθία [3.19].

Οι απορροφητές της παρούσας εργασίας έχουν αναπτυχθεί με τις ακολουθίες που θα περιγραφούν παρακάτω. Έχουν χρησιμοποιηθεί δύο διαφορετικές ακολουθίες δύο σταδίων προετοιμασίας.

Για τον απορροφητή με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα  $E_g$  ( $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=0.04$ ), η εξάχνωση των In, Ga, και S πραγματοποιείται σε ήπια θερμοκρασία υποστρώματος (τυπικά στους 250 °C) και ακολουθείται από εξάχνωση του Cu και του S σε υψηλότερη θερμοκρασία υποστρώματος (τυπικά στους 500 °C), (ακολουθία M2). Ενώ για τον απορροφητή ( $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=0.12$ ), κάποια ποσότητα χαλκού (Cu) (κοντά, αλλά πάντοτε κάτω από τη στοιχειομετρία) συμπεριλαμβάνεται ήδη κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου (ακολουθία M3). Το ποσοστό του θείου που εξαχνώνεται είναι σημαντικά υψηλότερο από το ποσοστό

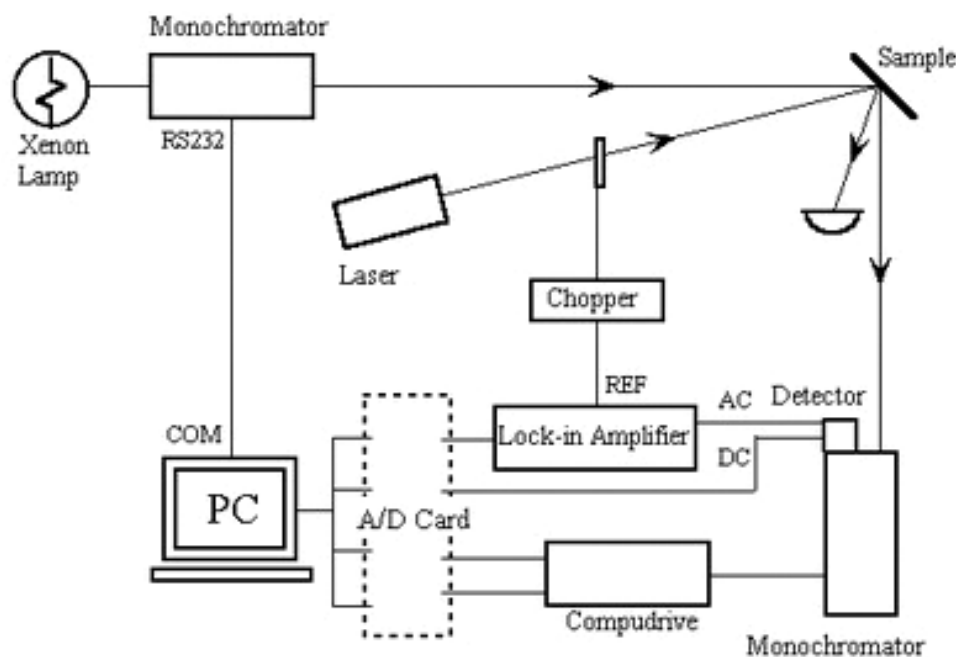
του θείου που απαιτείται από τη στοιχειομετρία. Το πάχος του υμενίου είναι μεταξύ 2 και 3 μm ύστερα από τη συνολική περίοδο της εξάχνωσης (κοντά στις 2 ώρες). Και στις δύο ακολουθίες, τα υμένια παρουσίαζαν, γενικά, έλλειμμα Cu, στο πρώτο στάδιο, και μετατράπηκαν σιγά-σιγά, στο δεύτερο στάδιο, σε υμένια πλούσια σε Cu. Η ονομαστική υπέρβαση του Cu στο τελικό υμένιο έχει προσαρμοστεί στο 10% συνεχίζοντας με το δεύτερο στάδιο της εξάχνωσης ύστερα από την ανίχνευση της στοιχειομετρίας μετάβασης [3.18]. Ο τριμερής απορροφητής  $CuInS_2$  αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας μια διαδικασία παρόμοια με αυτή που εφαρμόζεται κατά τη διαδικασία παρασκευής του τετραμερούς χαλκοπυρίτη με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα (ακολουθία M2).

Το ποσοστό του θείου δεν έχει μεταβληθεί σκόπιμα από καμιά από τις διαδικασίες και το ποσοστό του θείου που εξαχνώνεται είναι σημαντικά υψηλότερο από το ποσοστό του θείου που απαιτείται από τη στοιχειομετρία. Το πάχος του υμενίου είναι μεταξύ 2 και 3 μm ύστερα από της συνολική περίοδο της εξάχνωσης (κοντά στις 2 ώρες). Και στις δύο ακολουθίες, τα υμένια ήταν γενικά με έλλειψη Cu στο πρώτο στάδιο και μετατράπηκαν σιγά σιγά στο δεύτερο στάδιο σε υμένια πλούσια σε Cu. Η ονομαστική υπέρβαση του Cu στο τελικό υμένιο έχει προσαρμοστεί στο 10% συνεχίζοντας το δεύτερο στάδιο της εξάχνωσης ύστερα από την ανίχνευση της στοιχειομετρικής μετάβασης [3.18]. Ο τριμερής απορροφητής  $CuInS_2$  δημιουργείται και αυτός χρησιμοποιώντας μια διαδικασία παρόμοια με αυτή που εφαρμόζεται κατά τη διαδικασία παρασκευής του τετραμερούς χαλκοπυρίτη με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα (ακολουθία M2).

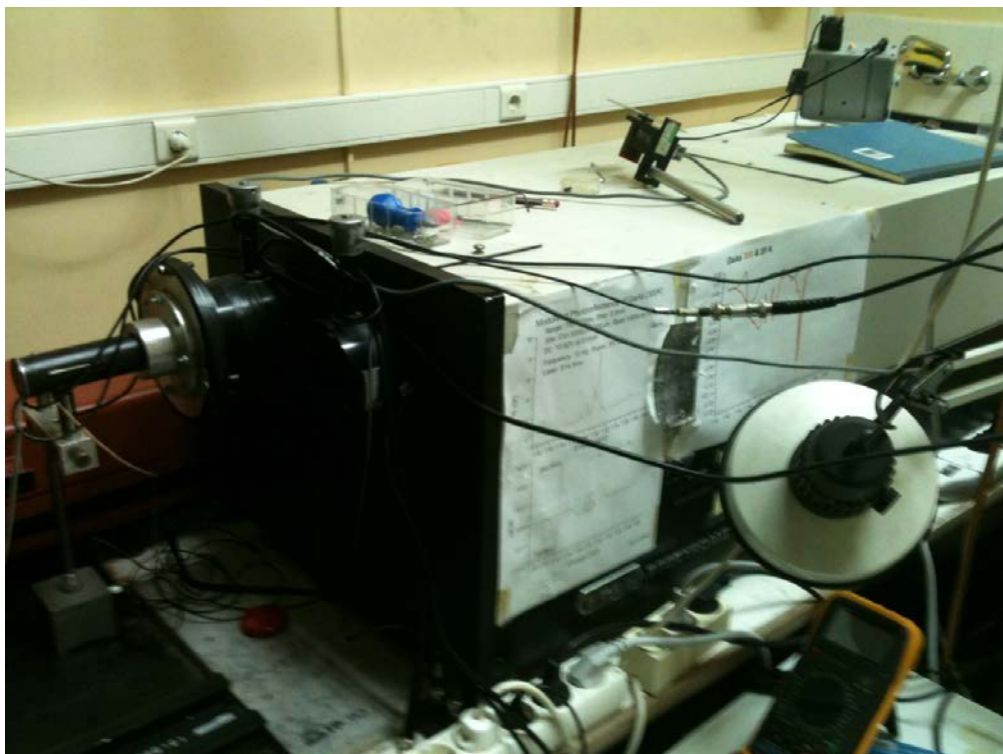
## 4. Πειραματική Διάταξη

### 4.1 Φασματόμετρο Οπτικής Διαμόρφωσης

Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζεται ένα Φασματόμετρο Οπτικής Διαμόρφωσης (Optical Modulation Spectrometer). Φως από κατάλληλη πηγή (φασματική λυχνία αλογόνου ή Xe) αναλύεται από μονοχρωμάτορα (monochromator). Η δέσμη εξόδου, έντασης  $I_o(\lambda)$ , εστιάζεται με φακό ή σφαιρικό κάτοπτρο στο υπό μελέτη υλικό (sample). Το πεδίο διαμόρφωσης είναι, στην προκειμένη περίπτωση, το ηλεκτρικό πεδίο δέσμης laser που μεταβάλλεται περιοδικά με συχνότητα  $\Omega_m$  με χρήση μηχανικού διαιρέτη (chopper). Το ανακλώμενο φως εστιάζεται, επίσης, με φακό ή σφαιρικό κάτοπτρο σε κατάλληλο ανιχνευτή (detector, φωτοπολλαπλασιαστή ή δίοδο ημιαγωγού). Για την αποκοπή της δέσμης Laser, που φθάνει στον ανιχνευτή μετά από σκέδαση στο υπό μελέτη υλικό και παρεμβάλλεται στην ανίχνευση του ωφέλιμου σήματος, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο (filter) (εικόνες 4.1 και 4.2).



Εικόνα 4.1. Φασματόμετρο Οπτικής Διαμόρφωσης



Εικόνα 4.2. Φασματόμετρο Οπτικής Διαμόρφωσης ΕΜΠ

Το φως, που τελικά φτάνει στον ανιχνευτή, περιέχει δύο συνιστώσες: την DC συνιστώσα που είναι ανάλογη  $I_o(\lambda)R(\lambda)$ , και την AC συνιστώσα η οποία είναι

διαμορφωμένη (με συχνότητα  $\Omega_m$ ), και της οποίας η τιμή καθορίζεται από το μέγεθος  $I_o(\lambda)\Delta R(\lambda)$ , όπου  $\Delta R(\lambda)$  η μεταβολή της ανακλαστικότητας που οφείλεται στο πεδίο διαμόρφωσης. Το σήμα-AC μετράται με τη βοήθεια ενισχυτή (lock-in), ο οποίος ενισχύει μόνο σήματα στην περιοχή της συχνότητας διαμόρφωσης. Το σήμα-AC είναι πολύ μικρό, συγκεκριμένα, το  $I_o\Delta R$  είναι  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  του  $I_oR$ . Στην περίπτωση που τα μεγέθη  $\Delta R$  και  $R$  καταγράφονται σε δύο ανεξάρτητες μετρήσεις, ο υπολογισμός του μεγέθους  $\Delta R/R$  αποσκοπεί στην εξάλειψη του παράγοντα  $I_o$ . Εξ αιτίας πιθανών διακυμάνσεων της έντασης της πηγής, ο παράγοντας αυτός δεν είναι απαραίτητος ο ίδιος και στις δύο μετρήσεις. Η διαδικασία αυτή παραλείπεται στην περίπτωση που τα μεγέθη  $\Delta R$  και  $R$  καταγράφονται σε μια μόνο μέτρηση ταυτόχρονα.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, τα ενεργειακά χάσματα των απορροφητών  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  (CIGS), με  $x=0, 0.04$  και  $0.12$ , υπολογίζονται με λήψη μετρήσεων φωτοανακλαστικότητας (PR = Photoreflectance) σε θερμοκρασίες από 10 K έως θερμοκρασία δωματίου (300 K). Μελετώνται το τριμερές  $CuInS_2$  (CIS) και τετραμερή χαλκοπυριτικά υμένα  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  (CIGS) με δύο διαφορετικές περιεκτικότητες σε γάλλιο (Ga),  $x=0.04$  και  $0.12$ . Σε απορροφητές με 12% περιεκτικότητα σε Ga βασίζονται, μέχρι τώρα, κυψέλες τετραμερών σουλφιδίων μέγιστης απόδοσης [4.1], ενώ ο απορροφητής με 4% περιεκτικότητα σε Ga αναμένεται να δώσει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του τριμερούς χαλκοπυριτή  $CuInS_2$  (CIS). Παράλληλα με τα τετραμερή μελετώνται απορροφητές του τριμερούς CIS, που έχουν παρασκευαστεί με την ίδια διαδικασία με απορροφητές CIGS με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε γάλλιο (4%), ώστε να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση τριμερών και τετραμερών απορροφητών.

Για τις μετρήσεις PR των απορροφητών CIGS χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβολίας λυχνία ξένου ή αλογόνου και ως πηγή διαμόρφωσης laser ιόντων  $Ar^+$ , σε μήκη κύματος 488 και 457.9 nm, διαμορφωμένα σε διάφορες συχνότητες. Η ανακλώμενη από το δείγμα δέσμη ανιχνεύεται με δίοδο πυριτίου (Si). Για την ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασίες ως 10 K, χρησιμοποιείται κρυστάτης κλειστού κυκλώματος ηλίου (closed-cycle He-cryostat εικόνα 4.3).

Στο εργαστήριο, δεν ήταν δυνατόν να ληφθούν φάσματα με ικανοποιητικό λόγο έντασης προς θόρυβο στην περιοχή από 160 K έως 300 K. Η ενίσχυση του σήματος στη συχνότητα εγκλείδωσης του ενισχυτή lock-in δε στάθηκε δυνατή λόγω παρεμβολής της συχνότητας λειτουργίας του κρυογενικού που χρησιμοποιείται για μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για την απόζευξη της συχνότητας εγκλείδωσης από τη συχνότητα λειτουργίας του κρυογενικού μελλοντικά, προτείνεται ανάρτηση του μηχανικού διαιρέτη (chopper) εκτός της οπτικής τράπεζας, ώστε να μην υφίσταται δυνατότητα υπέρθεσης (ανάμιξης) της συχνότητας του κρυογενικού στη συχνότητα του chopper μέσω της τράπεζας.



Εικόνα 4.3. Κρυοστάτης κλειστού κυκλώματος ηλίου (closed-cycle He-cryostat)

## 5. Αποτελέσματα-Ερμηνεία

Στην παρούσα εργασία μελετώνται τετραμερή χαλκοκυριτικά υμένα  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  (CIGS) με δύο διαφορετικές περιεκτικότητες σε γάλλιο (Ga),  $x=4\%$  και  $x=12\%$ . Σε απορροφητές με περιεκτικότητα σε Ga  $x=12\%$  βασίζονται, μέχρι τώρα, κυψέλες τετραμερών σουλφιδίων μέγιστης απόδοσης (περίπου 12,3%) [5.1], ενώ ο απορροφητής με  $x=4\%$  Ga αναμένεται να δώσει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του τριμερούς χαλκοκυρίτη  $CuInS_2$  (CIS). Παράλληλα, μελετώνται και υμένα τριμερούς CIS που έχουν παρασκευαστεί με την ίδια διαδικασία με το υμένο CIGS με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε γάλλιο (4%), ώστε να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση τριμερών και τετραμερών απορροφητών και των ηλιακών κυψελών που βασίζονται σε αυτούς [5.1]. Ο τριμερής χαλκοκυρίτης CIS έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο M2, όπως επίσης και ο τετραμερής χαλκοκυρίτης  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  (CIGS) με περιεκτικότητα  $x=4\%$ , ενώ ο χαλκοκυρίτης  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  (CIGS) με περιεκτικότητα  $x=12\%$  με τη μέθοδο M3 [κεφ 3]. Τα δείγματα μετρήθηκαν χωρίς να προηγηθεί χημική προσβολή της επιφάνειας (chemical etching).

