



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Δομικές και οπτικές ιδιότητες, στοιχειακή  
ανάλυση και εγχάραξη με laser  
λεπτών υμενίων  $CuInGaSe_{1-x}Te_x$  για  
φωτοβολταϊκά στοιχεία 2<sup>ης</sup> γενιάς*



**ΧΟΥΝΤΑΛΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

Επίβλεψη:  
Καθηγητής Δ. Μανωλάκος

**ΑΘΗΝΑ 2012**



*Στην οικογένειά μου*

*Στους φίλους μου*



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Από την θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας, ξεκινώντας από τον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Δημήτριο Μανωλάκο. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου με την ανάθεση του θέματος.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον ερευνητή του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Δρ. Μιχάλη Κομπίτσα για την πολύτιμη καθοδήγησή του, όχι μόνο στο εργαστήριο αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτωρ Παναγιώτα Κοράλλη, για την βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την συμφοιτήτριά μου Ελένη Μάρκου για την βοήθεια και την υποστήριξη που μου προσέφερε κατά την διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους φίλους μου για την ψυχολογική και όχι μόνο βοήθεια που μου έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την υποστήριξη που μου προσφέρει.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

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

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παράχθηκαν λεπτά υμένια χαλκοπυρίτη  $CuInGaSe_{(1-x)}Te_x$  με τη μέθοδο εναπόθεσης  $e - beam$  evaporation, τα οποία αποτελούν τον απορροφητή της ηλιακής κυψέλης.

Αρχικά, μελετήθηκε η δομή και η μορφολογία των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη, με χρήση της μεθόδου  $X.R.D.$  ( $X - Ray$  Diffraction) και το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης  $A.F.M.$  ( $Atomic$  Force Microscopy), αντίστοιχα. Επιπλέον, από τις μετρήσεις που λήφθηκαν με το φασματόμετρο, μέσω της μεθόδου  $Tauc$  Plot μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες αυτών και υπολογίστηκε το ενεργειακό τους διάκενο.

Στην συνέχεια, με χρήση της μεθόδου  $LIPS$  ( $Laser$  Induced Plasma Spectroscopy) πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση των λεπτών υμενίων. Ακόμα, με χρήση της μεθόδου  $Boltzmann$  Plot υπολογίστηκε η θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η μικρο – επεξεργασία των λεπτών υμενίων. Για την εγχάραξή τους χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη του  $Εθνικού$   $Ιδρύματος$   $Ερευνών$ , η οποία αποτελείται από ένα παλμικό  $Nd:YAG$  laser (μήκους κύματος ακτινοβολίας 355 nm, συχνότητας 10 Hz), διάφορα οπτικά εξαρτήματα (φακοί εστίασης, διαφράγματα) και μία κινητή βάση πάνω στην οποία τοποθετούνταν το υμένιο.

Στόχος της εγχάραξης των λεπτών υμενίων ήταν η δημιουργία καναλιού πλάτους  $\sim 50$   $\mu m$ . Κατά την διάρκεια των πειραμάτων διερευνήθηκε η επίδραση της ενέργειας του laser και των οπτικών εξαρτημάτων στο πλάτος και την ποιότητα του καναλιού.

Το αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία καναλιού της τάξεως των 40  $\mu m$ .





## **ABSTRACT**

Thin film photovoltaic technology promises to reduce manufacturing costs of solar cell modules, in part due to reduced material usage and monolithic series connection of cells. The latter requires relatively simple automation compared to the layout and soldering used today in wafer-based technologies.

The objective of the present work is to grow the absorber CIGSe and CIGTe thin films on soda lime glass substrates using electron beam evaporation and to study the structural and morphological properties of the resultant films, both as-deposited and after annealed at various temperatures. After laser scribing, the morphology of channels was studied by Atomic Force Microscopy. Further, the LIPS technique was used to optimize focal length for laser scribing as well as to investigate the stability of the ratios of chalcopyrite elements for various annealing temperatures.





# Investigations on 2<sup>nd</sup> Generation Photovoltaic Cells based on Chalcopyrite Thin Film Absorbers



E. KORALLI<sup>1\*</sup>, S. FIAT<sup>1</sup>, V. CHOUNTALAS<sup>1</sup>, E. MARKOU<sup>1</sup>, M. KOMPITSAS<sup>1\*</sup>, D.J. MANOLAKOS<sup>1</sup>, I. POLAT<sup>2</sup>, E. BACAŞIZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, National Technical University of Athens, Iroon Polytechniou 9 Zografou, 15709 Athens, GREECE  
<sup>2</sup>National Hellenic Research Foundation, Theoretical and Physical Chemistry Institute, 48 Vassilios Constantinou Avenue, 11635 Athens, GREECE

<sup>3</sup>Gaziemiragazi University, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 60240 Tokat, TURKEY  
<sup>4</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 61080 Trabzon, TURKEY

\*www.laser-applications.eu, mcompit@cc.gy, phkoralli@central.ntua.gr

## Abstract

This film photovoltaic technology promises to reduce manufacturing costs of solar cell modules, in part due to reduced material usage and monolithic series connection of cells. The laser scribing relatively simple substrates compared to the lay-up and soldering used today in wafer-based technologies.

The objective of the present work is to grow the absorber CIGSe and CZTSe thin films on soda lime glass substrates using electron beam evaporation and to study the structural and morphological properties of the resultant films, both as-deposited and after annealing at various temperatures. After laser scribing, the morphology of channels was studied by Atomic Force Microscopy. Further, the LTPS technique was used to optimize channel lengths for laser scribing as well as to investigate the stability of the series of chalcopyrite elements for various annealing temperatures.

## 1. Basic Solar Cell layout

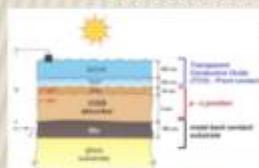


Fig.1. Schematic description of a thin film solar cell with chalcopyrite absorber

- **Top transparent electrode** (Aluminum Zinc Oxide - ZnO:Al)
- **p-n junction** consisting of the p-semiconductor absorber (Copper indium gallium selenide - CIGSe and the n-ZnSe layer)
- **Back contact electrode** (polythiophene - Pt)

## 2. Film growth

We produced thin films with different compositions of CuIn, Ga, Se, Te, in order to investigate the effect of the selenium (Se) replacement by tellurium (Te).

Rectangular pieces of individual elements copper (Cu), indium (In), gallium (Ga), selenium (Se) and tellurium (Te) according to the required composition, are placed in a quartz ampoule and after thermal treatment, the resultant inverted bronze - brass structure is grown the film.



Fig.2. Cross section CuIn and CuIn, Ga, Se, Te thin film deposited with a beam evaporator (LTPS)

## 3. Monolithic Integration

Laser scribing of thin films for photovoltaic applications is the key step to ensuring their serial cells to their monolithic integration. Two legal ways exists:

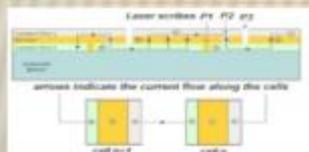


Fig.3. Principle of monolithic series connection of solar cells

By applying alternating deposition and patterning steps, one achieves the well known cell series connected by monolithic interconnected regions.

Patterning is necessary to isolate adjacent series contacts (PT), provide a connection channel between the top and bottom electrodes of adjacent cells (PT), and to isolate adjacent top electrodes (PT).

## 4. Thin films laser scribing

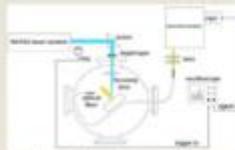


Fig.4. Thin film laser scribing setup and LTPS diagram

The ablation properties of the films were examined as a function of the:

- ✓ Wavelength of laser radiation
- ✓ Pulse energy and
- ✓ Irradiation surface

Also, to achieve the desired channel width ( $\approx 10\mu m$ ), we optimized the focusing lens distance from the target. We managed this on laser, by applying **Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS)** technique.

## 5. Results - Observations

X-ray Diffraction (XRD) showed the semiconductor layers to be single phase with the chalcopyrite structure and a preferred orientation along the (112) plane. The CZTSe thin films show in general a larger amount of amorphous phase than that of CIGSe. Despite that, the strong (112) orientation perpendicular to the substrate plane remained and some additional reflections from (204/228) and (114/132) planes were also detected for all annealing temperatures.

The corresponding evolution of the surface morphology of the CIGSe(Te) thin films upon post-thermal annealing at different annealing temperatures was revealed by means AFM analysis. The surface of the as-deposited CIGSe(Te) thin film is almost smooth, but after annealing the thin films, the surface morphology starts to change; the roughness of the film surface increases drastically along with the apparent grain formation.

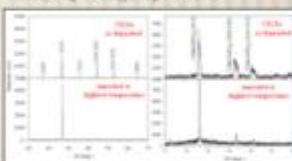


Fig.5. X-ray diffraction patterns of the CIGSe and CZTSe thin films prepared at different annealing temperatures

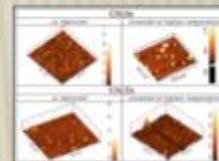


Fig.6. AFM images of the CIGSe and CZTSe thin films

Channel widths were about  $44 \pm 47\mu m$  for  $\sim 1\mu m$  thick CIGSe/CZTSe films, using an Nd:YAG laser system at 107 nm and with an overlap of  $\sim 30\%$ . Morphological and topographical analysis of Laser Affected Zones (LAZ) and also of channel's edges have been performed using Atomic Force Microscopy (AFM).

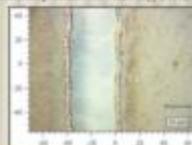


Fig.7. Laser scribing of CIGSe(Te) thin films



Fig.8. AFM image of PT profile of the chalcopyrite absorber

We recorded the laser induced emission of Copper (Cu), Indium (In) and Gallium (Ga) from CIGSe(Te) thin films using LIPS technique, and studied the stability of the series of elements along each sample and from sample to sample.



Fig.9. The stability of the series of In/Cu (a) and In/Ga (b) elements of CIGSe, Se, thin films annealed at different temperatures



## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

### **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

<b>1 ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ .....</b>	<b>1.1</b>
1.1 Ιστορία - Η ανάγκη για φωτοβολταϊκή τεχνολογία .....	1.1
1.2 Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο .....	1.3
1.3 Ημιαγωγοί .....	1.5
1.3.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα στα υλικά .....	1.5
1.3.2 Δομή ενεργειακών ζωνών .....	1.6
1.3.3 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα με βάση τη θεωρία των ζωνών.....	1.7
1.3.4 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε ημιαγωγικά στοιχεία .....	1.8
1.3.5 Κατηγορίες ημιαγωγών .....	1.11
1.3.5.1 Ενδογενείς Ημιαγωγοί.....	1.11
1.3.5.2 Εξωγενείς Ημιαγωγοί .....	1.11
a) Ημιαγωγοί τύπου n.....	1.12
b) Ημιαγωγοί τύπου p .....	1.13
1.3.6 Η επαφή p-n .....	1.14
1.4 Αρχή λειτουργίας ηλιακής κυψέλης.....	1.17
1.5 Το Ισοδύναμο κύκλωμα μιας ηλιακής κυψέλης.....	1.20
<b>2 ΟΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΤΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ.....</b>	<b>2.1</b>
2.1 Φωτοβολταϊκή Διάταξη .....	2.1
2.2 Κατηγορίες Ηλιακών Κυψελών.....	2.3
2.2.1 Εισαγωγή.....	2.3
2.2.2 Κρυσταλλικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία.....	2.6
2.2.2.1 Φ/Β Στοιχεία Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου (Mono - Crystalline Si) .....	2.6
2.2.2.2 Φ/Β Στοιχεία Πολυκρυσταλλικού Πυριτίου (Poly – Crystalline Si).....	2.8
2.2.2.3 Φ/Β Στοιχεία Τανίας Πυριτίου (Ribbon Silicon) .....	2.9
2.2.3 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων .....	2.9
• Ανόργανα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων .....	2.9
2.2.3.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Άμορφου Πυριτίου (a-Si) .....	2.9
2.2.3.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Αρσενικούχου Γαλλίου (GaAs) .....	2.11
2.2.3.3 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Τελουριούχου Καδμίου (CdTe) .....	2.12
2.2.3.4 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Χαλκοπυρίτη (CIS/CIGS) .....	2.13

• Οργανικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία .....	2.15
2.2.4 Φ/Β Στοιχεία Πολλαπλών Στρωμάτων (multijunction/tandem solar cells) ..	2.16
2.2.5 Υβριδικά Φωτοβολταϊκά στοιχεία (Hybrid Solar Cells).....	2.17
<b>2.3 Η δομή φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων.....</b>	<b>2.18</b>
<b>2.4 Η δομή του φωτοβολταϊκού στοιχείου τεχνολογίας CIS-CIGS.....</b>	<b>2.19</b>
<b>3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΗ CIS/CIGS ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ.....</b>	<b>3.1</b>
<b>3.1 Εισαγωγή.....</b>	<b>3.1</b>
<b>3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ .....</b>	<b>3.2</b>
3.2.1 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (P.V.D.: Physical Vapor Deposition).....	3.2
3.2.1.1 Η εξάχνωση σε κενό (Vacuum Evaporation) .....	3.3
3.2.1.2 Εναπόθεση μέσω πλάσματος (Plasma Sputtering).....	3.4
3.2.1.3 Ιοντική επιμετάλλωση (Ion Plating).....	3.5
3.2.1.4 Παλμική εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition, P.L.D.).....	3.5
3.2.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών (C.V.D.: Chemical Vapor Deposition) .....	3.7
<b>3.3 Βασικές Ιδιότητες του Χαλκοπυρίτη .....</b>	<b>3.10</b>
3.3.1 Η Δομή του Χαλκοπυρίτη.....	3.10
3.3.2 Οπτικές Ιδιότητες.....	3.12
<b>3.4 Τεχνικές Εναπόθεσης - Κατασκευή Κυψέλης CIS-CIGS.....</b>	<b>3.13</b>
3.4.1 Το υπόστρωμα .....	3.13
3.4.2 Η οπίσθια επαφή - Το στρώμα Mo .....	3.14
3.4.3 Τεχνικές εναπόθεσης του απορροφητή CIS-CIGS.....	3.14
3.4.3.1 Co - Evaporation.....	3.14
3.4.3.2 Selenization - Sulfurization.....	3.17
3.4.3.3 C.V.D. Μεταλλοοργανικών Ατμών (M.O. C.V.D.).....	3.19
3.4.3.4 E-beam Evaporation .....	3.20
3.4.4 Ενδιάμεσα στρώματα (buffer layers) CdS .....	3.22
3.4.5 Η εμπρόσθια επαφή - Το στρώμα (TCO) ZnO .....	3.22
<b>3.5 Εγχάραξη Λεπτών Υμενίων.....</b>	<b>3.23</b>
3.5.1 Εισαγωγή.....	3.23
3.5.2 Η διασύνδεση των ηλιακών κυψελών μέσω της εγχάραξης των λεπτών υμενίων Φ/Β στοιχείου χαλκοπυρίτη, CIGS .....	3.24
3.5.3 Διαφορετικοί τρόποι εγχάραξης λεπτών υμενίων.....	3.25

<b>4</b>	<b>ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ</b>	<b>4.1</b>
<b>4.1</b>	<b>Η ΜΕΘΟΔΟΣ X.R.D. (X - RAY DIFFRACTION).</b>	<b>4.1</b>
4.1.1	Εισαγωγή	4.1
4.1.2	Περίθλαση ακτίνων-X - Νόμος σκέδασης ή συνθήκη του Bragg	4.1
4.1.3	Πειραματική διάταξη X.R.D.	4.3
<b>4.2</b>	<b>Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης, AFM.</b>	<b>4.5</b>
4.2.1	Εισαγωγή	4.5
4.2.2	Βασικές Αρχές Λειτουργίας AFM	4.5
4.2.3	Τρόποι λειτουργίας απεικόνισης του AFM	4.7
4.2.3.1	Περιοχή ημιστατικής επαφής (contact mode)	4.8
4.2.3.2	Περιοχή ταλαντούμενης επαφής (Non - contact mode)	4.8
4.2.3.3	Περιοχή διακοπτόμενης επαφής (tapping mode)	4.8
4.2.4	Διόρθωση της εικόνας του AFM	4.9
4.2.5	Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα AFM	4.9
<b>4.3</b>	<b>Φασματοφωτόμετρο (Spectrophotometer)</b>	<b>4.10</b>
<b>4.4</b>	<b>Μεθοδος του Tauc Plot</b>	<b>4.11</b>
<b>4.5</b>	<b>Μέθοδος υπολογισμού θερμοκρασίας πλάσματος</b>	<b>4.13</b>
4.5.1	Τι είναι το πλάσμα?	4.13
4.5.2	Παραγωγή πλάσματος από ακτινοβολία Laser	4.13
4.5.3	Τρόποι αποδιέγερσης των σωματιδίων	4.14
4.5.3.1	Φθορισμός	4.14
4.5.3.2	Φωσφορισμός	4.14
4.5.4	Υπολογισμός θερμοκρασίας πλάσματος	4.15
<b>5</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ</b>	<b>5.1</b>
<b>5.1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>5.1</b>
<b>5.2</b>	<b>Περιγραφή της διάταξης Scribing</b>	<b>5.1</b>
5.2.1	Υποσύστημα [1]	5.2
5.2.1.1	To Nd : YAG laser	5.2
5.2.1.2	Οπτικά εξαρτήματα	5.3
5.2.2	Υποσύστημα [2]	5.7
5.2.2.1	Φασματόμετρο ή Μονοχρωμάτορας	5.7
5.2.2.2	Ευθυγράμμιση Μονοχρωμάτορα	5.10
5.2.2.3	Φωτοπολλαπλασιαστής	5.12
5.2.2.4	Η οπτική ίνα	5.13

---

5.2.3	Διαδικασία εγχάραξης των λεπτών υμενίων $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ .....	5.15
<b>5.3</b>	<b>Περιγραφή της διάταξης στοιχειακής ανάλυσης με τη μέθοδο LIPS.....</b>	<b>5.16</b>
5.3.1	Τρόποι λήψης και επεξεργασίας των φασμάτων .....	5.21
5.3.2	Επεξεργασία των φασμάτων .....	5.23
<b>6</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....</b>	<b>6.1</b>
6.1	Πειραματικά αποτελέσματα δομής και μορφολογίας των λεπτών υμενίων ...	6.1
6.2	Πειραματικά αποτελέσματα οπτικών μετρήσεων – Υπολογισμός ενεργειακού διακένου λεπτών υμενίων με τη μέθοδο του Tauc Plot .....	6.10
6.3	Πειραματικά αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης χαλκοπυρίτη, $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , με τη μέθοδο του LIPS .....	6.15
6.4	Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης θερμοκρασίας εκπεμπόμενου πλάσματος με τη μέθοδο του LIPS .....	6.24
6.5	Πειραματικά αποτελέσματα εγχάραξης λεπτών υμενίων $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , Scribing P2.....	6.29
<b>7</b>	<b>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ.....</b>	<b>7.1</b>
<b>8</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>8.1</b>



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το “ενεργειακό ζήτημα” αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της εποχής μας. Οι λόγοι που το καθιστούν τόσο σημαντικό είναι ο περιορισμός των διαθέσιμων ποσοτήτων των ορυκτών ενεργειακών κοιτασμάτων (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού της γης, η συνεχόμενη αύξηση της τιμής του πετρελαίου, το υψηλό ενεργειακό κόστος και τα φαινόμενα που οδηγούν στην κλιματική αλλαγή του πλανήτη μας.

Η εντατική χρήση ορυκτών καυσίμων τα τελευταία χρόνια, ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για τα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης μας και τα οποία έχουν άμεσο αντίκτυπο στις κλιματικές συνθήκες και στις συνθήκες ζωής πάνω στον πλανήτη. Οι συμβατικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας απελευθερώνουν παγκοσμίως δισεκατομμύρια τόνους καυσαερίων το χρόνο, το οποίο αποτελεί από τα βασικά αίτια του φαινομένου του θερμοκηπίου και της υπερθέρμανσης του πλανήτη με ότι αυτό συνεπάγεται.

Ο πληθυσμός της γης αυξάνεται συνεχώς, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και οι ενεργειακές ανάγκες. Για τους λόγους αυτούς είναι επιτακτική η “στροφή” σε άλλες πηγές ενέργειας. Τη λύση σε αυτό το πρόβλημα φαίνεται να δίνει η χρήση των *ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε.)*. Η εκμετάλλευση του ήλιου, του ανέμου, του νερού, της γεωθερμίας και της βιομάζας, που αποτελούν ήπιες πηγές ενέργειας φιλικές προς το περιβάλλον, πρέπει να γίνουν οικονομικά εκμεταλλεύσιμες, σε μία προσπάθεια για πιο φθηνή ενέργεια και αποφυγή περαιτέρω καταστροφής του περιβάλλοντος.

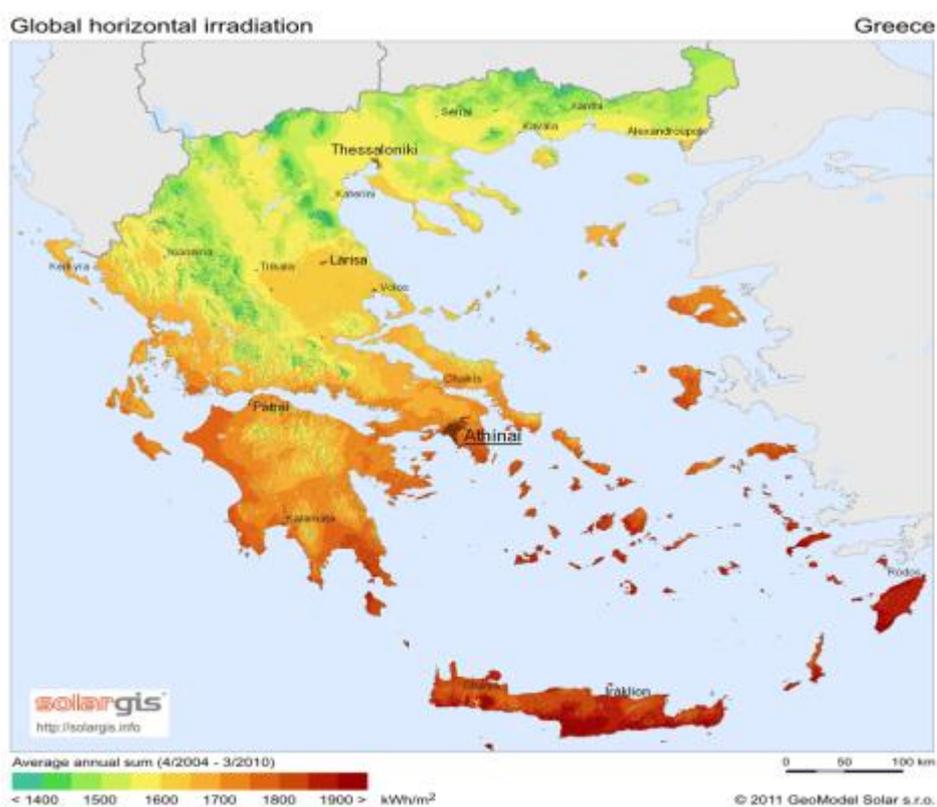
Από τις διάφορες εναλλακτικές μορφές ενέργειας όπως η αιολική, η υδροηλεκτρική, η ηλιακή, η αποδεδειγμένη από βιομάζα και η γεωθερμική, αυτή που φαίνεται να είναι η πιο αποδοτική και αναπτυσσόμενη τα τελευταία χρόνια είναι αυτή που βασίζεται στην μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική μέσω των φωτοβολταϊκών διατάξεων (Φ/Β).