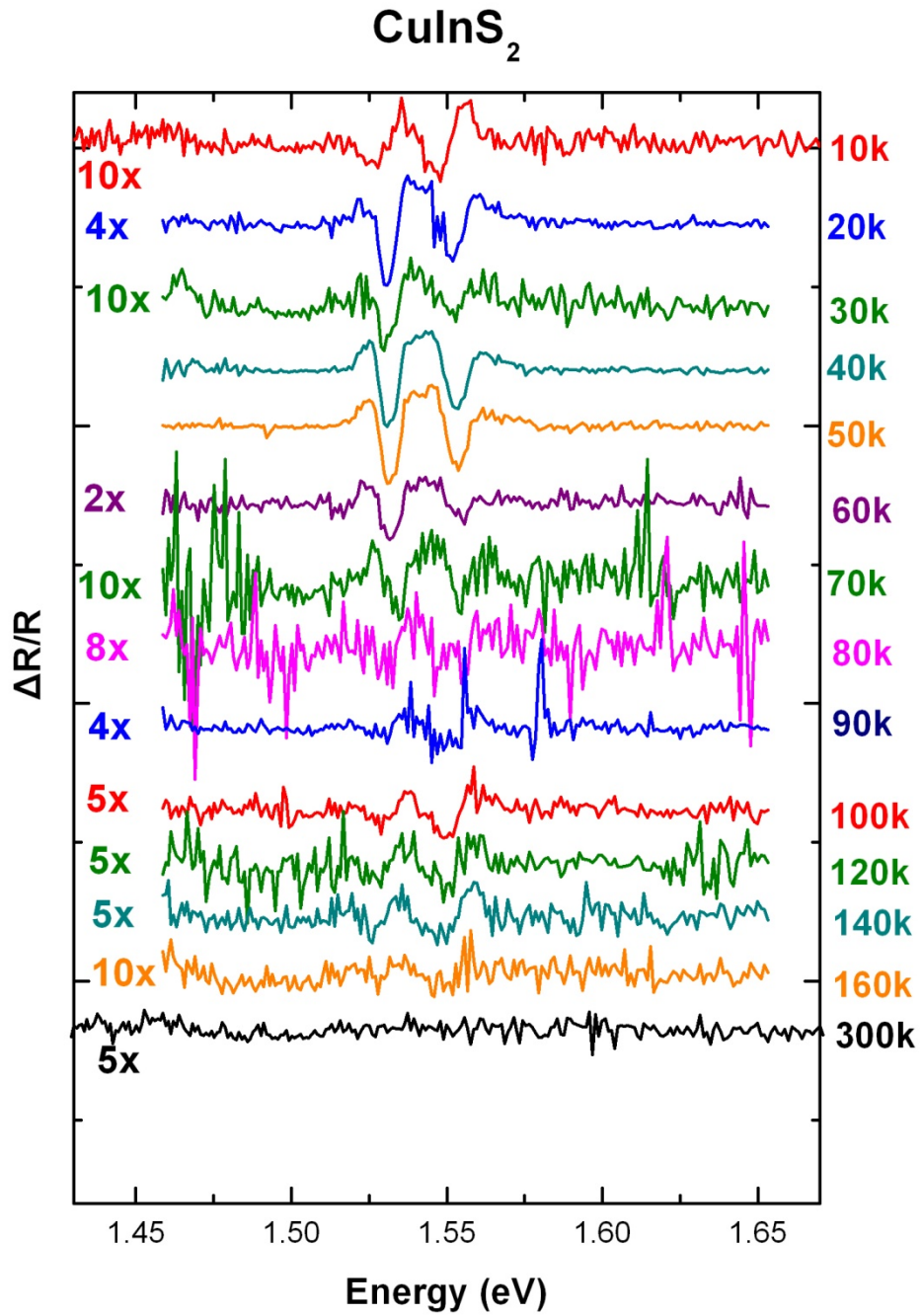
Στα συλλογικά διαγράμματα φωτοανακλαστικότητας (PR =Photoreflectance), τα φάσματα, σε όλες τις θερμοκρασίες, έχουν προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας την τρίτη παράγωγο της αδιατάραχτης διηλεκτρικής συνάρτησης που αποδίδεται στον D. Aspens και είναι γνωστή ως **Third Derivative Functional Form (TDFF)**. Τα επεξεργασμένα φάσματα (Fittings) είναι πολύ καλής ποιότητας.

Οι ενέργειες μετάβασης ( $E_a$  και  $E_b$ ) και τα εύρη των μεταβάσεων ( $\Gamma_a$  και  $\Gamma_b$ ) εξάχθηκαν από την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

## 5.1 Απορροφητής $\text{CuInS}_2$ ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ( $x=0.00$ ))

Στην εικόνα 5.1, παρατίθενται τα συλλογικά φάσματα (PR), στο τριμερές σουλφίδιο  $\text{CuInS}_2$ , σε θερμοκρασίες από 10 K έως 300 K. Επιδεικνύεται, δηλαδή, η εξάρτηση των φασμάτων PR από τη θερμοκρασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι κορυφές στα φάσματα είναι μικρότερης έντασης και έχουν διευρυνθεί. Αυτό οφείλεται κυρίως στη σκέδαση των ηλεκτρονίων σε ατέλειες. Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι πιθανότερη η σκέδαση των ηλεκτρονίων σε φωνόνια.





Εικόνα 5.1. Συλλογικά φάσματα θερμοκρασιακής εξάρτησης PR για το τριμερές σουλφίδιο  $CuInS_2$ .

Ο πίνακας 5.1 δείχνει τα πειραματικά αποτελέσματα για το τριμερές σουλφίδιο CIS έπειτα από προσομοίωση με TDFFs. Συγκεκριμένα, φαίνονται το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  και το εύρος  $\Gamma$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα προσομοίωσης των φασμάτων της φωτο-ανακλαστικότητας (PR) για τον απορροφητή  $CuInS_2$ , όπου  $E_a$ ,  $E_b$  οι ενέργειες και  $\Gamma_a$ ,  $\Gamma_b$  τα εύρη των μεταβάσεων.

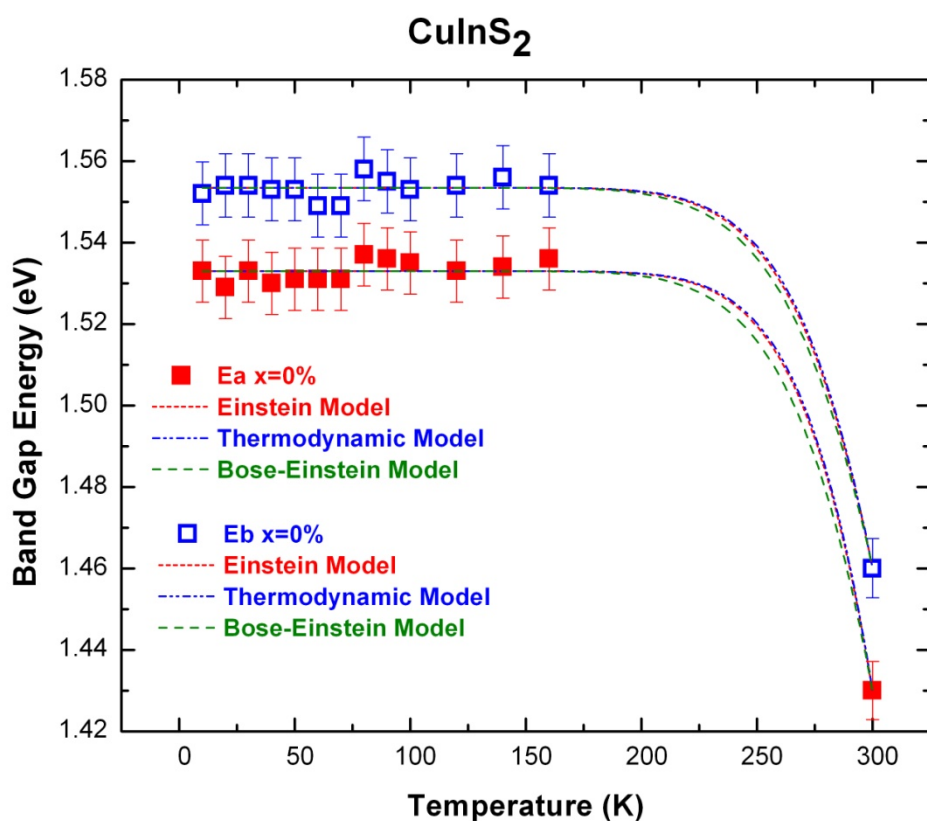
<b>ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΗΣ <math>CuInS_2</math></b>				
$T(K)$	$E_a(eV)$	$\Gamma_a(meV)$	$E_b(eV)$	$\Gamma_b(meV)$
10	1,533	8,484	1,552	7,963
20	1,529	9,888	1,554	7,818
30	1,533	7,044	1,554	7,355
40	1,530	6,388	1,553	7,874
50	1,531	6,516	1,553	7,568
60	1,531	5,779	1,549	8,030
70	1,531	6,647	1,549	9,867
80	1,537	6,108	1,558	6,108
90	1,536	6,998	1,555	5,197
100	1,535	6,677	1,553	8,779
120	1,533	8,836	1,554	8,512
140	1,534	6,361	1,556	8,127
160	1,536	10,416	1,554	9,102
180	--	--	--	--
300	1,430	17,500	1,460	16,000

Τα μοντέλα, που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στο τριμερές σουλφίδιο  $CuInS_2$  (CIS), **Bose-Einstein** (εξίσωση 2.9), **Einstein** (εξίσωση 2.12), και **Thermodynamic** (εξίσωση 2.10, 2.11). Τα μοντέλα αυτά περιγράφουν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος στους ημιαγωγούς. Χρησιμοποιείται, επίσης, η εξίσωση εύρους **Bose-Einstein** (εξίσωση

2.15), η οποία εκφράζει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του εύρους των ενεργειακών μεταβάσεων σε ημιαγωγούς.

Παρακάτω, παρουσιάζονται οι πίνακες προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα **Einstein**, **Thermodynamic**, και **Bose-Einstein**.

Στην εικόνα 5.2 απεικονίζονται γραφικά τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται στους πίνακες 5.1, 5.2, 5.3, και 5.4.



Εικόνα 5.2. Ενεργειακές μεταβάσεις ( $E_a$  και  $E_b$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Στην εικόνα 5.2, για θερμοκρασία υψηλότερη των 150 K, τα ενεργειακά χάσματα  $E_a$ ,  $E_b$  μειώνονται σε σχέση με τη αύξηση της θερμοκρασίας. Για το εύρος της θερμοκρασίας από 10 K έως 150 K, οι τιμές των  $E_a$  και  $E_b$  παραμένουν περίπου σταθερές. Παρόμοια συμπεριφορά έχει διαπιστωθεί και στις αναφορές [5.2], [5.3]. Πειραματικές μετρήσεις μεταξύ των 160 K και 300 K δεν πραγματοποιήθηκαν για το λόγο που αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.1.

Για την ενέργεια  $E_a$  του τριμερή χαλκοπυρίτη CIS:

Πινάκας 5.1. Αποτελέσματα προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων για την  $E_a$  του χαλκοπυρίτη  $\text{CuInS}_2$  με τα μοντέλα, *Einstein*, *Thermodynamic*, *Bose-Einstein*, όπου  $E_g(0)$  είναι το ενεργειακό χάσμα στους 0 K,  $K$  είναι σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και  $\Xi$  είναι η θερμοκρασία *Einstein*,  $E_{ph}$  είναι η ενέργεια των φωνονίων,  $S$  είναι αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με τη σύζευξη ηλεκτρονίων-φωνονίων, και  $\Theta$  είναι η θερμοκρασία *Bose-Einstein*.

	Einstein Model			Tremodynamic Model			Bose – Einstein Model	
Parameter	$E_g(0)(eV)$	$K$	$\Xi(K)$	$E_o(eV)$	$S$	$E_{ph}(eV)$	$E_g(0)(eV)$	$\Theta(K)$
Value	1,533	2613,280	3042,460	1,533	6414,679	0,269	1,533	2684,897
Error	$\pm 0,001$	--	--	$\pm 0,001$	--	--	--	--

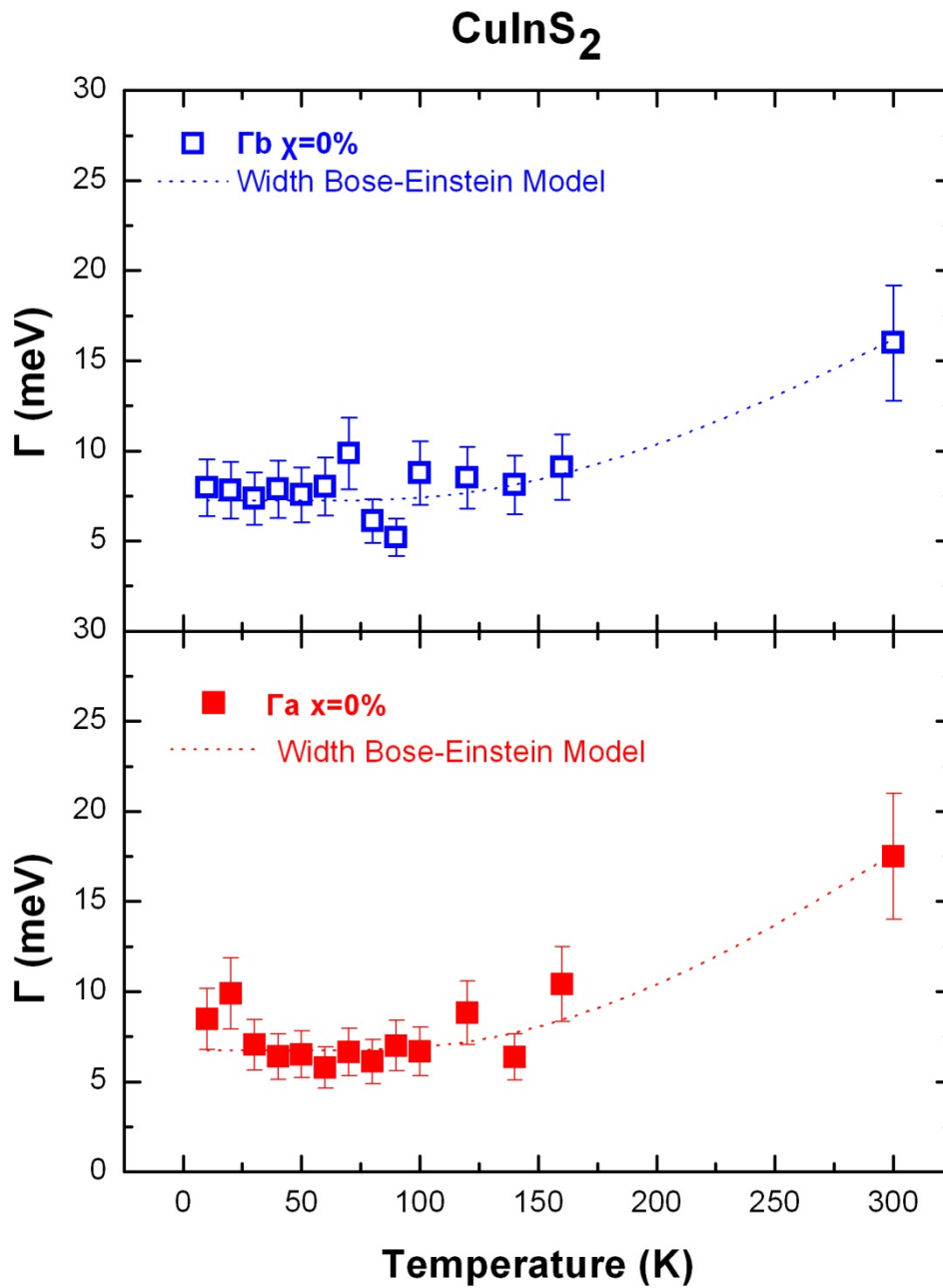
Για την ενέργεια  $E_b$  του τριμερή χαλκοπυρίτη CIS:

Πινάκας 5.2. Αποτελέσματα προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων για την  $E_b$  χαλκοπυρίτη  $\text{CuInS}_2$  με τα μοντέλα, *Einstein*, *Thermodynamic*, *Bose-Einstein*, όπου  $E_g(0)$  είναι το ενεργειακό χάσμα στους 0 K,  $K$  είναι σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας,  $\Xi$  είναι η θερμοκρασία *Einstein*,  $E_{ph}$  είναι ενέργεια των φωνονίων,  $S$  είναι αδιάστατη σταθερά που σχετίζονται με τη σύζευξη ηλεκτρονίων-φωνονίων και  $\Theta$  είναι η θερμοκρασία *Bose-Einstein*.