Τα φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα. Έχουν μηδενική ρύπανση, πολύ χαμηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας, αθόρυβη λειτουργία και μεγάλη διάρκεια ζωής. Ακόμα, έχουν χαμηλό μεταφορικό κόστος και είναι εύκολο να προσαρμόζονται σε προσόψεις και οροφές κτιρίων.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας δεν είχαν μεγάλη απήχηση μέχρι σήμερα λόγω του υψηλού κόστους απόκτησής τους και της χαμηλής τους απόδοσης. Η αύξηση της απόδοσης αναμένεται να επιτευχθεί με χρήση νέων τεχνολογικών υλικών που θα αντικαταστήσουν τη συμβατική τεχνολογία του πυριτίου.

Η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στη μελέτη φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων. Οι φωτοβολταϊκές τεχνολογίες λεπτών υμενίων έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλή κατανάλωση ενεργού μέσου, χαμηλό κόστος παραγωγής, λιγότερα στάδια επεξεργασίας του υλικού και μεγαλύτερο βαθμό αυτοματοποίησης συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνολογίες του πυριτίου. Η χρήση λεπτών υμενίων στα φωτοβολταϊκά συστήματα αναμένεται να μειώσει σημαντικά το κόστος κατασκευής τους, ενώ παράλληλα έχουν σημειωθεί αποδόσεις συγκρίσιμες με αυτές της τεχνολογίας πυριτίου.

Στην Ελλάδα, λόγω της γεωγραφικής θέσης που κατέχει η χώρα μας και τις μεγάλες περιόδους ηλιοφάνειας, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (1)* που ακολουθεί, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στην ανάπτυξη και την τοποθέτηση φωτοβολταϊκών συστημάτων με στόχο την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον ήλιο.



*Εικόνα (1): Η ηλιακή ακτινοβολία κατά τόπους στην Ελλάδα.*

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η δομική και οπτική μελέτη του λεπτού υμενίου χαλκοπυρίτη, που αποτελεί τον απορροφητή της ηλιακής κυψέλης καθώς και η εγχάραξη του για την δημιουργία καναλιών πλάτους λιγότερο από 50  $\mu\text{m}$ .

Στο πρώτο κεφάλαιο αναλύεται ο τρόπος λειτουργίας των φωτοβολταϊκών. Στην αρχή, γίνεται μία ιστορική αναδρομή στην ανακάλυψη του φωτοβολταϊκού φαινομένου και εξέλιξη των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Στην συνέχεια, αναλύεται λεπτομερώς ο τρόπος λειτουργίας τους και το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύεται η φωτοβολταϊκή διάταξη. Ακόμα παρουσιάζονται αναλυτικά οι διαθέσιμες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών συστημάτων και το θεωρητικό υπόβαθρο για την απόδοση αυτών. Παρουσιάζονται φωτοβολταϊκά πλαίσια που αναμένονται να εξελιχθούν στο μέλλον καθώς και η δομή των Φ/Β στοιχείων λεπτών υμενίων και συγκεκριμένα η δομή του Φ/Β στοιχείου που χρησιμοποιεί ως απορροφητή λεπτό υμένιο χαλκοπυρίτη.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υποστρώματα. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στις μεθόδους εναπόθεσης του υμενίου χαλκοπυρίτη καθώς και των διαφόρων στρωμάτων από τα οποία αποτελείται μία ηλιακή κυψέλη χαλκοπυρίτη. Επίσης, αναφέρονται η δομή του χαλκοπυρίτη και οι οπτικές του ιδιότητες. Τέλος, παρουσιάζεται η διασύνδεση των ηλιακών κυψελών μέσω της εγχάραξης των λεπτών υμενίων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας για τον δομικό και οπτικό χαρακτηρισμό των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη. Αναλύονται οι μέθοδοι X.R.D. και A.F.M. που χρησιμοποιήθηκαν για τον δομικό χαρακτηρισμό των υμενίων. Ακόμα, παρουσιάζονται το φασματόμετρο και η μέθοδος του Tauc Plot με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οπτικές μετρήσεις. Εξηγείται η έννοια του πλάσματος και παρουσιάζεται η μέθοδος του Boltzmann Plot με την οποία υπολογίσαμε τη θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύεται ο εργαστηριακός εξοπλισμός με τον οποίο πραγματοποιήθηκε η μικρο – επεξεργασία των λεπτών υμενίων και ο οποίος αποτελείται από ένα παλμικό Nd:YAG laser (μήκους κύματος ακτινοβολίας 355 nm, συχνότητας 10 Hz), διάφορα οπτικά εξαρτήματα (φακοί εστίασης, διαφράγματα) και μία

---

κινητή βάση πάνω στην οποία τοποθετούνταν το υμένιο. Ακόμα, περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την στοιχειακή ανάλυση αυτών.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δομικών μετρήσεων X.R.D., των οπτικών μετρήσεων με τη μέθοδο του Tauc Plot, τα αποτελέσματα της μέτρησης της θερμοκρασίας του εκπεμπόμενου πλάσματος με τη μέθοδο του Boltzmann Plot, τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των υμενίων χαλκοπυρίτη και τα αποτελέσματα της εγχάραξης των λεπτών υμενίων με χρήση Nd:YAG laser (scribing P2).

Τέλος, γίνονται προτάσεις για περαιτέρω έρευνα και εξέλιξη της εργασίας.

# 1

## ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

### 1.1 Ιστορία - Η ανάγκη για φωτοβολταϊκή τεχνολογία

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839, από τον 19χρονο Γάλλο φυσικό Alexander–Edmond Becquerel. Καθώς πειραματιζόταν με το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης και συγκεκριμένα με ηλεκτρολυτικό στοιχείο αποτελούμενο από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια σε αγώγιμο υγρό, παρατήρησε ότι η ροή αυξανόταν με την έκθεση στον ήλιο. [1] Το 1873, ο Willoughby Smith ανακάλυψε τη φωτοαγωγιμότητα του σεληνίου και λίγα χρόνια αργότερα, το 1876, ο William Grills Adams με τον μαθητή του Richard Evans Day, ανακάλυψαν ότι το σελήνιο παράγει ηλεκτρισμό όταν εκτίθεται στο φως. Χρησιμοποιώντας ένα κρύσταλλο σεληνίου (Se) έκαναν επίδειξη του φαινομένου αυτού, με πολύ χαμηλή απόδοση της τάξεως του 1%. [2]

Μεγάλη εξέλιξη στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία σημειώθηκε τον 20<sup>ο</sup> αιώνα. Σε αυτήν συνέβαλε ο Albert Einstein, ο οποίος, το 1904, δημοσίευσε την εργασία με την οποία έδωσε την εξήγηση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου και έγινε πιο κατανοητή η φύση του φωτός. Γι αυτήν του την προσπάθεια, τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1921. Το 1918, ο Πολωνός φυσικός Jan Czochralski ανέπτυξε μια νέα μέθοδο παραγωγής του μονοκρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο αργότερα χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή αντίστοιχων ηλιακών κυψελών.[2] Το 1949, οι Αμερικάνοι Shockley, Bardeen και Brattain ανακάλυψαν το τρανζίστορ, διευκρινίζοντας την φυσική των p και n ενώσεων των ημιαγώγιμων υλικών. Την πρώτη φωτοβολταϊκή κυψέλη πυριτίου κατασκεύασε το 1954 η εταιρία Bell Telephone Laboratories, με απόδοση 4%. Αργότερα η απόδοση ανέβηκε στο 11%. [4]

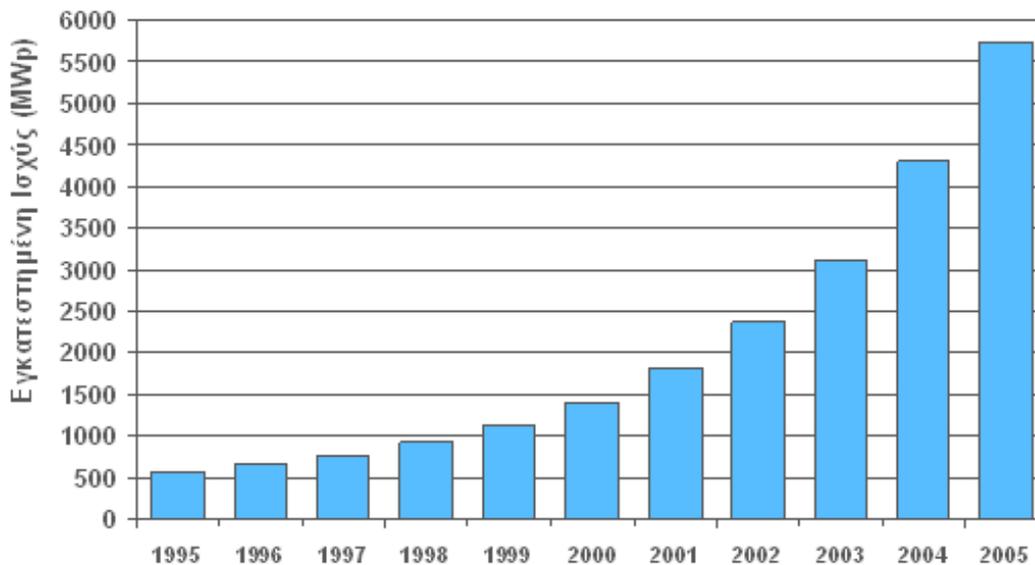
Το 1958, κατασκευάστηκε φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 9%. Την ίδια χρονιά η ανάγκη για εξερεύνηση του διαστήματος έδωσε νέες προοπτικές για χρήση φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Στις 17 Μαρτίου εκτοξεύθηκε το Vanguard I, ο πρώτος δορυφόρος τροφοδοτούμενος από φωτοβολταϊκά, ο οποίος δούλεψε για οχτώ

συνεχόμενα έτη. Το ίδιο έτος εκτοξεύθηκαν από τους Αμερικάνους δύο ακόμη δορυφόροι, ο Explorer III και ο Vanguard II και ο Sputnik III από τους Ρώσους. [1]

Η χρήση επίγειων φωτοβολταϊκών στοιχείων ξεκίνησε το 1972, όταν Γάλλοι επιστήμονες τοποθέτησαν σε χωριό του Νίγηρα φωτοβολταϊκό σύστημα Θειούχου Καδμίου (CdS) για την τροφοδοσία εκπαιδευτικής τηλεόρασης ενός σχολείου. Η πρώτη ενεργειακή κρίση τη διετία 1973-74, ώθησε το Υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α. στην ίδρυση του Ομοσπονδιακού Προγράμματος για την εκμετάλλευση του φωτοβολταϊκού φαινομένου, στα πλαίσια του οποίου εγκαταστάθηκαν 3.100 συστήματα πολλά εκ των οποίων λειτουργούν ακόμα και σήμερα. Το 1976, ο David Carison και ο Christopher Wronski των RCA Laboratories κατασκεύασαν τις πρώτες φωτοβολταϊκές κυψέλες άμορφου πυριτίου, οι οποίες επέτρεψαν την ανάπτυξη των τεχνολογιών λεπτής μεμβράνης. [4]

Το μειωμένο ενδιαφέρον των Αμερικάνων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον ήλιο μέχρι το 1990, είχε ως αποτέλεσμα πολλές από τις εταιρίες των Η.Π.Α. να εξαγοραστούν από εταιρίες με Γερμανικά και Ιαπωνικά συμφέροντα. Όμως, ο πόλεμος του Κόλπου, το 1990, πυροδότησε εκ νέου το ενδιαφέρον των Η.Π.Α. για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. [4]

Από τα μέσα της δεκαετίας του 90 και μετά άρχισε η μεγάλη ανάπτυξη στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Το 1999, η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ σε φωτοβολταϊκά έφτασε τα 1000 MW, ενώ μόλις τρία χρόνια μετά, το 2002, ξεπέρασε τα 2000 MW. Στις μέρες μας, μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι η συμπληρωματική παραγωγή ενέργειας. Στην Βόρεια Αμερική πολλές εταιρίες παραγωγής ενέργειας (ανάλογες της ΔΕΗ) υποστηρίζουν τα φορτία του κλιματισμού τους θερινούς μήνες με φωτοβολταϊκά συστήματα. Στο άμεσο μέλλον, στόχος είναι το 20% της συνολικής παραγωγής ενέργειας να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. [1] Στην *Εικόνα (1.1)* που ακολουθεί παρουσιάζεται η συνολική εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκών από το 1995 έως και το 2005.