	Einstein Model			Tremodynamic Model			Bose – Einstein Model	
Parameter	$E_g(0)(eV)$	$K$	$\Xi(K)$	$E_o(eV)$	$S$	$E_{ph}(eV)$	$E_g(0)(eV)$	$\Theta(K)$
Value	1,553	844,056	2732,833	1,553	2279,710	0,242	1,553	2521,201
Error	$\pm 0,001$	--	--	$\pm 0,001$	--	--	--	--

Από τις τρεις παραπάνω μεθόδους (Bose-Einstein, Einstein, και Thermodynamic) προσδιορίστηκε το ενεργειακό χάσμα για τις εξιτονικές μεταβάσεις  $E_a$  και  $E_b$  για τον τριμερή χαλκοπυρίτη  $CuInS_2$  σε θερμοκρασία  $T=0K$ :  $E_a=1,533$  eV και  $E_b=1,553$  eV (**μοντέλο Bose-Einstein** εξίσωση 2.9),  $E_a=(1,533\pm 0,001)$  eV και  $E_b=(1,553\pm 0,001)$  eV (**μοντέλο Einstein** εξίσωση 2.12),  $E_a=(1,533\pm 0,001)$  eV και  $E_b=(1,553\pm 0,001)$  eV (**θερμοδυναμικό μοντέλο** εξίσωση 2.10, 2.11). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές  $E_a(T=20K)=(1,533\pm 0,001)$  eV και  $E_b(T=20K)=(1,552\pm 0,001)$  eV [5.4],  $E_a(T=20K)=1,537$  eV και  $E_b(T=20K)=1,553$  eV [5.3] που έχουν δημοσιευθεί για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος του τριμερή χαλκοπυρίτη  $CuInS_2$ .

Στην εικόνα 5.3 απεικονίζονται τα εύρη  $\Gamma_a$  και  $\Gamma_b$  των ενεργειακών μεταβάσεων  $E_a$  και  $E_b$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα άνω των 100 K, παρατηρείται η αναμενόμενη από τη θεωρία αύξηση του εύρους της μετάβασης.



Εικόνα 5.3. Τα εύρη  $\Gamma_a$  και  $\Gamma_b$  (εξίσωση 2.12) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το τριμερές σουλφίδιο CIS.

Οι τιμές της παραμέτρου  $\Gamma_a$  για θερμοκρασία μικρότερη των 100 K είναι μεταξύ (6-8,5 meV), οι οποίες είναι λίγο μικρότερες από την τιμή (10 meV) που έχει αναφερθεί σε παρόμοια εργασία για  $CuInS_2$  [5.2], και πολύ μεγαλύτερες από την τιμή (1.6 meV) που έχει εμφανιστεί στην εργασία [5.3]. Για θερμοκρασίες πάνω από 100 K οι τιμές που παρουσιάστηκαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι παρόμοιες με τις τιμές 5 meV έως 16 meV που εμφανίζονται στην εργασία [5.3]. Για την παράμετρο  $\Gamma_b$  ισχύουν αντίστοιχα ότι και για την  $\Gamma_a$ .

Στους πίνακες 5.3 και 5.4 αναφέρονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τη σχέση **Εύρους Bose-Einstein** (εξίσωση 2.15). Το εύρος της μετάβασης ( $\Gamma$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας είναι το αποδιδόμενο στοιχείο.

**Για το εύρος  $\Gamma_a$  της μετάβασης του τριμερή χαλκοπυρίτη CIS:**

Πινάκας 5.3. Αποτελέσματα προσομοίωσης των δεδομένων με το μοντέλο για το Εύρος Bose-Einstein (εξίσωση 2.15), όπου η  $\Gamma(0)$  αντιπροσωπεύει το εύρος της μετάβασης, η  $\Gamma_{ep}$  αντιπροσωπεύει τη δύναμη της ζεύξης εξιτονίου - LO-φωνονίου και η  $\theta_{LO}$  είναι η μέση συχνότητα των διαμηκών οπτικών φωνονίων.

Parameter (Width Bose-Einstein)	Value	Error
$\Gamma(0)$ (meV)	6,750	$\pm 0,385$
$\Gamma_{ep}$	69,830	--
$\theta_{LO}$ (K)	600,136	--

Για το εύρος  $\Gamma_b$  της μετάβασης του τριμερή χαλκοκυρίτη CIS:

Πινάκας 5.4. Αποτελέσματα προσομοίωσης των δεδομένων με το μοντέλο για το Εύρος Bose-Einstein (εξίσωση 2.15), όπου η  $\Gamma(0)$  αντιπροσωπεύει το εύρος της μετάβασης, η  $\Gamma_{ep}$  αντιπροσωπεύει τη δύναμη της ζεύξης εξιτονίου - LO-φωνονίου και η  $\Theta_{LO}$  είναι η μέση συχνότητα των διαμηκών οπτικών φωνονίων.

Parameter (Width Bose-Einstein)	Value	Error
$\Gamma(0)$ (meV)	7,242	$\pm 0,296$
$\Gamma_{ep}$	50,738	--
$\Theta_{LO}$ (K)	596,221	--

Από τα στατιστικά μοντέλα προσομοίωσης της ενέργειας μετάβασης  $E_a$  και  $E_b$ , **Thermodynamic** (παράμετρος  $E_{ph}$ , εξισώσεις 2.10, 2.11), **Einstein** (παράμετρος  $\Xi$ , εξίσωση 2.12), **Bose-Einstein** (παράμετρος  $\Theta$ , εξίσωση 2.9), καθώς και του εύρους  $\Gamma_a$  και  $\Gamma_b$  (παράμετρος  $\Theta_{LO}$ , εξίσωση 2.15) μπορεί να εξαχθεί η ενέργεια των φωνονίων (Phonon Energy  $E_{ph}$ ). Το θερμοδυναμικό μοντέλο διαθέτει την παράμετρο  $E_{ph}$  που προσδιορίζει την φωνονιακή συχνότητα. Για την ενεργειακή μετάβαση  $E_a$ , το μοντέλο έδωσε ενέργεια φωνονίων  $E_{a(ph)}$  (**thermodynamic**) = **269 meV**, για την ενεργειακή μετάβαση  $E_b$ , ενέργεια φωνονίων  $E_{b(ph)}$  (**thermodynamic**) = **242 meV**. Η σχέση **Einstein** αποδίδει την παράμετρο  $\Xi$ , η οποία είναι η θερμοκρασία Einstein. Χρησιμοποιώντας τη σχέση  $\Xi = E_{ph}/k_{Boltzmann}$ , η ενεργεία φωνονίων για την μετάβαση  $E_a$  είναι  $E_{a(ph)}$  (**Einstein**) = **262 meV** και για τη μετάβαση  $E_b$  είναι  $E_{b(ph)}$  (**Einstein**) = **235 meV**. Η εξίσωση **Bose-Einstein** αποδίδει την παράμετρο  $\Theta$  η οποία είναι η φωνονιακή θερμοκρασία  $\Theta \equiv \frac{\hbar\omega}{k_{Boltzmann}}$ . Η ενεργεία φωνονίων για την μετάβαση  $E_a$  είναι  $E_{a(ph)}$  (**Bose – Einstein**) = **231 meV** και για τη μετάβαση  $E_b$  είναι  $E_{b(ph)}$  (**Bose – Einstein**) = **217 meV**. Η διεύρυνση των παραμέτρων  $\Gamma_a$  και  $\Gamma_b$  μέσω της σχέσης **Εύρους Bose-Einstein** αποδίδει την παράμετρο  $\Theta_{LO}$  (διαμήκεις (LO=Longitudinal) τρόποι ταλάντωσης), όπως παρατηρείται στους πίνακες 5.3 και

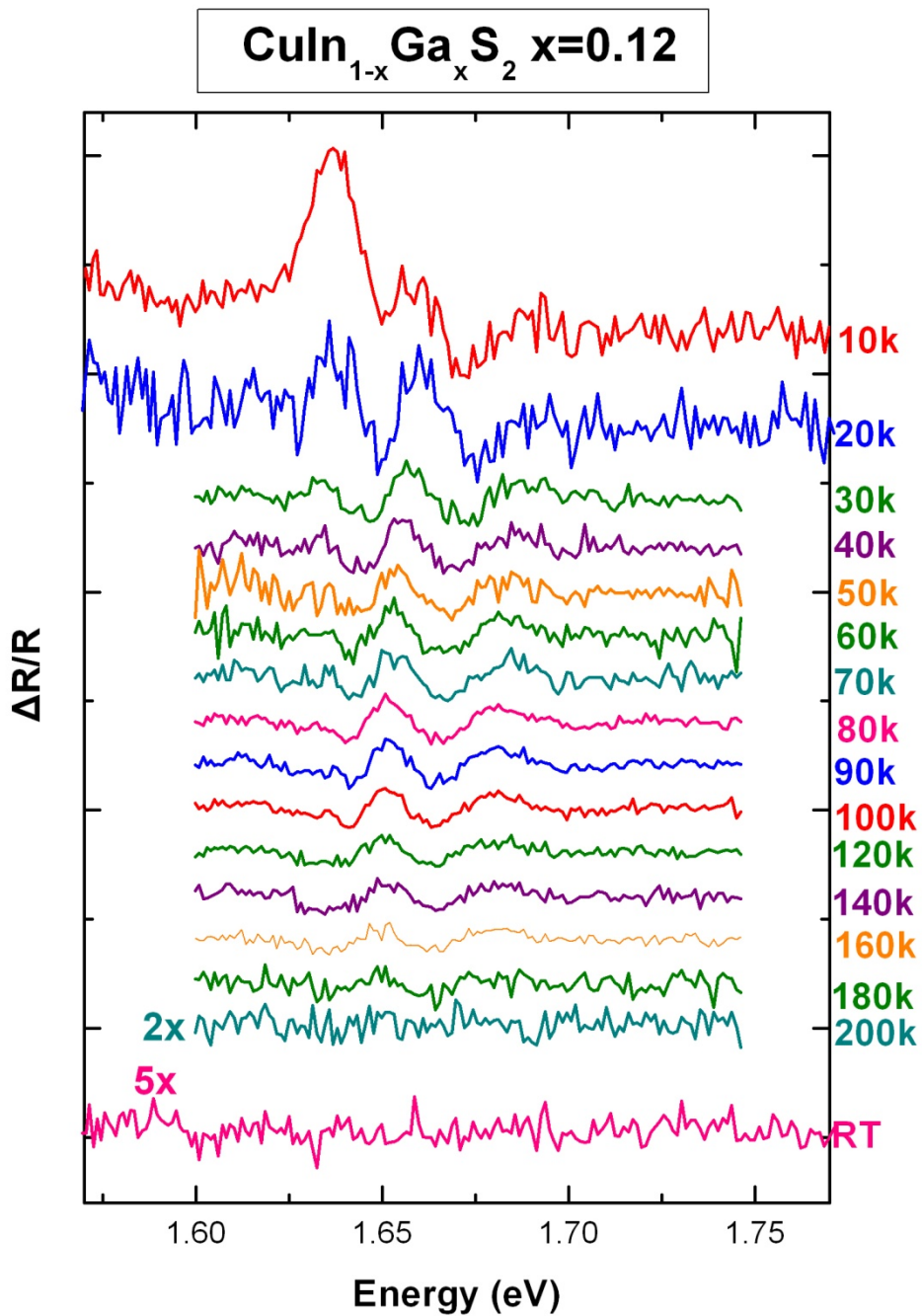


5.4. Χρησιμοποιώντας τη σχέση  $\Theta_{LO} = E_{ph}/k_{Boltzmann}$ , η ενεργεία φωνονίων για την μετάβαση  $E_a$  είναι  $E_{a(ph)}(Width\ Bose - Einstein) = 52\ meV$  και για τη μετάβαση  $E_b$  είναι  $E_{b(ph)}(Width\ Bose - Einstein) = 51\ meV$ .

Σε μελέτες Raman γίνεται αναφορά για τις ενέργειες των φωνονίων σε τριμερείς  $CuInS_2$  και τετραμερείς χαλκοπυρίτες  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  διαφόρων περιεκτικότητων. Η κορυφή  $234\ cm^{-1} \rightarrow (29\ meV)$  αποδίδεται στο  $B_2(TO)$ -τρόπο ταλάντωσης του CIS, η κορυφή  $292\ cm^{-1} \rightarrow (36\ meV)$  στον  $A1$ - τρόπο ταλάντωσης του CIS και η κορυφή  $350\ cm^{-1} \rightarrow (43\ meV)$  στο  $B_2(LO)$ - τρόπο ταλάντωσης του CIS [5.6], [5.7], [5.8]. Οι οπτικοί τρόποι ταλάντωσης μπορεί να είναι διαμήκεις (LO=Longitudinal) ή εγκάρσιοι (TO=transverse). Οι μονάδες μέτρησης  $cm^{-1}$  και  $meV$  είναι μονάδες συχνότητας και ενέργειας, αντίστοιχα. Από τις πειραματικές τιμές, μόνο η φωνονιακή συχνότητα, για τις μεταβάσεις  $E_a$  και  $E_b$ , μέσω του μοντέλου Εύρους Bose-Einstein δίνει ως αποτέλεσμα τιμές συγκρίσιμες με τις παραπάνω. Τα μοντέλα αποδίδουν τιμές που είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές των αναφορών.