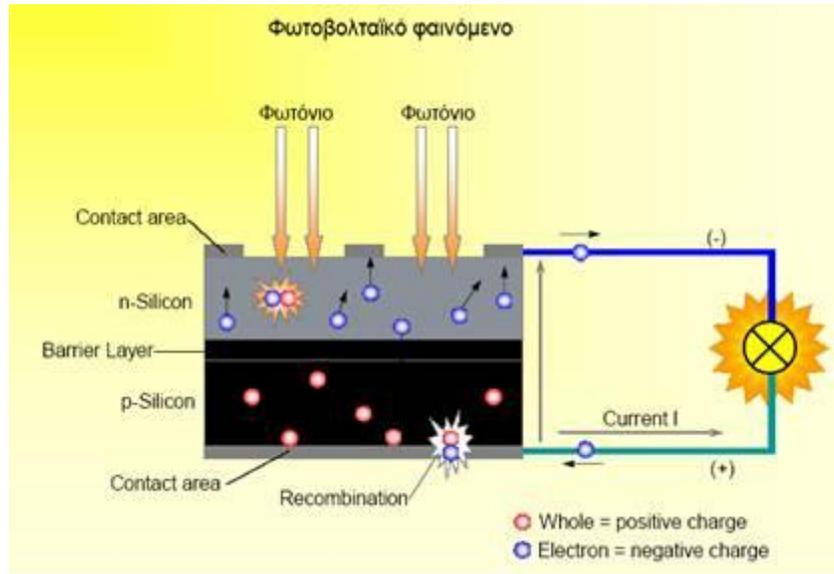
*Εικόνα (1.1): Εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκών παγκοσμίως από το 1995 έως το 2005. [14]*

## 1.2 Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Το *φωτοβολταϊκό φαινόμενο (Φ/Β)* αφορά τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Πρόκειται για την απορρόφηση της ενέργειας του φωτός από τα ηλεκτρόνια των ατόμων του φωτοβολταϊκού στοιχείου και την απόδραση των ηλεκτρονίων αυτών από τις κανονικές τους θέσεις με αποτέλεσμα την δημιουργία φωτορεύματος. Το ηλεκτρικό πεδίο που προϋπάρχει στο Φ/Β στοιχείο οδηγεί το ρεύμα στο φορτίο. [5]

Μία απλή αναπαράσταση της ηλιακής κυψέλης φαίνεται στην *Εικόνα (1.2)*. Η ηλιακή ακτινοβολία, προσπίπτει στην εμπρόσθια όψη της κυψέλης. Στην επιφάνεια αυτή είναι τοποθετημένο μεταλλικό πλέγμα το οποίο αποτελεί το ένα από τα δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια της κυψέλης. Παράλληλα το πλέγμα επιτρέπει στην ηλιακή ακτινοβολία να προσπέσει στον ημιαγωγό, μεταξύ των γραμμών του πλέγματος, να απορροφηθεί και να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Μεταξύ των γραμμών του πλέγματος τοποθετείται μια αντιανακλαστική επίστρωση η οποία αυξάνει την ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει και απορροφάται από τον ημιαγωγό. Έπειτα, βρίσκεται η *ετεροεπαφή p-n*, η οποία δημιουργείται με την επαφή ενός ημιαγωγού *n-τύπου* και ενός *p-τύπου*. Τέλος στην πίσω πλευρά της κυψέλης βρίσκεται το δεύτερο μεταλλικό

ηλεκτρόδιο. Επομένως, μια ηλιακή κυψέλη είναι μια ημιαγώγιμη δίοδος, η οποία για να λειτουργήσει χρειάζεται να απορροφήσει ηλιακή ενέργεια.



*Εικόνα (1.2): Το Φωτοβολταϊκό φαινόμενο. [2]*

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

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

Όπου:

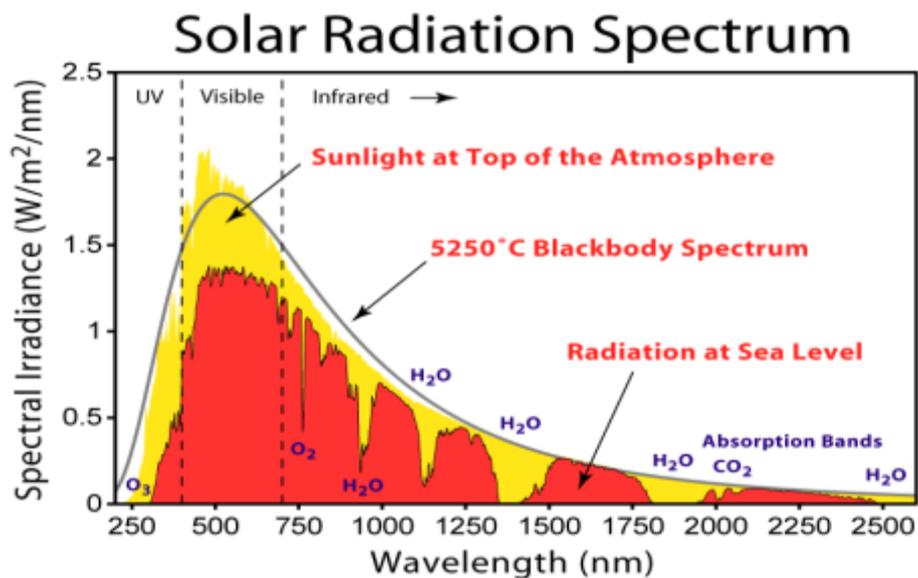
$h$ : η σταθερά του Planck ( $h = 6,63 * 10^{-34} \text{J*s}$ )

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

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



Στην *Εικόνα (1.3)* που ακολουθεί, παρουσιάζεται το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, όπου φαίνεται η ποσότητα των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνεια της θάλασσας, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος τους. [17]



*Εικόνα (1.3): Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. [3]*

## 1.3 Ημιαγωγοί

### 1.3.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα στα υλικά

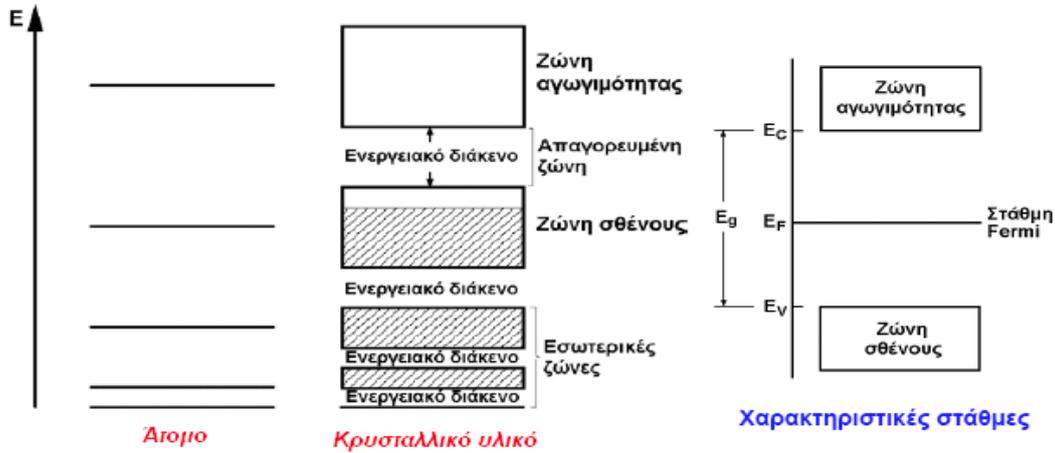
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός στερεού υλικού είναι η ευκολία με την οποία άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Τα υλικά με βάση τον τρόπο μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την θερμοκρασία διακρίνονται σε, αγωγούς (conductors), μονωτές (insulators), υπεραγωγούς (superconductors) και σε ημιαγωγούς (semiconductors).

Οι ημιαγωγοί (semiconductors) είναι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν σε αγωγούς και μονωτές και η οποία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Για την κατανόηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών και της λειτουργίας των ηλιακών κυψελών, είναι απαραίτητη η κατανόηση βασικών εννοιών της φυσικής στερεάς κατάστασης των ημιαγωγών και ειδικότερα, ορισμένες βασικές έννοιες πάνω στη θεωρία των ζωνών. [6]

### 1.3.2 Δομή ενεργειακών ζωνών

Στην *Εικόνα(1.4)* απεικονίζονται διαγραμματικά οι ενεργειακές ζώνες και οι ενεργειακές στάθμες ενός κρυσταλλικού υλικού.



*Εικόνα (1.4): Ενεργειακές ζώνες και ενεργειακές στάθμες ενός κρυσταλλικού υλικού.[6]*

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

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

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

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

Η περιοχή που παρεμβάλλεται μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Το εύρος της απαγορευμένης ζώνης ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) και καθορίζει την ηλεκτρονική συμπεριφορά των υλικών.

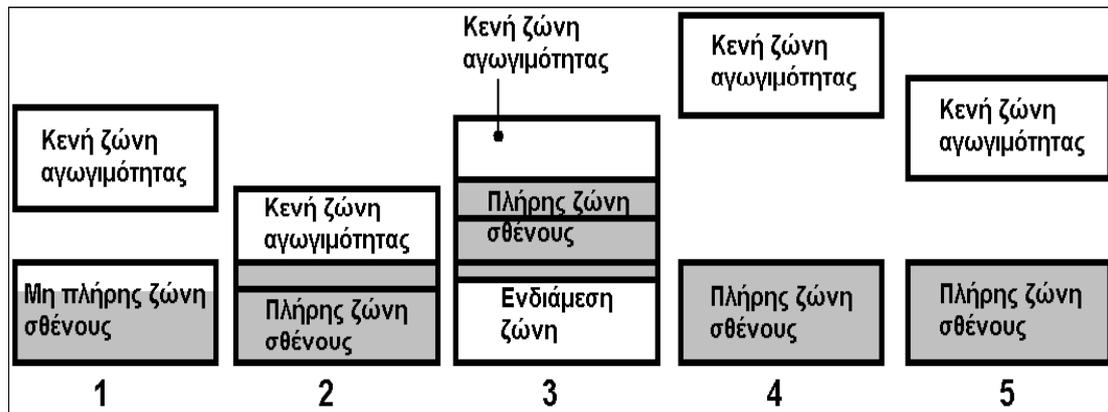
Διακρίνουμε επίσης τα ακόλουθα χαρακτηριστικά ενεργειακά μεγέθη:

1.  $E_C$ : Κατώτερη τιμή ενέργειας στην ζώνη αγωγιμότητας.
2.  $E_V$ : Ανώτερη τιμή ενέργειας στην ζώνη σθένους.