## 5.2 Απορροφητής $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ (x=0.12)

Στην εικόνα 5.4 παρουσιάζονται τα συλλογικά φάσματα PR του τετραμερούς σουλφιδίου  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ , x=12%, σε θερμοκρασίες από 10 K έως 300 K. Το συγκεκριμένο υλικό έδωσε τα ποιοτικότερα φάσματα συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι κορυφές στα φάσματα είναι μικρότερης έντασης και έχουν διευρυνθεί για τους ίδιους λόγους που αναφέρονται και για το τριμερές σουλφίδιο CIS.



Εικόνα 5.4. Συλλογικά φάσματα θερμοκρασιακής εξάρτησης PR για το τετραμερές σουλφίδιο  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$ .

Στον πίνακα 5.6 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για το τετραμερές σουλφίδιο  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  CIGS έπειτα από προσομοίωση με

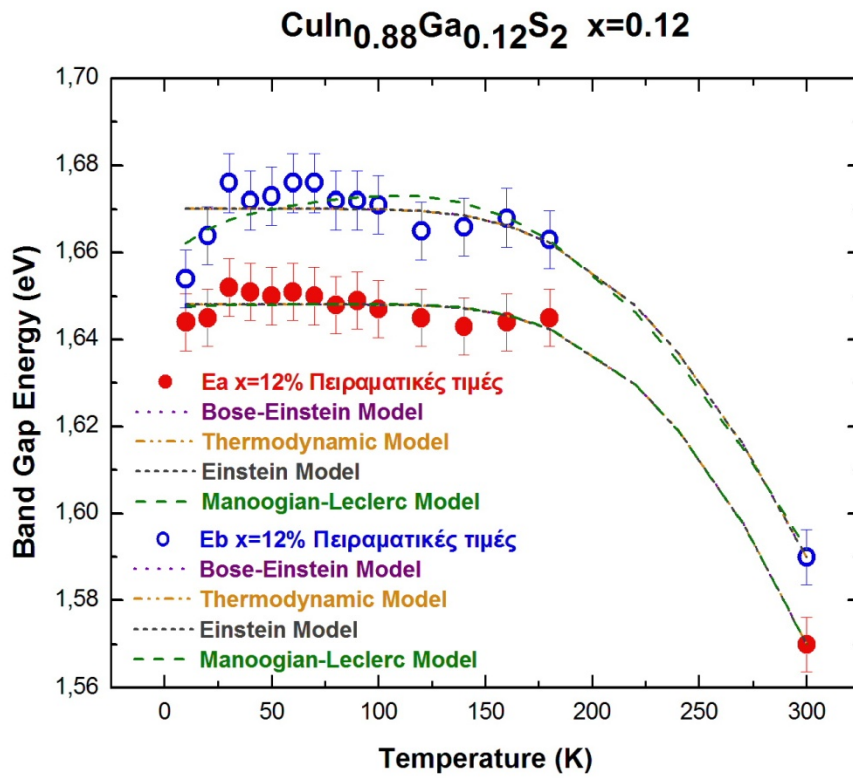
TDFFs. Συγκεκριμένα, φαίνονται το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  και η διεύρυνση  $\Gamma$  των ενεργειακών μεταβάσεων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Πίνακας 5.6. Αποτελέσματα προσομοίωσης των φασμάτων της φωτο-ανακλαστικότητας (PR) για τον απορροφητή  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  με περιεκτικότητα  $x=12\%$ , όπου  $E_a$  και  $E_b$  οι ενέργειες μετάβασης και  $\Gamma_a$  και  $\Gamma_b$  τα εύρη των μεταβάσεων

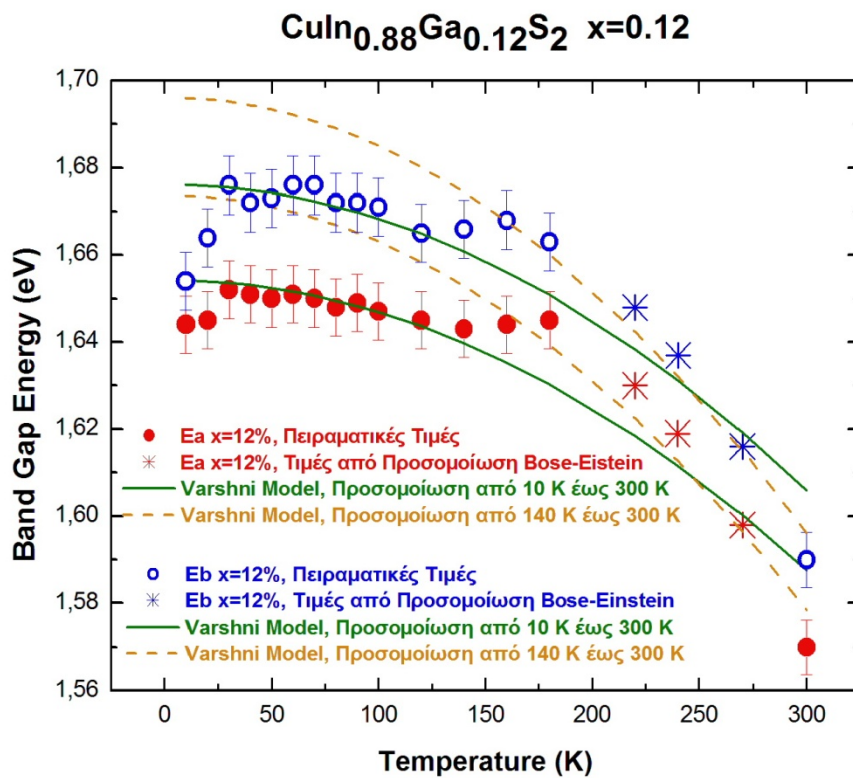
ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΗΣ $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ( $x=12\%$ )				
$T(K)$	$E_a(eV)$	$\Gamma_a(meV)$	$E_b(eV)$	$\Gamma_b(meV)$
10	1,644	20,665	1,654	15,21
20	1,645	11,302	1,664	15,717
30	1,652	9,090	1,676	13,197
40	1,651	9,383	1,672	14,492
50	1,650	9,161	1,673	12,387
60	1,651	8,985	1,676	14,531
70	1,650	9,640	1,676	14,920
80	1,648	10,405	1,672	13,812
90	1,649	10,058	1,672	14,620
100	1,647	9,791	1,671	14,810
120	1,645	15,749	1,665	15,596
140	1,643	17,939	1,666	15,051
160	1,644	14,058	1,668	16,897
180	1,645	13,062	1,663	17,295
300	1,570	16,940	1,590	49,480

Στην εικόνα 5.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των μοντέλων **Varshni** (εξίσωση 2.8), **Bose-Einstein** (εξίσωση 2.9), **Einstein** (εξίσωση 2.12), **Thermodynamic** (εξισώσεις 2.10 ή 2.11) και **Manoogian-Leclerc** (εξίσωση 2.13, 2.14) στα πειραματικά δεδομένα για το τετραμερές σουλφίδιο  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS).

A)



B)



Εικόνα 5.5. A) Ενεργειακές μεταβάσεις ( $E_\alpha$  και  $E_b$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Προσομοίωση πειραματικών με χρήση των στατιστικών μοντέλων Bose-Einstein, Thermodynamic, Einstein και Manooogian-Leclerc. B) Ενεργειακές μεταβάσεις ( $E_\alpha$  και  $E_b$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Προσομοίωση πειραματικών με χρήση της εμπειρικής σχέσης Varshni.

Το μοντέλο Varshni (εξίσωση 2.8) όπως αναφέρεται και στην παράγραφο 2.4 είναι μια εμπειρική σχέση η οποία προσομοιώνει καλύτερα τα αποτελέσματα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 150 K. Πειραματικές μετρήσεις μεταξύ των 160 K και 300 K δεν πραγματοποιήθηκαν για το λόγο που αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.1. Για την προσομοίωση με το μοντέλο Varshni χρησιμοποιήθηκαν τρεις τιμές στην περιοχή θερμοκρασιών από 160 K έως 300 K που εξάχθηκαν από το στατιστικό μοντέλο Bose-Einstein. Τα στατιστικά μοντέλα Bose-Einstein, Thermodynamic και Einstein προσομοιώνουν τις πειραματικές τιμές για τις ενεργειακές μεταβάσεις αποδίδοντας παρόμοια αποτελέσματα. Τα μοντέλα αυτά αποδίδουν τις χαμηλές θερμοκρασίες καλύτερα από την εμπειρική σχέση Varshni επειδή χρησιμοποιούν τη συνάρτηση κατανομής των φωνονίων σε περιοχή θερμοκρασιών όπου παρατηρείται έντονη αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωνονίων. Αποτυγχάνουν όμως να αποδώσουν την ανώμαλη θερμοκρασιακή εξάρτηση που παρατηρείται από τα 40 K και κάτω. Την περιοχή αυτή την προσομοιώνει καλύτερα το μοντέλο Manooogian-Leclerc.

Για την  $E_a$  του τετραμερή χαλκοπυριτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS):

Πίνακας 5.7. Αποτελέσματα προσομοίωσης των πειραματικών αποτελεσμάτων για την  $E_a$  του τετραμερή χαλκοπυριτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS) με τα μοντέλα Varshni, Einstein, Thermodynamic, Bose-Einstein και Manoogian-Leclerc. Όπου  $E_0$ ,  $E_g(0)$  είναι το ενεργειακό χάσμα στους 0 K,  $\alpha$  και  $\beta$  είναι σταθερές,  $K$  είναι σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας  $\Xi$  είναι η θερμοκρασία Einstein,  $E_{ph}$  είναι ενέργεια των φωνονίων,  $S$  είναι αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με τη σύζευξη ηλεκτρονίων-φωνονίων και  $\Theta$  είναι η θερμοκρασία Bose-Einstein. Οι παράμετροι  $U$ ,  $V$ ,  $\varphi$  και  $x$  είναι ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία  $T$ . Ο όρος  $U$  αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά στη διαστολή του πλέγματος με την μεταβολή της ενέργειας  $E$ , ενώ ο όρος  $V$  αντιπροσωπεύει τη φωνονιακή συνεισφορά.

	Bose-Einstein Model		Thermodynamic Model			Einstein Model		
Parameter	$E_g(0)(eV)$	$\Theta(K)$	$E_0(eV)$	$S$	$E_{ph}(eV)$	$E_g(0)(eV)$	$K$	$\Xi(K)$
Value	1,648	1196,596	1,648	20,034	0,103	1,648	4,132	1196,555
Error	--	$\pm 241,159$	$\pm 0,001$	$\pm 12,205$	$\pm 0,021$	$\pm 0,001$	--	$\pm 241,136$

Manoogian-Leclerc Model					Varshni Model		
$E_g(0)(eV)$	$U$	$x$	$V$	$\varphi$	$E_0(eV)$	$a$	$\beta$
1,574	0,073	0,004	-3,528	0,099	1,654	309417250,902	$4,176 \cdot 10^{14}$
--	--	--	--	--	$\pm 0,002$	--	--

Για την  $E_b$  του τετραμερή χαλκοπυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS):

Πινάκας 5.8. Αποτελέσματα προσομοίωσης των πειραματικών αποτελεσμάτων για την  $E_b$  του τετραμερή χαλκοπυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS) με τα μοντέλα των Varshni, Einstein, Thermodynamic, Bose-Einstein και Manoogian-Leclerc. Όπου  $E_0$ ,  $E_g(0)$  είναι το ενεργειακό χάσμα στους 0 K,  $\alpha$  και  $\beta$  είναι σταθερές,  $K$  είναι σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας  $\Xi$  είναι η θερμοκρασία Einstein,  $E_{ph}$  είναι ενέργεια των φωνονίων,  $S$  είναι αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με τη σύζευξη ηλεκτρονίων-φωνονίων και  $\Theta$  είναι η θερμοκρασία Bose-Einstein. Οι παράμετροι  $U$ ,  $V$ ,  $\varphi$  και  $x$  είναι ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία  $T$ . Ο όρος  $U$  αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά στη διαστολή του πλέγματος με την μεταβολή της ενέργειας  $E$ , ενώ ο όρος  $V$  αντιπροσωπεύει τη φωνονιακή συνεισφορά.

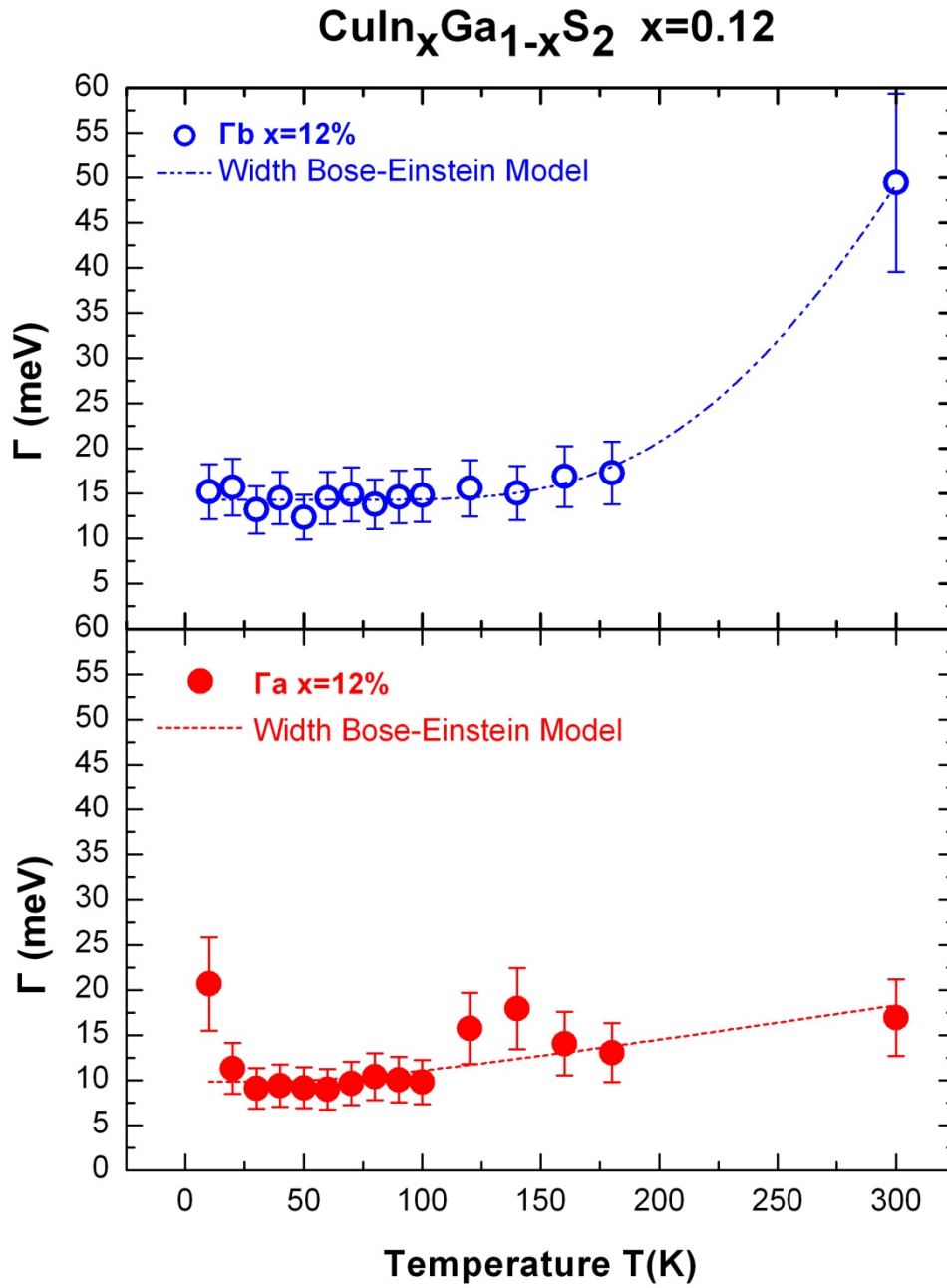
	Bose-Einstein Model		Thermodynamic Model			Einstein Model		
Parameter	$E_g(0)(eV)$	$\Theta(K)$	$E_0(eV)$	$S$	$E_{ph}(eV)$	$E_g(0)(eV)$	$K$	$\Xi(K)$
Value	1,670	1054,598	1,670	14,356	0,091	1,670	2,611	1054,601
Error	--	$\pm 356,557$	$\pm 0,002$	--	$\pm 0,031$	$\pm 0,002$	--	$\pm 356,559$