3.  $E_F$ : Ενέργεια Fermi (αντιστοιχεί στη μέση τιμή περίπου των δύο παραπάνω ενεργειών)
4.  $E_g = (E_c - E_v)/2$  : Εύρος απαγορευμένης ζώνης. [6]

### 1.3.3 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα με βάση τη θεωρία των ζωνών

Η σχετική διάταξη των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τα διάφορα είδη υλικών έχει όπως φαίνεται στην *Εικόνα (1.5)*:



*Εικόνα (1.5):* Εξήγηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υλικών με χρήση των ενεργειακών ζωνών 1, 2, 3: Αγωγοί, 4: Μονωτής, 5: Ημιαγωγός. [6]

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

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

Στους αγωγούς οι φορείς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία προκύπτουν από τη σχετική θέση των ανώτερων ζωνών, όπως περιγράφεται στις περιπτώσεις 1, 2 και 3 της *Εικόνας (1.5)*.

Στους μονωτές αντιστοιχεί η ηλεκτρονική διάταξη 4 στην *Εικόνα (1.5)*. Δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας, η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη και υφίσταται μεγάλο εύρος ενεργειακού χάσματος μεταξύ αυτών (της τάξης των 10eV), άρα είναι δύσκολο με θερμική διέγερση ή με μέτρια ηλεκτρικά πεδία να μεταφερθούν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται ως κακοί αγωγοί.

Στους ημιαγωγούς, η ηλεκτρονική διάταξη (περίπτωση 5 στην *Εικόνα (1.5)*) είναι παρόμοια με εκείνη των μονωτών. Η διαφορά εδώ είναι ότι το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μικρότερο της τάξης των 0,5-2 eV. Έτσι, ενώ σε θερμοκρασία  $T=0$  K οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες αρκετά ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινηθούν στην ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό συμπεριφέρεται ως αγωγίμο. [6]

### 1.3.4 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε ημιαγωγικά στοιχεία

Στην παρούσα ενότητα εξηγείται ο μηχανισμός αγωγής ηλεκτρικού ρεύματος στους ημιαγωγούς. Οι *ημιαγωγοί* είναι υλικά που αποτελούνται από στοιχεία της τέταρτης (IV) ομάδας του περιοδικού πίνακα στοιχείων (*εικ. (1.6)*) και που έχουν ηλεκτρικές ιδιότητες που βρίσκονται κάπου ανάμεσα σε αυτές των αγωγών και των μονωτών. Σαν παράδειγμα θεωρούμε την αγωγιμότητα τριών κοινών υλικών. Ο χαλκός είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος παρουσιάζοντας αγωγιμότητα της τάξης των  $0.59 \cdot 10^6$  S/cm. Το γυαλί είναι μονωτής με αγωγιμότητα μεταξύ  $10^{-16}$  και  $10^{-13}$  S/cm. Το πυρίτιο, που είναι ημιαγωγός, έχει αγωγιμότητα μεταξύ  $10^{-8}$  και  $10^{-1}$  S/cm.

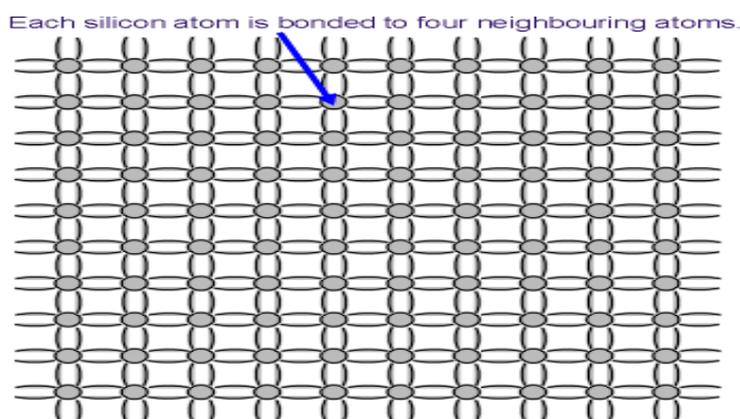
		III A	IV A	V A	VIA	
	5	B Boro	6 C Carbonio	7 N Azoto	8 O Ossigeno	
	13	Al Aluminio	14 Si Silicio	15 P Fosforo	16 S Zolfo	
II B	30	Zn Zinco	31 Ga Gallio	32 Ge Germanio	33 As Arsenico	34 Se Selenio
	48	Cd Cadmio	49 In Indio	50 Sn Stagno	51 Sb Antimonio	52 Te Tellurio
	80	Hg Mercurio	81 Tl Titanio	82 Pb Piombo	83 Bi Bismuto	84 Po Polonio

<span style="display:inline-block; width:10px; height:10px; background-color:blue; border:1px solid black;"></span> Conduttori	$\rho < 10^{-5} \Omega m$	(rame: $3 \cdot 10^{-8} \Omega m$ )
<span style="display:inline-block; width:10px; height:10px; background-color:orange; border:1px solid black;"></span> Semiconduttori	$10^{-5} < \rho < 10^3 \Omega m$	(silicio: $2300 \Omega m$ )
<span style="display:inline-block; width:10px; height:10px; background-color:yellow; border:1px solid black;"></span> Isolanti	$\rho > 10^3 \Omega m$	(diamante: $10^{14} \Omega m$ )

*Εικόνα (1.6): Περιοδικός πίνακας των στοιχείων. [7]*

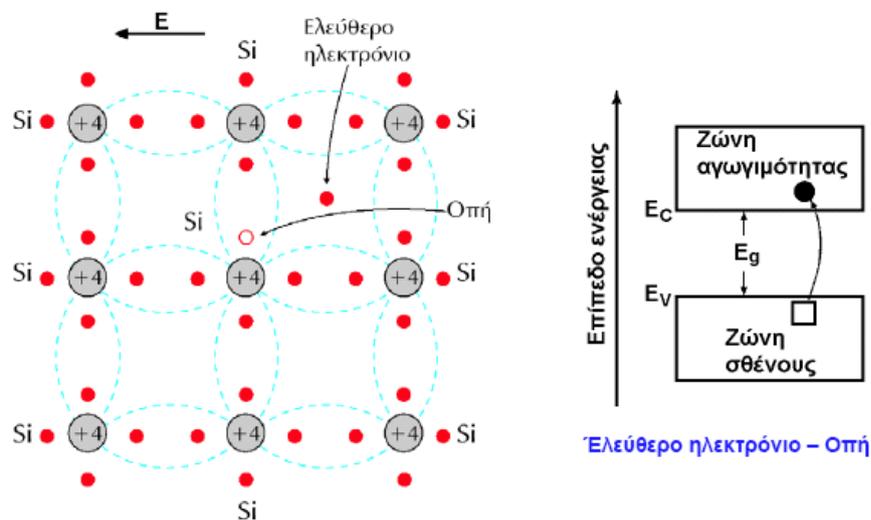
Ένα αγωγίμο υλικό χαρακτηρίζεται από τον μεγάλο αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα οποία έχουν ένα πολύ αδύνατο δεσμό με τη βασική δομή του υλικού. Κατά συνέπεια ένα ηλεκτρικό πεδίο μεταδίδει εύκολα την ενέργεια στα ελεύθερα ηλεκτρόνια ενός αγωγού προκαλώντας τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Όμως, σε ένα ημιαγωγό πρέπει να ληφθεί υπόψη η δομή του στερεού πλέγματος που απαρτίζεται από ομοιοπολικούς δεσμούς. Η *Εικόνα (1.7)* παρουσιάζει την δομή ενός από τους πιο κοινούς ημιαγωγούς, του πυριτίου (Si, silicon). Σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες η θερμική ενέργεια αναγκάζει τα άτομα του πλέγματος σε ισχυρές ταλαντώσεις γύρω από τη θέση τους στο πλέγμα, σπάζοντας με τον τρόπο αυτό κάποιους από τους ομοιοπολικούς δεσμούς του πλέγματος και συνεπώς ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Αυτά τα ελεύθερα ηλεκτρόνια επιτρέπουν τη ροή του ρεύματος σε ένα ημιαγωγό. Ένας σημαντικός παράγοντας για την αγωγή αυτού του τύπου, είναι ο αριθμός φορέων (ηλεκτρικού φορτίου) που εξαρτάται από το ποσό της θερμικής ενέργειας στη δομή του πλέγματος του ημιαγωγού. Συνεπώς, πολλές ιδιότητες των ημιαγωγών είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί και σε αύξηση της αγωγιμότητας σε έναν ημιαγωγό.



**Εικόνα (1.7):** Δομή του πλέγματος πυριτίου με 4 ηλεκτρόνια σθένους. [8]

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια όμως δεν είναι ο μόνος μηχανισμός αγωγής σε έναν ημιαγωγό. Κάθε φορά που ένα ηλεκτρόνιο εγκαταλείπει τη δομή του πλέγματος, δημιουργεί ένα θετικό φορτίο μέσα σε αυτό. Η *Εικόνα (1.8)* απεικονίζει την κατάσταση στην οποία ένας ομοιοπολικός δεσμός λείπει λόγω της έλλειψης ενός ηλεκτρονίου από τη δομή του πλέγματος. Το κενό που προκαλείται από την έλλειψη ενός ηλεκτρονίου από κάποια θέση στο πλέγμα καλείται «οπή» (*hole*). Κάθε φορά που εμφανίζεται μία οπή έχουμε, φαινομενικά, ένα θετικό φορτίο. Αυτά τα θετικά φορτία συμβάλλουν στην διαδικασία αγωγής, υπό την έννοια ότι αν ένα ηλεκτρόνιο σθένους μετατοπίζεται στην

θέση μιας γειτονικής οπής, εξουδετερώνοντας με αυτόν τον τρόπο αυτό το θετικό φορτίο της, δημιουργεί αντίστοιχα μια νέα οπή σε διαφορετική θέση. Συνεπώς, αυτό ισοδυναμεί με την κίνηση ενός θετικού φορτίου.



**Εικόνα (1.8):** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταπήδησης ηλεκτρονίου και σχηματισμού οπής σε ημιαγωγό Si. [6]

Είναι σημαντικό ότι η ευκινησία, δηλαδή η ευκολία με την οποία οι φορείς των φορτίων κινούνται εντός της πλεγματικής δομής, διαφέρει κατά πολύ για τους δύο τύπους φορέων, τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν πολύ πιο εύκολα στην πλεγματική δομή από ότι οι οπές. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι το ελεύθερο ηλεκτρόνιο έχει είδη σπάσει τον ομοιοπολικό δεσμό, ενώ για την διάδοση μιας οπής ένα ηλεκτρόνιο πρέπει να υπερνικήσει τον ομοιοπολικό δεσμό κάθε φορά που η οπή κινείται σε μια νέα θέση.

Σύμφωνα με την λειτουργία των ημιαγωγών, μπορούμε να φανταστούμε ότι σε έναν ημιαγωγό έχουμε δύο τύπους φορέων φορτίου, τις οπές και τα ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις όταν εφαρμόζεται εξωτερικά ένα ηλεκτρικό πεδίο στον ημιαγωγό, προκαλώντας μια ροή ρεύματος στην κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου.

Ένα φαινόμενο, που ονομάζεται **επανασύνδεση (recombination)**, ελαττώνει τον αριθμό φορέων φορτίου σε έναν ημιαγωγό. Ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που κινείται κοντά στην περιοχή μιας οπής θα επανασυνδεθεί με την οπή, για να σχηματίσει έναν ομοιοπολικό δεσμό. Κάθε φορά που αυτό το φαινόμενο πραγματοποιείται, δύο φορείς φορτίων χάνονται. Όμως παρά των μηχανισμό της επανασύνδεσης, η εξισορρόπηση των

φορέων φορτίου επιτρέπει την ύπαρξη ελεύθερων ηλεκτρονίων σε μια δεδομένη θερμοκρασία. Επομένως, αυτά τα ηλεκτρόνια είναι πάντα διαθέσιμα για την ροή του ρεύματος. Ο αριθμός των διαθέσιμων ελεύθερων ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγό ονομάζεται *ενδογενής συγκέντρωση (intrinsic concentration)  $n_i$* . Το πυρίτιο, για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου διαθέτει:  $n_i = 1.5 \cdot 10^{16}$  ηλεκτρόνια/ $m^3$ . Επίσης, μπορεί να υπάρχει και ισοδύναμος αριθμός οπών. [9]

### 1.3.5 Κατηγορίες ημιαγωγών

#### 1.3.5.1 Ενδογενείς Ημιαγωγοί

Οι *ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors)* είναι εκείνοι στους οποίους η ηλεκτρική συμπεριφορά βασίζεται στην ενυπάρχουσα ηλεκτρονιακή δομή των καθαρών υλικών. Χαρακτηρίζονται από τη δομή ηλεκτρονιακών ζωνών της περίπτωσης 5 της *Εικόνας (1.5)*. Το ενεργειακό τους διάκενο είναι μικρότερο από 2 eV, για παράδειγμα στο καθαρό Ge είναι 0.66 eV και στο καθαρό Si 1.12 eV.