Manoogian-Leclerc Model					Varshni Model		
$E_g(0)(eV)$	$U$	$x$	$V$	$\varphi$	$E_0(eV)$	$a$	$\beta$
1,487	0,165	0,027	-1,232	0,0703	1,676	4462495252,978	$5,7132 \cdot 10^{15}$
--	--	--	--	--	$\pm 0,003$	--	--

Από τις παραπάνω μεθόδους προσδιορίστηκε το ενεργειακό χάσμα για τις ενεργειακές μεταβάσεις  $E_a$  και  $E_b$  του τετραμερή χαλκοπυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS). Οι ενέργειες αυτές σε θερμοκρασία  $T=0$  K είναι,  $E_a=(1,648\pm 0,001)$  eV και  $E_b=(1,670\pm 0,002)$  eV (**μοντέλο Einstein** εξίσωση 2.12),  $E_a=1,648$  eV και  $E_b=1,670$  eV (**μοντέλο Bose-Einstein** εξίσωση 2.9),  $E_a=(1,648\pm 0,001)$  eV και  $E_b=(1,670\pm 0,002)$  eV (**θερμοδυναμικό μοντέλο** εξισώσεις 2.10, 2.11), και  $E_a=(1,654\pm 0,002)$  eV και  $E_b=(1,676\pm 0,003)$  eV (**μοντέλο Varshni** εξίσωση 2.8). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τιμές που έχουν δημοσιευθεί για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των ενεργειακών χασμάτων  $E_a$  και  $E_b$  του τετραμερή χαλκοπυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS).  $E_a(T=20K)=(1,651\pm 0,002)$  eV και  $E_b(T=20K)=(1,672\pm 0,002)$  eV [5.4]. Το μοντέλο Manoojian-Leclerc αποδίδει τιμές, για τις ενεργειακές μεταβάσεις  $E_a$  και  $E_b$ , που είναι μικρότερες σε σχέση με τις τιμές που προσδιορίζουν τα στατιστικά μοντέλα. Αυτό συμβαίνει διότι όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα στατιστικά μοντέλα αποτυγχάνουν να αποδώσουν την ανώμαλη θερμοκρασιακή εξάρτηση που παρατηρείται από τα 40 K και κάτω. Την περιοχή αυτή την προσομοιώνει καλύτερα το μοντέλο Manoojian-Leclerc.



Η εικόνα 5.6 παρουσιάζει τη γραφική απεικόνιση των πειραματικών δεδομένων για το εύρος  $\Gamma$  της μετάβασης σε σχέση με την θερμοκρασία.



Εικόνα 5.6. Η διεύρυνση ( $\Gamma$ ) (εξίσωση 2.12) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το τετραμερές σουλφίδιο  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS).

Στους πίνακες 5.9 και 5.10 αναφέρονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της σχέσης **Εύρους Bose-Einstein** (εξίσωση 2.12) στα πειραματικά δεδομένα. Η διεύρυνση της μετάβασης ( $\Gamma$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας είναι το αποδιδόμενο στοιχείο.

**Για το εύρος  $\Gamma_a$  της ενεργειακής μετάβασης του τετραμερή χαλκοκυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS):**

Πινάκας 5.9. Αποτελέσματα προσομοίωσης των δεδομένων με το μοντέλο Εύρους Bose-Einstein (εξίσωση 2.15), όπου η  $\Gamma(0)$  αντιπροσωπεύει το εύρος, η  $\Gamma_{ep}$  αντιπροσωπεύει την δύναμη της ζεύξης εξιτονίου - LO-φωνονίου και η  $\theta_{LO}$  είναι η μέση συχνότητα των διαμηκών οπτικών φωνονίων.

Parameter (Width Bose-Einstein)	Value	Error
$\Gamma(0)$ (meV)	9,814	$\pm 1,670$
$\Gamma_{ep}$	8,044	--
$\theta_{LO}$ (K)	199,848	--

**Για το εύρος  $\Gamma_b$  της ενεργειακής μετάβασης του τετραμερή χαλκοκυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=12\%$  (CIGS) έχουμε:**

Πινάκας 5.10. Αποτελέσματα προσομοίωσης των δεδομένων με το μοντέλο Εύρους Bose-Einstein (εξίσωση 2.15), όπου η  $\Gamma(0)$  αντιπροσωπεύει το εύρος, η  $\Gamma_{ep}$  αντιπροσωπεύει την δύναμη της ζεύξης εξιτονίου - LO - φωνονίου και η  $\theta_{LO}$  είναι η μέση συχνότητα των διαμηκών οπτικών φωνονίων.

Parameter (Width Bose-Einstein)	Value	Error
$\Gamma(0)$ (meV)	14,323	$\pm 0,296$
$\Gamma_{ep}$	939,811	--
$\theta_{LO}$ (K)	998,469	$\pm 138,032$

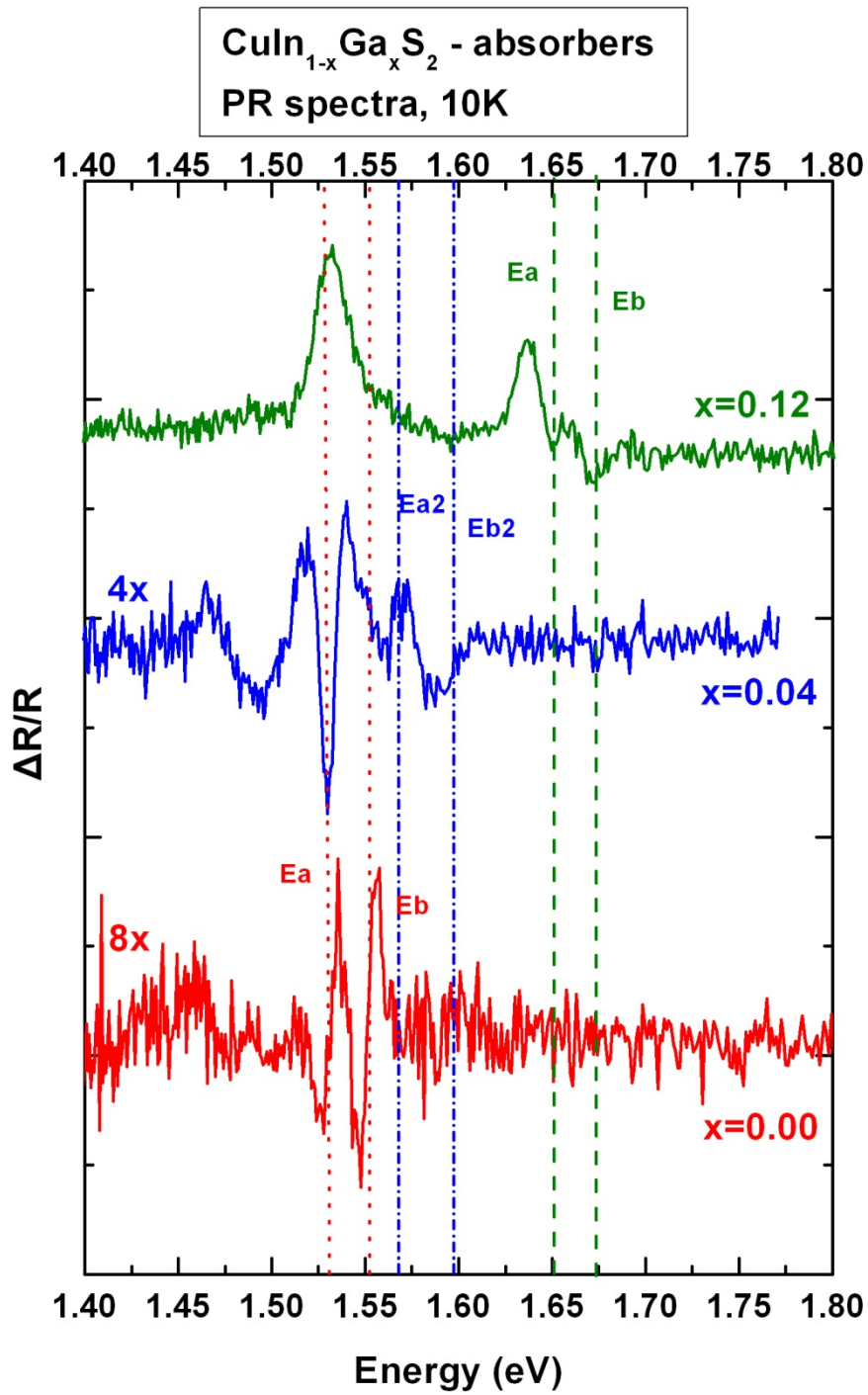
Από τις μεθόδους **Thermodynamic** (εξισώσεις 2.10, 2.11), **Einstein** (εξίσωση 2.12), **Bose-Einstein** (εξίσωση 2.9) και **Width Bose-Einstein** (εξίσωση 2.15) μπορεί να εξαχθεί η **ενέργεια των φωνονίων** (Phonon Energy  $E_{ph}$ ). Το θερμοδυναμικό μοντέλο, μέσω της παραμέτρου  $E_{ph}$ , δίνει, για την ενεργειακή μετάβαση  $E_a$ , ενέργεια φωνονίων  $E_{a(ph)}(\textit{thermodynamic}) = 103 \text{ meV}$  και για την ενεργειακή μετάβαση  $E_b$ , ενέργεια φωνονίων  $E_{b(ph)}(\textit{thermodynamic}) = 91 \text{ meV}$ . Η σχέση του **Einstein** αποδίδει την παράμετρο  $\Xi$ , η οποία είναι η θερμοκρασία του Einstein. Χρησιμοποιώντας τη σχέση  $\Xi = E_{ph}/k_{Boltzmann}$ , η ενεργεία φωνονίων, για τη μετάβαση  $E_a$ , είναι  $E_{a(ph)}(\textit{Einstein}) = 103 \text{ meV}$  και για τη μετάβαση  $E_b$ ,  $E_{b(ph)}(\textit{Einstein}) = 91 \text{ meV}$ . Η εξίσωση **Bose-Einstein** αποδίδει την παράμετρο  $\Theta$  η οποία είναι η φωνονιακή θερμοκρασία  $\Theta \equiv \hbar\omega / k_{Boltzmann}$ . Η ενεργεία φωνονίων για την μετάβαση  $E_a$  είναι  $E_{a(ph)}(\textit{Bose - Einstein}) = 103 \text{ meV}$  και για τη μετάβαση  $E_b$  είναι  $E_{b(ph)}(\textit{Bose - Einstein}) = 91 \text{ meV}$ . Για τη διεύρυνση  $\Gamma_a$  και  $\Gamma_b$ , η σχέση **Εύρους Bose-Einstein** αποδίδει την παράμετρο  $\Theta_{LO}$  (LO διαμήκεις τρόποι ταλάντωσης), όπως παρατηρείται στους πίνακες 8.9 και 8.10. Χρησιμοποιώντας τη σχέση  $\Theta_{LO} = E_{ph}/k_{Boltzmann}$ , η ενεργεία φωνονίων για τη μετάβαση  $E_a$  είναι  $E_{a(ph)}(\textit{Width Bose - Einstein}) = 17 \text{ meV}$  και για τη μετάβαση  $E_b$  είναι  $E_{b(ph)}(\textit{Width Bose - Einstein}) = 86 \text{ meV}$ .

Σε μελέτες Raman γίνεται αναφορά για τις ενέργειες των φωνονίων σε τριμερείς **CuInS<sub>2</sub>** και τετραμερείς χαλκοκυρίτες **CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub>** διαφόρων περιεκτικοτήτων [5.6], [5.7], [5.8]. Η κορυφή **234 cm<sup>-1</sup> →(29 meV)** αποδίδεται στο B<sub>2</sub>(TO)-τρόπο ταλάντωσης του CIS, η κορυφή **292 cm<sup>-1</sup> →(36 meV)** στον A<sub>1</sub>- τρόπο ταλάντωσης του CIS και η κορυφή **350 cm<sup>-1</sup> →(43 meV)** στο B<sub>2</sub>(LO)-τρόπο ταλάντωσης του CIS. Οι οπτικοί τρόποι ταλάντωσης μπορεί να είναι διαμήκεις (LO=Longitudinal) ή εγκάρσιοι (TO=transversal). Στον απορροφητή **CuIn<sub>0.88</sub>Ga<sub>0.12</sub>S<sub>2</sub>** παρατηρείται, ότι οι τιμές που υπολογίσθηκαν για τη φωνονιακή συχνότητα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους σε σχέση με τις αντίστοιχες Raman.

### 5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Εκτός των δύο παραπάνω υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σε ένα τρίτο υλικό, τον τριμερή χαλκοπυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=4\%$ . Τα φάσματα PR του υλικού αυτού παρουσίασαν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και σχολιάζονται μόνο συγκριτικά ως προς τα φάσματα του τριμερούς ( $x=0$ ) και του τετραμερούς με  $x=0.12$ . Συγκεκριμένα παρουσίασαν διπλή διαίρεση των μεταβάσεων  $E_a$  και  $E_b$  που αποδίδεται σε διαχωρισμό φάσεων στο υλικό με μία φάση τριμερούς  $CuInS_2$  και μία φάση τετραμερούς  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  με  $x=0.04$ .