Ενδογενή ημιαγώγιμα υλικά είναι:

- Τα δύο φυσικά ημιαγώγιμα στοιχεία, Si (πυρίτιο) και Ge (γερμάνιο), της ομάδας IVA του περιοδικού πίνακα (*εικ. (1.6)*), τα οποία έχουν σθένος 4 και τα άτομά τους συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται στην *Εικόνα (1.7)*.
- Ενώσεις μεταξύ των ομάδων IIIA και VA, γνωστές και ως ενώσεις III-V, για παράδειγμα αρσενιούχο γάλλιο (GaAs), αντιμονιούχο ίνδιο (InSb).
- Ενώσεις μεταξύ των στοιχείων των ομάδων IIB και III-V, όπως για παράδειγμα ο τελλουριούχος ψευδάργυρος (ZnTe) και το θειούχο κάδμιο (CdS). [6]

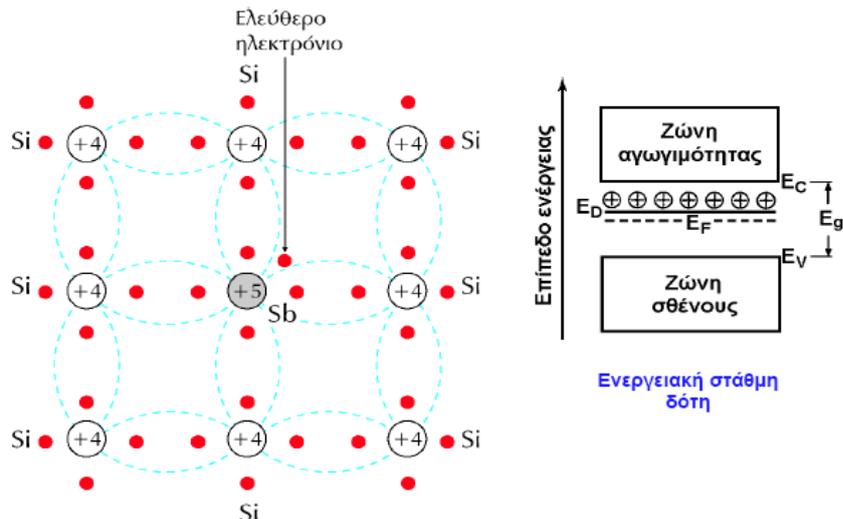
#### 1.3.5.2 Εξωγενείς Ημιαγωγοί

Στην τεχνολογία των ημιαγωγών σπάνια χρησιμοποιούμε καθαρούς ενδογενείς ημιαγωγούς. Για να ελεγχθεί ο αριθμός φορέων φορτίου σε έναν ημιαγωγό, συνήθως χρησιμοποιείται η διαδικασία της *νόθευσης (doping)* του καθαρού ημιαγωγού με κάποιο άλλο στοιχείο.

Η νόθευση επιτυγχάνεται με την προσθήκη των ξένων στοιχείων στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού. Το ποσό των ξένων στοιχείων ελέγχεται, και μπορεί να είναι δυο τύπων. Εάν το υλικό νόθευσης είναι στοιχείο από την πέμπτη στήλη του περιοδικού πίνακα V (π.χ. αρσενικό), το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι οπουδήποτε η νόθευση είναι παρούσα, ένα πρόσθετο ελεύθερο ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας είναι διαθέσιμο. Μια ισοδύναμη κατάσταση προκύπτει όταν χρησιμοποιούνται στοιχεία από την ομάδα III του περιοδικού πίνακα (π.χ. ίνδιο). Σε αυτήν την περίπτωση δημιουργείται από το στοιχείο νόθευσης μία πρόσθετη οπή στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού. [9]

### α) Ημιαγωγοί τύπου n

Στους *ημιαγωγούς τύπου-n (negative)* προστίθενται για παράδειγμα στο Si (πυρίτιο) μερικά άτομα της πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα όπως για παράδειγμα, Sb (αντιμόνιο). Από τα πέντε ηλεκτρόνια σθένους τα τέσσερα διατίθενται για τους τέσσερις δεσμούς με τα γειτονικά άτομα του μητρικού υλικού, ενώ το πέμπτο δεν χρησιμεύει για το δεσμό και συγκρατείται ασθενώς, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα(1.9)*.



*Εικόνα (1.9): Ημιαγωγός τύπου-n. [6]*

Το ηλεκτρόνιο που περισσεύει έλκεται από το ιόν  $Sb^+$ , από το οποίο προήλθε, με δύναμη Coulomb ελαττωμένη κατά παράγοντα ίσο προς τη διηλεκτρική σταθερά του στερεού και με λίγη πρόσθετη ενέργεια, έργο ιονισμού, γίνεται ελεύθερο, δηλαδή διεγείρεται στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω του ένα ιονισμένο άτομο.



Ένα τέτοιου είδους άτομο ονομάζεται *δότης (donor)*, διότι δίνει ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό το ηλεκτρόνιο είναι τώρα ευκίνητο και μπορεί να μετακινηθεί υπό την επίδραση δύναμης ενώ το ιονισμένο άτομο παραμένει σταθερά εντοπισμένο στη θέση του στο πλέγμα. Επειδή για τη διέγερση αρκεί μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, οι δότες αναλόγως της θερμοκρασίας είναι άλλοτε ουδέτερα και άλλοτε ιονισμένα άτομα.[10]

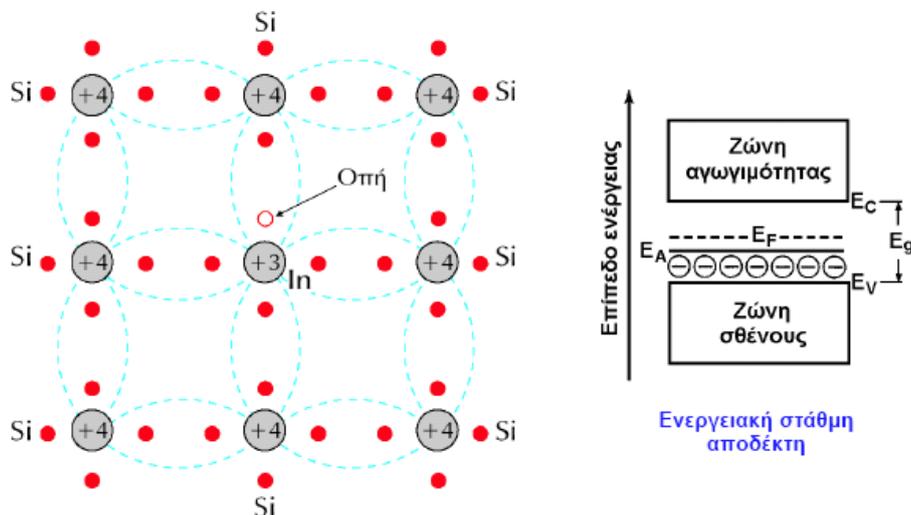
Ο ολικός αριθμός των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας είναι άθροισμα δύο προσθετέων: α) των προερχομένων από την διέγερση των δοτών και β) των προερχομένων από την διέγερση των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους του μητρικού υλικού. Αντίστοιχα στη ζώνη σθένους απομένουν θετικές οπές. Έτσι παρουσιάζεται πλειονότητα αρνητικών φορέων έναντι των θετικών, οι οποίοι φέρονται ως μειονότητα.[10] Κατά συνέπεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι οι *φορείς πλειονότητας (majority carriers)* σε ημιαγωγό τύπου-n και οι οπές οι *φορείς μειονότητας (minority carriers)*. [9] Επειδή η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως σε *κίνηση ηλεκτρονίων*, δόθηκε σε αυτά η ονομασία *ημιαγωγοί-n*. Παρά την υπεροχή του αριθμού των κινητών φορέων αρνητικού σημείου το υλικό είναι στο σύνολό του ηλεκτρικά ουδέτερο, διότι περιέχει και τους ακίνητους θετικά ιονισμένους δότες. [10]

## b) Ημιαγωγοί τύπου p

Στους *ημιαγωγούς τύπου-p (positive)*, η πρόσμειξη είναι άτομο της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα στοιχείων, το οποίο διαθέτει τρία ηλεκτρόνια σθένους, ώστε του λείπει ένα, για να σχηματίσει τον τέταρτο δεσμό με τα περιβάλλοντα μητρικά άτομα. [10]

Στην *Εικόνα (1.10)* παρουσιάζεται η περίπτωση εισαγωγής στο κρυσταλλικό πλέγμα του Si ενός τρισθενούς ατόμου (B, Al, Ga, In). Τα 3 ηλεκτρόνια του ημιαγωγού σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο, το οποίο ονομάζεται *αποδέκτης (acceptor)*, δεδομένου ότι εισάγει μία οπή που μπορεί να δεχθεί ένα «αδέσμευτο» ηλεκτρόνιο του ημιαγωγού, ο δε αποδέκτης μεταπίπτει σε αρνητικό ιόν (ανιόν). Δηλαδή, η προσθήκη του ξένου ατόμου-αποδέκτη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης  $E_A$  μέσα στο χάσμα, κοντά στη ζώνη σθένους, την οποία καταλαμβάνει το «αδέσμευτο» ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους, αφήνοντας έτσι νέα οπή στη ζώνη σθένους, η οποία με τον τρόπο αυτό συνεισφέρει στην αγωγιμότητα.

Οι ημιαγωγοί με τέτοιου είδους εμπλουτισμό ονομάζονται **ημιαγωγοί τύπου-p** και οδηγούνται σε αύξηση της συγκέντρωσης των οπών. Συνεπώς, στους ημιαγωγούς-p, οι φορείς **φορτίου πλειονότητας (φορείς αγωγιμότητας-majority carriers)** είναι οπές, ενώ οι **φορείς φορτίου μειονότητας (minority carriers)** είναι τα ηλεκτρόνια. [6]

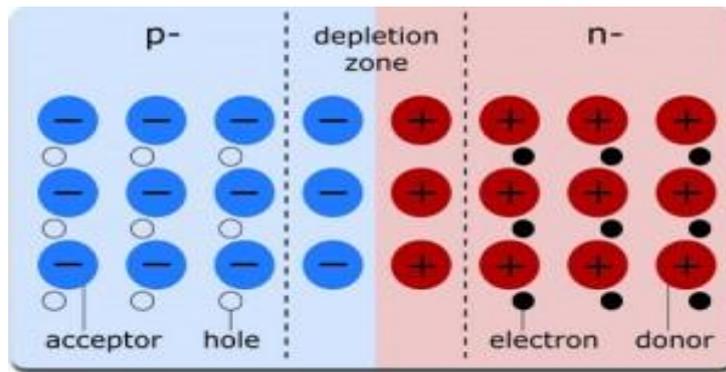


Εικόνα (1.10): Ημιαγωγός τύπου-p. [6]

### 1.3.6 Η επαφή p-n

Ένα ανόθευτο κομμάτι ημιαγωγού δεν έχει ιδιότητες που να το καθιστούν χρήσιμο στην κατασκευή των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Όταν όμως ένα κομμάτι **ημιαγωγού τύπου-p** και ένα κομμάτι **ημιαγωγού τύπου-n** έρθουν σε επαφή, σχηματίζουν μια **επαφή p-n (p-n junction)**, η οποία και αποτελεί τη βάση της ημιαγωγικής διόδου.

Στην Εικόνα (1.11) απεικονίζεται μια **ιδανική p-n επαφή**, όπου στην περιοχή p υπερισχύουν οι φορείς θετικών φορτίων, δηλαδή οι οπές, ενώ στην περιοχή n υπερισχύουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στην περιοχή της επαφής των δύο ημιαγωγών, που αποκαλείται **περιοχή απογύμνωσης (depletion region)**, οι ελεύθεροι φορείς φορτίων (οπές και ελεύθερα ηλεκτρόνια) επανασυνδέονται (αλληλοαναιρούνται), μην αφήνοντας κατά συνέπεια κανέναν ελεύθερο φορέα φορτίου εκατέρωθεν της επαφής.

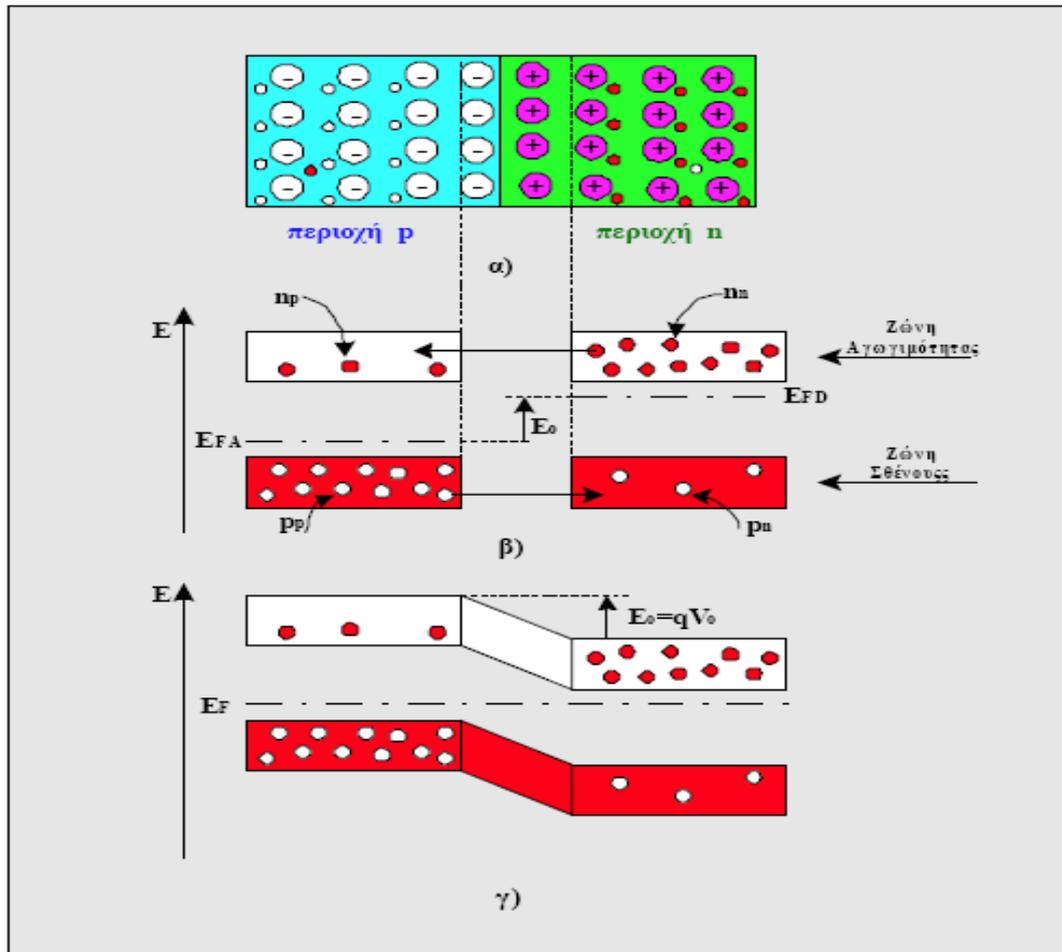


*Εικόνα (1.11): Η επαφή p-n. [ 11]*

Αλλά, ο ημιαγωγός τύπου-n στερείται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που έχουν επανασυνδεθεί με τις οπές στη περιοχή απογύμνωσης και συνεπώς είναι θετικά φορτισμένος. Παρόμοια, ο ημιαγωγός τύπου-p φορτίζεται αρνητικά επειδή οπές έχουν χαθεί στην επανασύνδεση. Το αποτέλεσμα είναι ότι, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του ημιαγωγού (τύπου p ή n) είναι ηλεκτρικά ουδέτερο εξαιτίας της ηλεκτρικής εξουδετέρωσης των ελεύθερων φορέων φορτίου, στην περιοχή απογύμνωσης παρουσιάζεται ένας διαχωρισμός των φορτίων που προκαλεί ένα ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή επαφής. Επομένως ο διαχωρισμός φορτίων προκαλεί ένα ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των δύο επαφών που ονομάζεται **δυναμικό επαφής (contact potential)**. Το δυναμικό αυτό είναι της τάξης των μερικών δεκάτων του Volt και εξαρτάται από το υλικό (περίπου 0.6 έως 0.7 V για το πυρίτιο). [9]

Η ενεργειακή εικόνα δύο ημιαγωγίμων κρυστάλλων του ίδιου υλικού, ενός τύπου-p και ενός τύπου-n, μπορεί να δοθεί σε ένα διάγραμμα, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα(1.12)*, όταν τα δύο υλικά βρίσκονται χωριστά, δηλαδή πριν από τον σχηματισμό της επαφής, και όταν έρθουν σε επαφή. Στην περίπτωση που έρθουν σε επαφή, τα *ηλεκτρόνια πλειονότητας* της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού τύπου-n, κινούνται για να καταλάβουν κενές ενεργειακές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού τύπου-p. Ομοίως, οπές της ζώνης σθένους του ημιαγωγού τύπου-p κινούνται προς την ζώνη σθένους του ημιαγωγού τύπου-n. Η κίνηση αυτή των φορέων πλειονότητας είναι συνέπεια του γεγονότος, ότι οι στάθμες Fermi για τα δύο υλικά δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (*εικ. (1.12β)*). Γενικά ισχύει ότι, η στάθμη Fermi σε ημιαγωγό τύπου-n βρίσκεται πιο ψηλά από ότι σε ημιαγωγό τύπου-p. Παρά την αρχική αυτή εικόνα, το σύστημα των υλικών στην κατάσταση ισορροπίας πρέπει να έχει κοινή στάθμη Fermi, όπως φαίνεται στην *Εικόνα (1.12γ)*. Η κοινή στάθμη Fermi, πρέπει να διατηρεί σταθερή την σχετική της απόσταση από τις ενεργειακές ζώνες, όπως και πριν την επαφή των υλικών. Αυτό

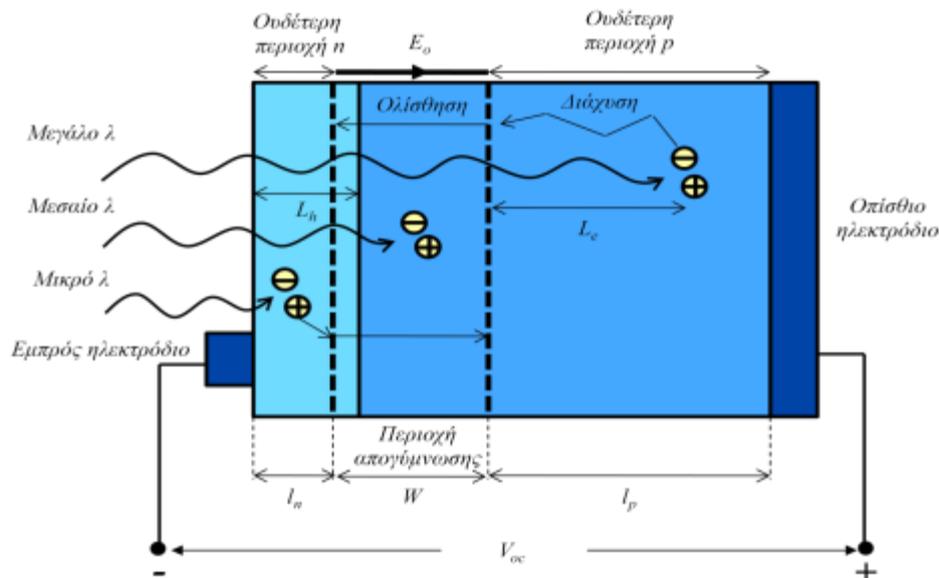
επιτυγχάνεται με σχετική μετατόπιση κατά  $E_0$  των ενεργειακών σταθμών της μιας περιοχής ως προς την άλλη, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (1.12γ)*. Η δημιουργούμενη με αυτόν τον τρόπο ενεργειακή διαφορά  $E_0$ , μεταξύ των αντίστοιχων ενεργειακών σταθμών των δύο περιοχών, αποτελεί εμπόδιο στην παραπέρα κίνηση φορέων πλειονότητας, γι' αυτό και ονομάζεται *φράγμα δυναμικής ενέργειας*. [12]



*Εικόνα (1.12): α) Σχηματισμός της επαφής p-n, β) Ενεργειακές ζώνες των δύο ημιαγωγικών τμημάτων πριν από τον σχηματισμό της επαφής, γ) Μετατόπιση των ζωνών ενέργειας μετά τον σχηματισμό της επαφής. [12]*

## 1.4 Αρχή λειτουργίας ηλιακής κυψέλης

Στην *Εικόνα (1.13)* απεικονίζεται το απλοποιημένο σχηματικό διάγραμμα ενός ηλιακού κυττάρου.



*Εικόνα (1.13): Η αρχή λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης. [17]*

Πρόκειται για μια ένωση  $p-n$  με πολύ λεπτή και έντονα νοθευμένη περιοχή  $n$ , από την οποία και προσπίπτει το ηλιακό φως. Η **περιοχή απογύμνωσης ( $W$ )**, ή αλλιώς, η περιοχή φορτίου χώρου, εκτείνεται κατά κύριο λόγο στην  $p$ -περιοχή. Στην περιοχή απογύμνωσης υπάρχει ένα εσωτερικό πεδίο  $E_0$ . Τα ηλεκτρόδια που είναι συνδεδεμένα στην  $n$ -περιοχή πρέπει να επιτρέπουν στην ηλιακή ακτινοβολία να φτάνει μέχρι τη διάταξη, διατηρώντας παράλληλα χαμηλή εν σειρά αντίσταση. Τα ηλεκτρόδια εναποτίθενται στην  $n$ -περιοχή και δημιουργούν μια διάταξη κλαδωτών ηλεκτροδίων στην επιφάνεια. Στην επιφάνεια τοποθετείται ακόμη μια αντανακλαστική επικάλυψη χάρη στην οποία μειώνεται η ανάκλαση και αυξάνεται η ποσότητα του φωτός που εισέρχεται στη διάταξη.