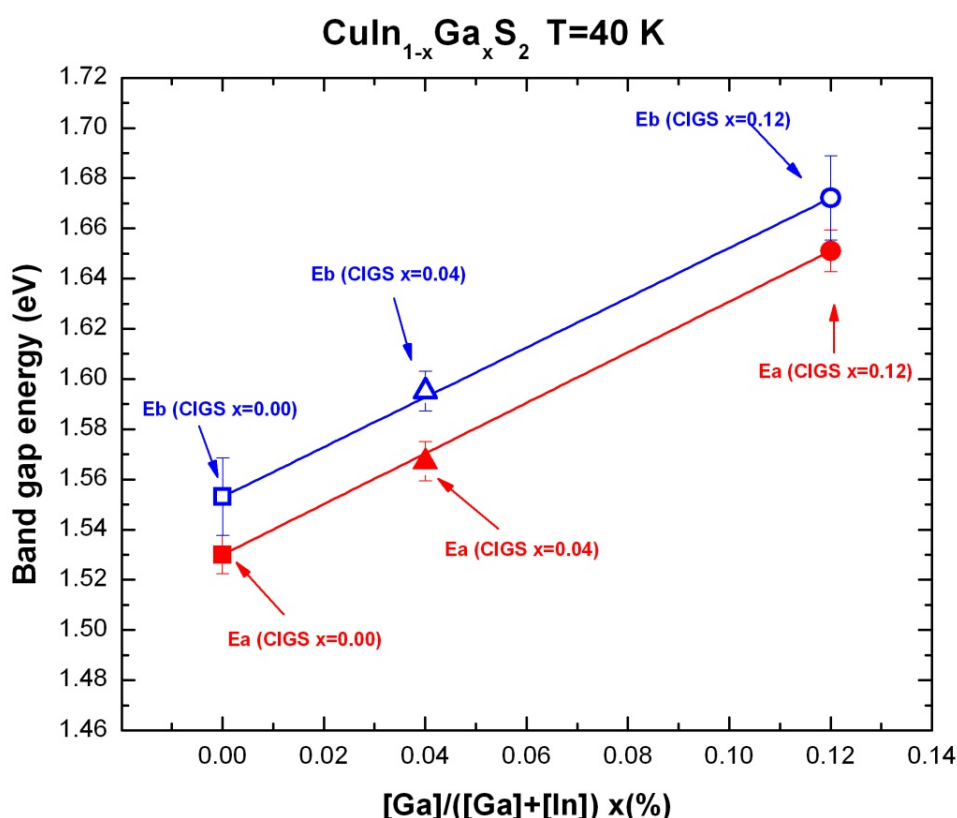
Στην εικόνα 5.7 παρουσιάζονται τα φάσματα που λήφθηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο της φωτοανακλαστικότητας στους **10 K** για τα τρία υλικά. Στο τετραμερές  $CuIn_{0.96}Ga_{0.04}S_2$  αποδίδονται οι κορυφές PR σε υψηλότερες ενέργειες  $E_{a2}$  και  $E_{b2}$ .



Εικόνα 5.7. Φάσματα PR του απορροφητή  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  ( $x=0$ ,  $x=0.04$ ,  $x=0.12$ ) στα 10 K.

Στην εικόνα 5.8 παρατηρείται η μεταβολή (αύξηση) των τιμών των εξιτονικών μεταβάσεων  $E_\alpha$  και  $E_b$  καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Ga στον χαλκοπυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ .

Οι πειραματικές τιμές του ενεργειακού χάσματος, για τις εξιτονικές μεταβάσεις  $E_\alpha$  και  $E_b$  του χαλκοπυρίτη CIGS (με περιεκτικότητες  $x=0\%$ ,  $x=4\%$ ,  $x=12\%$ ), σε θερμοκρασία  $T=40$  K, δίνονται στην εικόνα 5.9. Η προσομοίωση έχει γίνει με TDFFs.



Εικόνα 5.8. Εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από την ποσοστιαία μεταβολή του στοιχείου (Ga) σε τριμερή CIS και τετραμερή σουλφίδια CIGS ( $T=40$  K).

Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα του τριμερή χαλκοπυρίτη  $CuInS_2$  και των τετραμερών  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=0.04$  (υψηλότερες ενέργειες  $E_{\alpha 2}$  και  $E_{\beta 2}$ ) και  $x=0.12$  για τις ενεργειακές μεταβάσεις  $E_\alpha$  και  $E_b$ , παρατηρείται γραμμική εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από την περιεκτικότητα σε γάλλιο (Ga) του τετραμερούς. Η εξάρτηση αυτή του ενεργειακού χάσματος είναι σε πολύ καλή

συμφωνία με αναφορές που υπάρχουν σε άλλες εργασίες [5.4], [5.5]. Χρησιμοποιήθηκε η θερμοκρασία  $T=40$  K για τις τιμές του ενεργειακού χάσματος, διότι σε μικρότερες θερμοκρασίες παρατηρείται το φαινόμενο της ανώμαλης θερμοκρασιακής εξάρτησης.

Από τις εξισώσεις γραμμικής προσαρμογής για τις ενεργειακές μεταβάσεις  $E_a$  και  $E_b$ :

$$E_a(x)=1,530+1,008x \quad \text{για την } E_a \text{ και} \quad (5.1)$$

$$E_b(x)=1,553+0,992x \quad \text{για την } E_b \quad (5.2)$$

είναι εύκολο να υπολογιστούν οι ακραίες τιμές των εξισώσεων.

Για  $x=0$ , δηλαδή όταν το ποσοστό του (Ga) είναι μηδενικό, έχουμε τον τριμερή χαλκοκυρίτη  $CuInS_2$  η τιμή του οποίου, με βάση τις εξισώσεις 5.1 και 5.2, είναι  $E_a(CIS)=1,530$  eV για την  $E_a$  και  $E_b(CIS)=1,553$  eV για την  $E_b$ . Παρατηρείται, ότι αυτές οι τιμές είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις πειραματικές (πίνακας 5.1) καθώς και με τις τιμές  $E_a=1,533\pm 0,001$  eV και  $E_b=1,552\pm 0,001$  eV [5.3], [5.4].

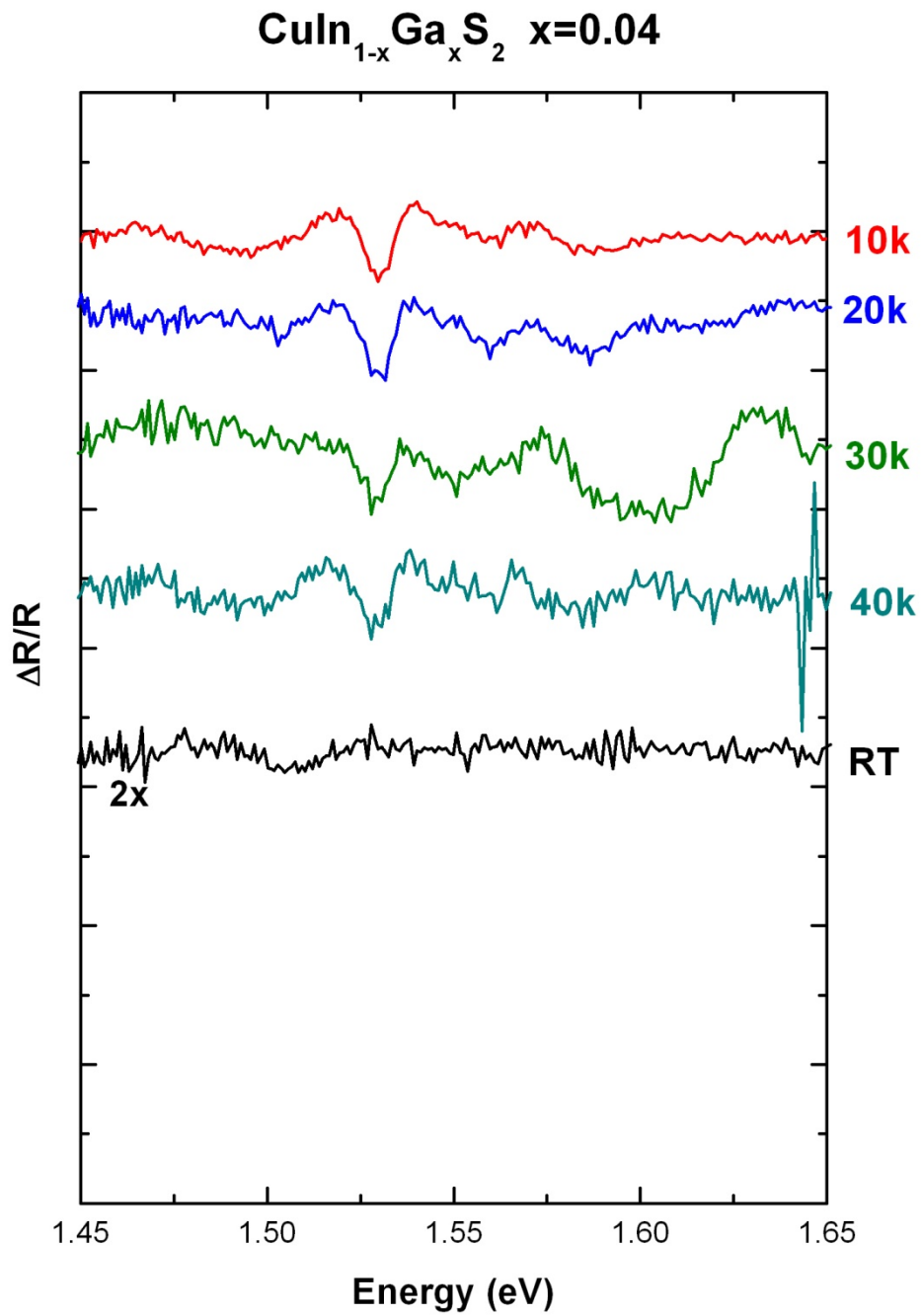
Για  $x=1$ , δηλαδή όταν το ποσοστό του (In) είναι μηδενικό, έχουμε τον τριμερή χαλκοκυρίτη  $CuGaS_2$  η τιμή του οποίου, με βάση τις εξισώσεις 5.1 και 5.2, είναι  $E_a(CGS)=2,538$  eV για την  $E_a$  και  $E_b(CGS)=2,545$  eV για την  $E_b$ . Οι τιμές που εξαγονται μέσω των εξισώσεων 5.1 και 5.2 είναι συγκρίσιμες των τιμών  $E_a=2,465$  eV και  $E_b=2,579$  eV που αναφέρονται και σε άλλες εργασίες [5.5], [5.6], [5.9], [5.10].

Άρα οι τιμές που βρέθηκαν στην παρούσα εργασία για τις ενεργειακές μεταβάσεις  $E_a$  και  $E_b$  είναι στο αντίστοιχο εύρος τιμών από 1,53 έως 2,5 που εμφανίζεται στη βιβλιογραφία για τον τετραμερή χαλκοκυρίτη  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  με  $x$  από μηδέν έως ένα.

### 5.3.1 Απορροφητής $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ( $x=0.04$ )

Στην εικόνα 5.9, παρατηρούνται τα συλλογικά φάσματα PR, σε θερμοκρασίες από 10 K έως 300 K, στο τετραμερές σουλφίδιο  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ,  $x=4\%$ . Σε αυτή την περίπτωση, έχει αντικατασταθεί μια μικρή ποσότητα του ινδίου (In) με γάλλιο (Ga) και έχει σχηματιστεί ένας τετραμερής χαλκοπυρίτης CIGS. Δεν κατέστη δυνατόν να υπάρξει μια πλήρης σειρά μετρήσεων στο συγκεκριμένο υλικό λόγω της ποιότητας του. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες (10, 20, 30, 40 K) και σε θερμοκρασία δωματίου (300 K). Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου χαλκοπυρίτη είναι ενδιάμεσα του τριμερή CIS και του τετραμερή CIGS  $x=12\%$  και πλησιέστερα προς τον τριμερή.





Εικόνα 5.9. Συλλογικά φάσματα θερμοκρασιακής εξάρτησης PR για το τετραμερές σουλφίδιο  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ,  $x=4\%$ .

Στον πίνακα 5.12 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για το ενεργειακό χάσμα και τη διεύρυνση  $\Gamma$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για το τετραμερές σουλφίδιο  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=4\%$  (CIGS).

Πίνακας 5.12. Αποτελέσματα προσομοίωσης των φασμάτων της φωτο-ανακλαστικότητας (PR) για τον απορροφητή  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  με περιεκτικότητα  $x=4\%$ , όπου  $E_{a1}$ ,  $E_{b1}$ ,  $E_{a2}$ ,  $E_{b2}$  οι ενέργειες και  $\Gamma_{a1}$ ,  $\Gamma_{b1}$ ,  $\Gamma_{a2}$ ,  $\Gamma_{b2}$  η διεύρυνση μετάβασης.

<b>ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΗΣ <math>CuIn_{1-x}Ga_xS_2</math> (<math>x=4\%</math>)</b>								
$T(K)$	$E_{a1}(eV)$	$\Gamma_{a1}(meV)$	$E_{b1}(eV)$	$\Gamma_{b1}(meV)$	$E_{a2}(eV)$	$\Gamma_{a2}(meV)$	$E_{b2}(eV)$	$\Gamma_{b2}(meV)$
10	1,506	23,217	1,531	8,588	1,563	18,740	1,571	22,034
20	1,509	12,527	1,531	8,341	1,563	11,313	1,591	18,677
40	1,511	22,854	1,531	9,647	1,567	5,976	1,595	15,237
300	1,343	26,941	1,412	24,027	1,470	19,941	1,509	20,894

Στον απορροφητή  $CuIn_{0.96}Ga_{0.04}S_2$  παρατηρούνται τέσσερις διαφορετικές συνεισφορές, οι οποίες μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από δύο διαφορετικές περιοχές του ενεργού στρώματος του απορροφητή. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε απορροφητές  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  με διαμόρφωση ER στους 300 K [5.6]. Η αιτιολόγηση του φαινομένου που παρατηρείται είναι ανάλογη με εκείνη της αναφοράς [5.6]:

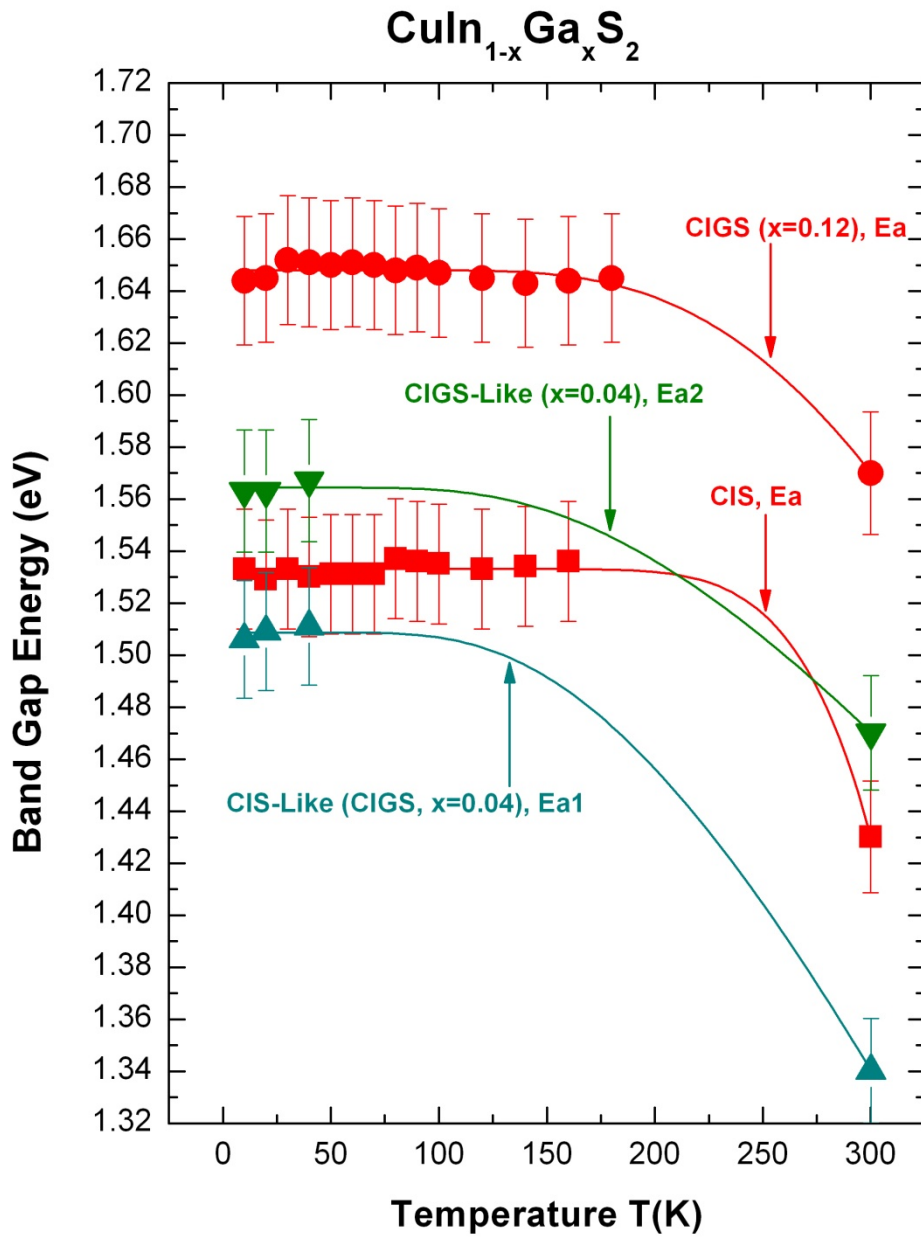
Οι διαδικασίες παρασκευής του απορροφητή  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ ,  $x=0,04$ , οδηγούν σε διασπορά του γαλλίου (Ga) κατά μήκος του στρώματος του απορροφητή, που επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη των αντίστοιχων δοκιμών με Φθορισμό ακτινών-Χ ως συνάρτηση της ενέργειας (Energy Dispersive X-ray fluorence, EDX) [5.1]. Η ανισοκατανομή του Ga δημιουργεί εντός του απορροφητή μια περιοχή με πλεόνασμα γαλλίου («υπερ-στοιχειομετρική», Ga-rich region) και μία με έλλειμμα γαλλίου (υπο-στοιχειομετρική, Ga-poor region), που έχουν, με βάση την περιεκτικότητά τους σε Ga, ενεργειακά χάσματα που διαφέρουν από τα αναμενόμενα για τον κάθε απορροφητή με βάση την αρχική στοιχειομετρική του σύσταση. Μπορεί να θεωρηθεί, λοιπόν, ότι τα  $E_{a1}$  και  $E_{b1}$  οφείλονται στην «υπο-

στοιχειομετρική» περιοχή των απορροφητών, ενώ τα  $E_{a2}$  και  $E_{b2}$  στην αντίστοιχη «υπερ-στοιχειομετρική» περιοχή αυτών.

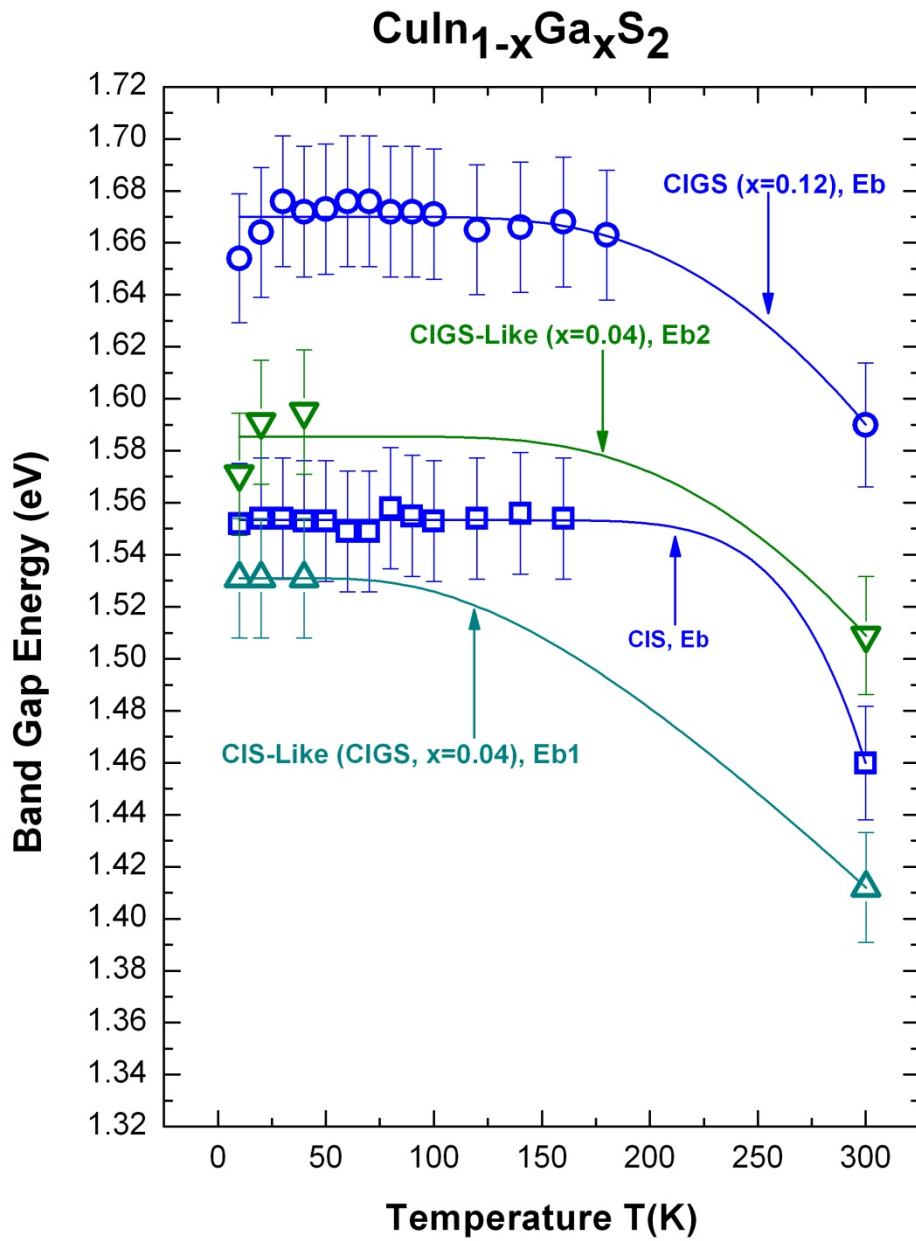
Οι διακυμάνσεις του περιεχομένου Ga που δημιουργούν την «υπο-στοιχειομετρική» και την «υπερ-στοιχειομετρική» περιοχή των απορροφητών μπορούν να οδηγούν σε τάσεις λόγω της διαφοράς των πλεγματικών σταθερών μεταξύ των δύο περιοχών. Σύμφωνα με μετρήσεις ακτινών-X (X-Ray Diffraction, XRD Analysis) [5.1], οι πλεγματικές σταθερές των τετραμερών υμενίων  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  είναι μικρότερες ( $\alpha=5.5094 \text{ \AA}$ , για  $x=0.04$  και  $\alpha=5.4962 \text{ \AA}$ , για  $x=0.12$  [5.11]) από αυτή του τριμερούς  $CuInS_2$  ( $\alpha=5.516 \text{ \AA}$ , για  $x=0.00$  [5.11]). Τα περιθλασιγράμματα XRD εμφανίζονται σε υψηλότερες γωνίες με αύξηση του περιεχομένου Ga (αύξηση της τιμής του  $x$ ). Αν και η παρατηρούμενη μεταβολή των γωνιών και των αντίστοιχων πλεγματικών σταθερών είναι μικρή, μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή ελαστικών τάσεων μεταξύ μιας περιοχής του υμενίου τύπου- $CuInS_2$  («υπο-στοιχειομετρική» περιοχή) και μιας τύπου- $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  («στοιχειομετρική» περιοχή) στα τετραμερή υμένια. Επομένως οι ζώνες  $E_{a1}$ ,  $E_{b1}$ ,  $E_{a2}$ , και  $E_{b2}$  μπορούν να αποδοθούν στις δύο αυτές φάσεις, με την πρώτη κοντά στην επιφάνεια του υμενίου και τη δεύτερη στη διεπιφάνεια υμενίου/υποστρώματος (Μο/γυαλιού). Στην ενδιάμεση περιοχή μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα μια βαθμιαία μεταβολή στη στοιχειομετρία και αντίστοιχα στην πλεγματική σταθερά του υμενίου.

Η ακολουθία  $E_{a1}$ ,  $E_{b1}$ ,  $E_{a2}$ ,  $E_{b2}$  έχει επιλεχθεί σε σχέση με την  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$ ,  $E_{b1}$ ,  $E_{b2}$  διότι με αυτόν τον τρόπο αναφέρεται στη βιβλιογραφία ο διαχωρισμός των ενεργειών  $E_a$ , και  $E_b$ . [5.6]

Στις εικόνες 5.10 και 5.11 παρουσιάζονται όλες οι πειραματικές τιμές των ενεργειακών μεταβάσεων  $E_a$  και  $E_b$  για τα τρία χαλκοπυριτικά υλικά που μελετήθηκαν πειραματικά.



Εικόνα 5.10. Συλλογικά διαγράμματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των ενεργειακών μεταβάσεων  $E_a$  από την περιεκτικότητα σε (Ga) του τετραμερούς σουλφιδίου  $\text{CuIn}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}\text{S}_2$  και των  $\text{CuInS}_2$  και  $\text{CuIn}_{0.88}\text{Ga}_{0.12}\text{S}_2$ . Προσομοίωση με μοντέλο Bose-Einstein.



Εικόνα 5.11. Συλλογικά διαγράμματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των ενεργειακών μεταβάσεων  $E_b$  από την περιεκτικότητα σε (Ga) του τετραμερούς σουλφιδίου  $CuIn_{0.96}Ga_{0.04}S_2$  και των  $CuInS_2$  και  $CuIn_{0.88}Ga_{0.12}S_2$ . Προσομοίωση με μοντέλο Bose-Einstein.

Από τις εικόνες 5.10 και 5.11 φαίνεται η τάση που παρουσιάζουν τα τετραμερή σουλφίδια  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  να αυξάνεται το ενεργειακό τους χάσμα καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε (Ga). Παρόμοια τάση με βάση τα φάσματα PR έχουν καταγραφεί και σε άλλες εργασίες [5.6], [5.9].

Από τις εικόνες 5.9, 5.10 και 5.11 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα, ότι από την ακολουθία  $E_{a1}$ ,  $E_{b1}$ ,  $E_{a2}$ ,  $E_{b2}$  επιλέγονται ως αντιπροσωπευτικές μεταβάσεις του απορροφητή  $CuIn_{0.96}Ga_{0.04}S_2$  οι  $E_{a2}$ ,  $E_{b2}$ , διότι αυτές οφείλονται, όπως ειπώθηκε και παραπάνω, στην «υπερ-στοιχειομετρική» περιοχή (περιοχή με πλεόνασμα γαλλίου Ga-rich region) (CIGS-like). Οι μεταβάσεις  $E_{a1}$ ,  $E_{b1}$  δείχνουν τον τριμερή χαρακτήρα του τετραμερή χαλκοκυριτικού απορροφητή (CIS-like).

Στις εικόνες 5.10 και 5.11, παρατηρείται, με την αύξηση της θερμοκρασίας, μια διαφορετική συμπεριφορά των τιμών των εξιτονικών μεταβάσεων  $E_a$  σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των εξιτονικών μεταβάσεων  $E_b$ . Παρουσιάζεται, δηλαδή, μια αύξηση της ενέργειας μετάβασης με την αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή 10-50 K γνωστή ως ανώμαλη θερμοκρασιακή εξάρτηση (anomalous temperature dependence). Η αύξηση αυτή στην περιοχή 10-50 K παρατηρείται και στις μεταβάσεις  $E_a$  αλλά είναι λιγότερο έντονη σε σχέση με τις μεταβάσεις  $E_b$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (εξίσωση 2.7 [2.13]), η θερμοκρασιακή εξάρτηση των ενεργειακών μεταβάσεων για p-τύπου ημιαγωγούς διέπεται από τη θερμική διαστολή του πλέγματος (επίδραση στον όγκο) και από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωτονίων (electron-phonon interaction) [5.2], [5.12], [5.13]. Η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά των τιμών των  $E_a$  και  $E_b$  αποδίδεται στη διαφορετική επίδραση που ασκεί η θερμική διαστολή του πλέγματος στις μεταβάσεις  $E_a$  σε σχέση με τις αντίστοιχες  $E_b$  [5.14] και στη διαφορά στη σύζευξη ηλεκτρονίων-φωτονίων με τις μεταβάσεις  $E_a$  και  $E_b$ .

## 6. Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά στον οπτικό χαρακτηρισμό τριμερών  $CuInS_2$  (CIS) και τετραμερών χαλκοκυριτικών σουλφιδίων  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  (CIGS) δύο διαφορετικών συστάσεων ( $x=0.04$  και  $0.12$ ) κρίσιμων για την Τεχνολογία Ηλιακών Κυψελών βασισμένων σε Λεπτά Υμένια Χαλκοκυριτών CIS και CIGS. Με φασματοσκοπία Φωτοανακλαστικότητας (PR), προσδιορίζονται τα ενεργειακά χάσματα σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, από 10 K έως θερμοκρασία δωματίου (RT). Για πρώτη φορά, μελετάται συστηματικά η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη θερμοκρασία και την ποσοστιαία σύσταση για χαλκοκυριτικά σουλφίδια με περιεκτικότητα σε γάλλιο (Ga)  $x=0.00$ ,  $x=0.04$  και  $x=0.12$ . Η φασματοσκοπία PR καθιστά δυνατή την απ' ευθείας μέτρηση των μεταβολών της διηλεκτρικής συνάρτησης και εξασφαλίζει πειραματικά τον πλέον αξιόπιστο προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος. Προσομοιώθηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση των ενεργειακών μεταβάσεων  $E_a$  και  $E_b$  με τα μοντέλα Varshni, Bose-Einstein, thermodynamic, Einstein και Manoogian-Leclerc με βέλτιστα αποτελέσματα για το μοντέλο Manoogian-Leclerc.

Παρατηρείται, επίσης, ότι η μεταβολή της περιεκτικότητας του γαλλίου (Ga) ως συστατικού του χαλκοκυριτή CIGS έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των ενεργειακών χάσμάτων  $E_a$  και  $E_b$  και τη μετατόπισή τους προς τις τιμές  $E_a$  και  $E_b$  του χαλκοκυριτή CGS. Ακόμη, προσδιορίζεται η διεύρυνση  $\Gamma$  των ενεργειακών μεταβάσεων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Από τις παραμέτρους της προσομοίωσης των κορυφών προσδιορίστηκε η μέση συχνότητα των φωνονίων που αλληλεπιδρούν με ηλεκτρόνια στις μεταβάσεις  $E_a$  και  $E_b$ .





## 7. Βιβλιογραφία

### Κεφάλαιο 1

- [1.1] S. M. Sze - **Physics of Semiconductor Devices** - John Wiley & Sons
- [1.2] Peter Würfel - **Physics of solar cells** - Wiley-VCH - 2005
- [1.3] Tomas Markvart - **Solar electricity** - Wiley-second edition
- [1.4] Kevin Brennan - **The Physics of Semiconductors** – Cambridge University Press
- [1.5] Jenny Nelson - **The physics of solar cells** - London: Imperial College Press – 2006
- [1.6] S. O. Kasap - **Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων** – Εκδόσεις Παπασωτηρίου (σελ 465-586)
- [1.7] S.O. Kasap - **Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων** - Εκδόσεις Παπασωτηρίου (σελ 600-642)
- [1.8] S. O. Kasap - **Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων** - Εκδόσεις Παπασωτηρίου (σελ 703-711)
- [1.9] Κ. Θ. Δέρβος - **Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις** - Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [1.10] Eduardo Lorenzo “Solar Electricity: **Engineering of Photovoltaic Systems**” Institute of Solar Energy, Polytechnic University of Madrid, Spain (1994) p. 87-110.
- [1.11] <http://africabusiness.com/2010/11/30/vulnerability-of-solar-energy-infrastructure-and-output-to-extreme-events-climate-change-implications/>
- [1.12] [http://www.taipeitradeshows.com.tw/presscenter/news\\_view.shtml?docno=2278aanafora](http://www.taipeitradeshows.com.tw/presscenter/news_view.shtml?docno=2278aanafora)
- [1.13] [http://solarcellcentral.com/markets\\_page.html](http://solarcellcentral.com/markets_page.html)
- [1.15] National Renewable Energy Laboratory (NREL) in USA
- [1.16] A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schock, **Photovoltaic materials, history, status and outlook, Materials Science and Engineering R 40** (2003) 1-46

[1.17] Antonio Luque and Steven Hegedus “**Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**” John Wiley & Sons Inc (2002) p. 61-101

[1.18] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop. **Solar cell efficiency tables (version 39)** Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012; 20:12–20 DOI: 10.1002/pip.2163

[1.19]

<http://www.nanocotechnologies.com/content/CommercialApplications/Solar.aspx>

[1.20] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Würz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, **New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%**, Prog. Photovolt. Res. Appl., in press, doi:10.1002/pip.1078. Volume 19, Issue 7 Pages 757–910

## **Κεφάλαιο 2**

[2.1] Shay and J. H. Wernick, **Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications**, Pergamon (Oxford, 1974)

[2.2] J. E. Jaffe and A. Zunger, **Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>**, Physical Review B, 28 (10) (1983) 5822-5847

[2.3] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, J. Bloem, **Phase Relations in the system Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**, **Journal of Crystal Growth** 50 (1980) 429-436

[2.4] Y. Tomm, S. Fiechter, **Crystal growth of materials for photovoltaics**, **Journal of Ceramic Processing Research** 6(2) (2005) 141-145

[2.5] R. Scheer, H. J. Lewerenz, **Formation of secondary phases in evaporated CuInS<sub>2</sub> thin films: A surface analytical study**, **Journal of Vacuum and Science Technology A** 13(4) (1995) 1924-1929

[2.6] J. J. Hopfield, **Fine Structure in the Optical Absorption edge of Anisotropic Crystals**, **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 15 (1960) 97-107

- [2.7] L. Shay, B. Tell, **Energy Band Structure of I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductors**, Surface Science 37 (1973) 748-762
- [2.8] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, **Optical functions and electronic structure of CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, and CuGaS<sub>2</sub>** Physical Review B 63 (2001) 075203-1-13
- [2.9] J. E. Jaffe and A. Zunger, **Theory of the band-gap anomaly ABC<sub>2</sub> chalcopyrite compounds**, Physical Review B 29(4) (1984) 1882-1906
- [2.10] S. Theodoropoulou, **CIGS Thin Film Photovoltaic Technology: Energy Band-Gap and lattice Defect Analysis in Chalcopyrite Semiconductor Heterostructures**
- [2.11] S. Theodoropoulou, Doctoral thesis, **CIGS Thin Film Photovoltaic Technology**, (page 31)
- [2.12] M. I. Alonso, M. Garriga, C.A. Durante Rincón, E. Hernández, M. León, **Optical functions of chalcopyrite CuGaIn<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> alloys**, Applied Physics A 74 (2002) 659–664
- [2.13] P. B. Allen and M. Cardona, **Theory of the temperature dependence of the direct gap of germanium**, Physical Review B, vol (23), year 1981
- [2.14] Y. P. Varshni, **Temperature dependence of the energy gap in semiconductors** Physica 34 (1967) 149-154
- [2.15] R. Passler, **Basic Model relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors**, page 156
- [2.16] A. Meeder, A. Jager-Waldau, V. Tezlevan, E. Arushanov, T. Schedel-Niedrig and M. Ch. Lux-steiner, **Temperature Dependencies of the exciton gap in monocrystalline CuGaSe<sub>2</sub>**, page 6220
- [2.17] M. Quintero, R. Tovar, C. Bellabarba, and J. C Wooley, **Temperature Variation of Optical Energy Gap and Deformation Potentials in AgInTe<sub>2</sub>**, page 518.

- [2.18] P. Lautenschlager, M. Garriga, M. Cardona, **Temperature dependence of the interband critical-point parameters of InP**, Physical Review B 36(9) (1987) 4813-4820
- [2.19] P. Lautenschlager, P.B. Allen, M. Cardona, **Phonon-induced lifetime broadenings and electronic states and critical points in Si and Ge**, Physical Review B 33(8) (1986) 5501-5511
- [2.20] S. Guha, Q. Cai, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, H. Kim, A. D. Alvarenga, R. Vogelgesang, A. K. Ramdas, M. R. Melloch, **Photoluminescence of short-period GaAs/AlAs superlattices: A hydrostatic pressure and temperature study**, Physical Review B 58 (1998) 7222-7229
- [2.21] Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης, **Μεθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών**, Κεφ 5
- [2.23] S. O. Kasap - **Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και διατάξεων – Εκδόσεις Παπασωτηρίου** (σελ 543-547)
- [2.23] B. O. Seraphin, N. Bottka, Franz-Keldysh **Effect of the Refractive Index in Semiconductors**, Physical Review 139 (1965) A560-A565
- [2.24] D. E. Aspnes, **Handbook of Semiconductors** ed. by T.S. Moss (North-Holland, New York, 1980)
- [2.25] A. Manoogian and A. Leclerc, phys. stat. sol. (b) **92**, K23 (1979); Canad. J. Phys **57**, 1766 (1979).
- [2.26] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, Phys. Rev. B, vol **30**, page 1979 (1984)

### Κεφάλαιο 3

- [3.1] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. **Photovoltaics** 7 (1999) 311.
- [3.2] L. Frantzis, E. Jones, C. Lee, M. Wood, P. Wormser, in: H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, E. Dunlop, P. Helm (Eds.), Proceedings of the 16th

European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK, May 1–5, 2000, James & James, London, 2000, PE1.2.

[3.3] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Braunig, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 67 (2001) 159.

[3.4] Th. Riedle, Th. W. Matthes, A. Neisser, R. Klenk, C. Hinrichs, N. Esser, W. Richter, M. Ch. Lux-Steiner, in: H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H.A. Ossenbrink, E. Dunlop, P. Helm (Eds.), *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, U.K., May 1–5, 2000*, James & James, London, 2000, 713.

[3.5] R. Klenk, T. Walter, H. W. Schock and D. Cahen, in: J.H. Werner, H. P. Strunk (Eds.), **Proceedings of Polycrystalline Semiconductors III – Physics and Technology – Third international conference**, Saint Malo, France, 5–10 Sept 1993, *Solid State Phenomena* 37–38, 1994, 509.

[3.6] M. Weber, R. Scheer, H. J. Lewerenz, H. Jungblut, U. Stoörkel, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) G77.

[3.7] T. Watanabe, M. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L1379.

[3.8] I. Hengel, R. Klenk, E. Garcia Villora, and M.Ch. Lux-Steiner, in: J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, E.D. Dunlop (Eds.), **Proceedings of the 2nd World Conference On Photovoltaic Solar Energy Conversion**, Vienna, Austria, July 6–10, 1998, European Communities, Report EUR 18656 EN, 1999, 545.

[3.9] N. G. Dhere and S. R. Ghongadi, in: R. Noufi, R. W. Birkmire, D. Lincot, H. W. Schock (Eds.), **II–VI Compound Semiconductor Photovoltaic Materials**, MRS Spring Meeting, Symposium H, San Francisco, U.S.A., April 16–20, 2001, *Materials Research Society Symposium Proceeding* 668 (2001) H3.4.1.

[3.10] T. Ohashi, Y. Hashimoto, K. Ito, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 67 (2001) 225.

[3.11] A. Neisser, I. Hengel, R. Klenk, T. W. Matthes, J. Alvarez-Garcia, A. Perez Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, M. C. h. Lux-Steiner, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 67 (2001) 97.

[3.12] A. Neisser, J. Alvarez-Garcia, L. Calvo-Barrio, R. Klenk, T. W. Matthes, I. Luck, M. Ch. Lux-Steiner, in: R. Noufi, R. W. Birkmire, D. Lincot, H. W. Schock (Eds.), **II–VI Compound Semiconductor Photovoltaic Materials**, MRS Spring Meeting,

Symposium H, San Francisco, U.S.A., April 16–20, 2001, Materials Research Society Symposium Proceeding 668 (2001) H1.3.1.

[3.13] T. Walter, D. Braunger, H. Dittrich, C.h. Koble, R. Herberholz, H. W. Schock, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 41y42 (1996) 355.

[3.14] International Center for Diffraction Data, pattern 47–1372, 1998.

[6.15] International Center for Diffraction Data, pattern 25–390, 1998.

[3.16] J. Reiss, J. Malmstroöm, A. Werner, I. Hengel, R. Klenk, and M.Ch. Lux-Steiner, in: R. Noufi, R.W. Birkmire, D. Lincot, H.W. Schock (Eds.), **II-VI Compound Semiconductor Photovoltaic Materials**, MRS Spring Meeting, Symposium H, San Francisco, U.S.A., April 16–20, 2001, Materials Research Society Symposium Proceeding 668 (2001) H9.4.1.

[3.17] I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk, M. C. h. Lux-Steiner, **Thin Solid Films** 361–362 (2000) 458.

[3.18] R. Klenk, **Thin Solid Films** 387 (2001) 135.

[3.19] R. Kaigawa, A. Neisserb, R. Klenkb, M. Ch. Lux-Steinerb, **Improved performance of thin film solar cells based on Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>**, the solid film

[3.20] V. Nadenau, D. Hariskos, and H. W. Schock, in: H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann (Eds.), **Proceedings of the 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, Spain, June 30–July 4, 1997, H.S. Stephens & Associates, Bedford, UK, 1997, 1250.

[3.21] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Würz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, **New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%**, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, in press, doi:10.1002/pip.1078. Volume 19, Issue 7 Pages 757–910

## Κεφάλαιο 4

[4.1] R. Kaigawa, A. Neisserb, R. Klenkb, M. Ch. Lux-Steinerb, **Improved performance of thin film solar cells based on Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>**, the solid film

## Κεφάλαιο 5

- [5.1] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, M. Ch. Lux-Steiner, **Improved Performance of thin film solar cells based on  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$** , Thin Solid Films 415 (2002) 266-271
- [5.2] T. M Hsu, J.S. Lee, H.L. Hwang, **Photoreflectance of sulfur-annealed copper indium disulfide** J. Appl. Phys. 68 (1990) 283.
- [5.3] Sho Shirakata, Hideto Miyake, **Photoreflectance of  $\text{CuInS}_2$  single crystal prepared by traveling method**
- [5.4] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, S. Bakenhe, R. Klenk, M. CH. Lux-Steiner, **Band-Gap Energies and strain effects in  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  based solar cells.**
- [5.5] H. Metzner, J. Cieslak, J. Eberhardt, Th. Hahn, M. Muller, U. Kaiser, A. Chuvilin, U. Reislohnner, and W. Witthuhn, Epitaxial  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  on Si(111): **A perfectly lattice-matched system for  $x \approx 0.5$ .** (2003).
- [5.6] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, A. G. Mamalis, D. E. Manolakos, R. Klenk, and M. CH. Lux-Steiner, **Raman and Photoreflectance Study of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$  Films and Solar Cells.**
- [5.7] Wen-Jen Tsai, Chia-Hung Tsai, Chih-Hui Chang, Jyh-Ming Ting, Rui-Ren Wang, **Addition of Na into  $\text{CuInS}_2$  thin film via co-evaporation** Thin Solid Films 519 (2010) 1712–1716.
- [5.8] V. Izquierdo-Roca, A. Shavel, E. Saucedo, S. Jaime-Ferrer, J. Alvarez-Garcia, A. Cabot, A. Perez-Rodriguez, V. Bermudez, J. R. Morante, **Assessment of absorber composition and nanocrystalline phases in  $\text{CuInS}_2$  based photovoltaic technologies by ex-situ/in-situ resonant Raman scattering measurements,** Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) S83–S88
- [5.9] S. Theodoropoulou, Doctoral thesis, **CIGS Thin Film Photovoltaic Technology,** (page 156-163)
- [5.10] Shay J L and Tell B 1973 *Surface Sci.* **37** 748–62
- [5.11] T. Kato, S. Hayashi, T. Kiuchi, Y. Ishihara, Y. Nabetani, T. Matsumoto, **Structural properties of  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$  bulk alloys,** Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) 2005-2008.

- [5.12] V. A. Alivev, G. D. Guseinov, F. L. Mademov and L. M. Chapanova, **Anomalous Temperature dependence of the band gap in  $AgGaSe_2$  and  $AgInSe_2$**
- [5.13] P. B. Allen and M. Cardona, **Theory of the temperature dependence of the direct gap of germanium**, Physical Review B, vol (23), year 1981
- [5.14] R. H. Bube, **Electronic Properties of Crystalline Solids**, ACADEMIC PRESS, 1974