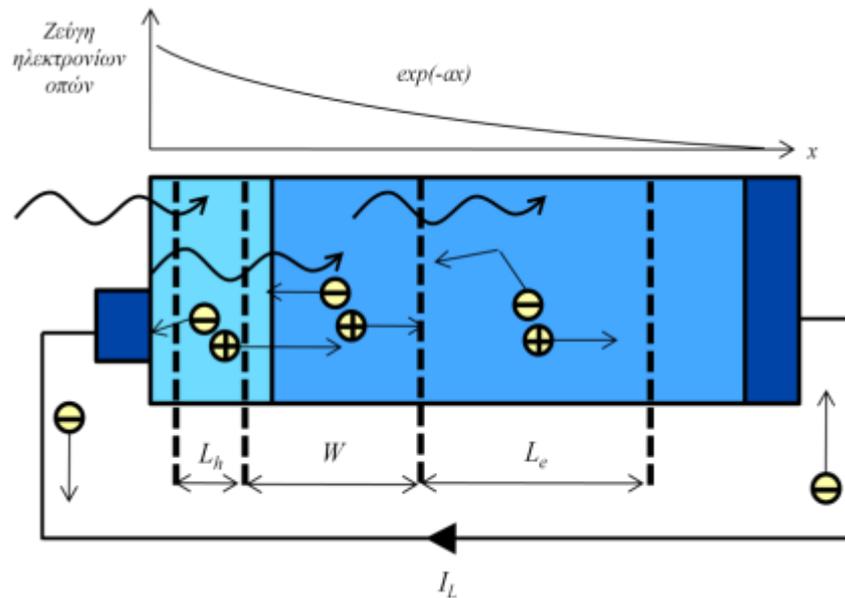
Η  $n$ -περιοχή είναι πολύ λεπτή. Γι αυτό το λόγο τα πιο πολλά φωτόνια απορροφώνται εντός της περιοχής απογύμνωσης ( $W$ ) και της ουδέτερης  $p$ -περιοχής ( $l_p$ ) και έτσι, σε αυτές τις περιοχές δημιουργούνται λόγω της φωτοδημιουργίας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών ( $ZHO$ ). Τα  $ZHO$  που δημιουργούνται στην περιοχή απογύμνωσης διαχωρίζονται αμέσως εξαιτίας της επίδρασης του εσωτερικού πεδίου,  $E_0$ . Το ηλεκτρόνιο ολισθαίνει και φτάνει στην ουδέτερη  $n$ -περιοχή την οποία και καθιστά αρνητικά φορτισμένη κατά ένα ποσό φορτίου  $e^-$ , ενώ η οπή ολισθαίνει και φτάνει στην ουδέτερη

p-περιοχή καθιστώντας την θετικά φορτισμένη. Έτσι, δημιουργείται μια τάση ανοιχτού κυκλώματος ανάμεσα στους ακροδέκτες της διάταξης, και η p-περιοχή είναι θετικά φορτισμένη ενώ η n-περιοχή είναι αρνητικά φορτισμένη. Αν τώρα συνδέσουμε και ένα εξωτερικό φορτίο, τότε τα επιπλέον ηλεκτρόνια που έχουν καταφθάσει στην n-περιοχή μπορούν, καταναλώνοντας έργο, να μετακινηθούν δια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και να φθάσουν στην p-περιοχή, όπου επανασυνδέονται με τις επιπλέον οπές που βρίσκονται εκεί. Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι, απουσία του εσωτερικού πεδίου,  $E_0$ , δεν είναι δυνατόν να διαχωριστούν τα φωτοδιεγειρόμενα ZHO και να συσσωρευτούν επιπλέον ηλεκτρόνια στην n-περιοχή και επιπλέον οπές στην p-περιοχή.

Τα ZHO που δημιουργούνται λόγω της φωτοδιέγερσης που προκαλείται από φωτόνια μεγάλου μήκους κύματος απορροφώνται στην ουδέτερη p-περιοχή και διαχέονται στην περιοχή αυτή, αφού δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο. Εάν ο χρόνος επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων είναι  $\tau_e$ , τότε το ηλεκτρόνιο διαχέεται σε μία μέση απόσταση  $L_e = (D_e \cdot \tau_e)^{1/2}$ , όπου  $D_e$  είναι ο συντελεστής διάχυσης στην p-περιοχή. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε απόσταση  $L_e$  από την περιοχή απογύμνωσης, μπορούν εύκολα να διαχυθούν μέχρι εκεί. Από την περιοχή αυτή και μετά ολισθαίνουν λόγω του πεδίου  $E_0$  και μεταβαίνουν στην n-περιοχή.

Επομένως, παρατηρούμε ότι μόνο τα φωτοδημιουργούμενα ZHO που βρίσκονται σε απόσταση μήκους διάχυσης  $L_e$  των φορέων μειονότητας από το στρώμα απογύμνωσης συνεισφέρουν στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Παρατηρούμε και πάλι την σημασία που έχει το εσωτερικό πεδίο,  $E_0$ . Μόλις ένα ηλεκτρόνιο διαχυθεί μέχρι την περιοχή απογύμνωσης, σαρώνεται προς την n-περιοχή από το πεδίο  $E_0$  δίνοντας εκεί ένα επιπλέον αρνητικό φορτίο. Οι οπές που παραμένουν στην p-περιοχή δημιουργούν στην περιοχή ένα συνολικό θετικό φορτίο. Τα ZHO που δημιουργούνται σε απόσταση από την περιοχή απογύμνωσης μεγαλύτερη του μήκους διάχυσης  $L_e$ , χάνονται λόγω επανασύνδεσης. Γι αυτό το λόγο, είναι σημαντικό να εξασφαλίζουμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μήκος διάχυσης,  $L_e$ . Οι ίδιες αρχές ισχύουν και για τα ZHO που δημιουργούνται στην n-περιοχή λόγω της απορρόφησης φωτονίων μικρού μήκους κύματος. Οι οπές που δημιουργούνται εντός απόστασης μικρότερης του μήκους διάχυσης,  $L_h$ , μπορούν να φτάσουν μέχρι το στρώμα απογύμνωσης όπου και σαρώνονται στην p-περιοχή. Επομένως, η φωτοδιέγερση των ZHO που συνεισφέρει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο λαμβάνει χώρα στην περιοχή μήκους  $L_h + W + L_e$ . Αν οι

ακροδέκτες της διάταξης είναι βραχυκυκλωμένοι, όπως στην *Εικόνα (1.14)*, τότε τα επιπλέον ηλεκτρόνια της n-περιοχής μπορούν να ρέυσουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και να εξουδετερώσουν τις οπές στην p-περιοχή. Το ρεύμα που οφείλεται στην ροή των φωτοδιεγερμένων φορέων ονομάζεται φωτορεύμα,  $I_L$ .



*Εικόνα (1.14):* Οι φορείς που φωτοδιεγείρονται εντός της περιοχής μήκους  $L_n + W + L_p$  δημιουργούν το φωτορεύμα  $I_L$ . [17]

Σε συνθήκες λειτουργίας στάσιμης κατάστασης, δεν είναι δυνατό να υπάρχει ρεύμα όταν το ηλιακό κύτταρο είναι ανοιχτοκυκλωμένο. Αυτό σημαίνει ότι το φωτορεύμα εντός της διάταξης που οφείλεται στην ροή των φωτοδιεγερμένων φορέων εξισορροπείται από την ροή των φορέων προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτοί οι τελευταίοι φορείς, είναι φορείς μειονότητας που εγχέονται λόγω της φωτοβολταϊκής τάσης της ένωσης p-n, της τάσης δηλαδή που υπάρχει σε μια κανονική δίοδο.

Τα ΖΗΟ που φωτοδιεγείρονται λόγω της απορρόφησης των ενεργητικών φωτονίων στην n-περιοχή κοντά στην επιφάνεια ή εκτός της περιοχής που απέχει από την περιοχή απογύμνωσης απόσταση μεγαλύτερη του μήκους διάχυσης,  $L_n$ , χάνονται λόγω επανασύνδεσης, αφού ο χρόνος ζωής στην n-περιοχή είναι εν γένει πολύ μικρός (εξαιτίας της έντονης νόθευσης). Για το λόγο αυτό, η περιοχή n κατασκευάζεται πολύ λεπτή, ίση ή μικρότερη των  $0,2\mu\text{m}$ . Το μήκος της n-περιοχής μπορεί να είναι ακόμα και μικρότερο από το μήκος διάχυσης των οπών,  $L_n$ . Τα ΖΗΟ όμως, που φωτοδημιουργούνται πολύ κοντά στην επιφάνεια της n-περιοχής εξαφανίζονται λόγω

επανασύνδεσης επειδή πολλές επιφανειακές ατέλειες λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης.

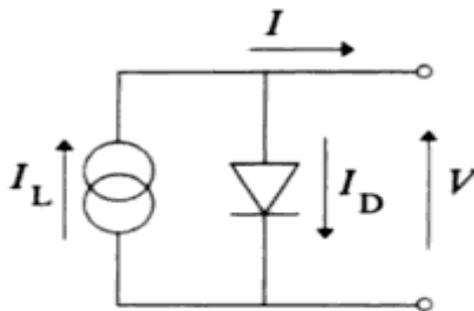
Για μήκη κύματος από 1 μέχρι 1,2 $\mu\text{m}$ , ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$  του πυριτίου (Si) είναι μικρός και το βάθος απορρόφησης ( $1/\alpha$ ) είναι συνήθως μεγαλύτερο των 100 $\mu\text{m}$ ). Για την δέσμευση αυτών των φωτονίων μεγάλου μήκους κύματος, είναι απαραίτητη η ύπαρξη μιας παχιάς p-περιοχής και ταυτόχρονα η ύπαρξη ενός μεγάλου μήκους κύματος φορέων μειονότητας,  $L_e$ . Η p-περιοχή έχει συνήθως πάχος 200-500  $\mu\text{m}$  και το  $L_e$  ελαφρώς μικρότερο.

Το κρυσταλλικό πυρίτιο έχει ενεργειακό διάκενο 1,1eV, το οποίο αντιστοιχεί σε μήκος κύματος κατωφλίου 1,1 $\mu\text{m}$ . Η ενέργεια που προσπίπτει και αντιστοιχεί σε μήκος κύματος μεγαλύτερο του 1,1 $\mu\text{m}$ , χάνεται. Η ενέργεια αυτή δεν είναι αμελητέο ποσό, καθώς κυμαίνεται περί το 25%. Ο κυριότερος όμως περιορισμός της απόδοσης προέρχεται από το γεγονός ότι τα φωτόνια υψηλής ενέργειας, που απορροφώνται στην επιφανειακή περιοχή του κρυστάλλου, χάνονται λόγω επανασύνδεσης στην περιοχή αυτή. Υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση κέντρων επανασύνδεσης στις κρυσταλλικές επιφάνειες και διεπιφάνειες. Αυτά τα κέντρα επανασύνδεσης διευκολύνουν την επανασύνδεση των ZHO που έχουν δημιουργηθεί κοντά στην επιφάνεια. Οι απώλειες που οφείλονται στην επανασύνδεση των ZHO κοντά στη επιφάνεια μπορεί να είναι έως και 40%. Ο συνδυασμός αυτών των φαινομένων μειώνει την απόδοση μέχρι και 45%. Ακόμα, η αντιανακλαστική επικάλυψη δεν είναι τέλεια, γεγονός που μειώνει ακόμη περισσότερο την απόδοση κατά ένα παράγοντα 0,8-0,9%. Αν σε όλα αυτά συνυπολογίσουμε και τους περιορισμούς της ίδιας της φωτοβολταϊκής δράσης, τότε το άνω όριο της απόδοσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης που χρησιμοποιεί μονοκρυσταλλικό πυρίτιο σε θερμοκρασία δωματίου, είναι περίπου 24-26%. [13]

## 1.5 Το Ισοδύναμο κύκλωμα μιας ηλιακής κυψέλης

Η λειτουργία μιας ηλιακής κυψέλης μπορεί να προσομοιωθεί με το ισοδύναμο κύκλωμα της *Εικόνας (1.15)*. Κύριο στοιχείο του κυκλώματος αυτού είναι η ιδανική πηγή τάσης, η οποία ελέγχεται από μία δίοδο και απεικονίζει την λειτουργία της ηλιακής κυψέλης.





**Εικόνα (1.15):** Ισοδύναμο κύκλωμα της ηλιακής κυψέλης. [17]

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

$$I = I_L - I_D(V) \quad (1.2)$$

όπου:

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

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

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

$$I_D = I_o \left[ \exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (1.3)$$

όπου:

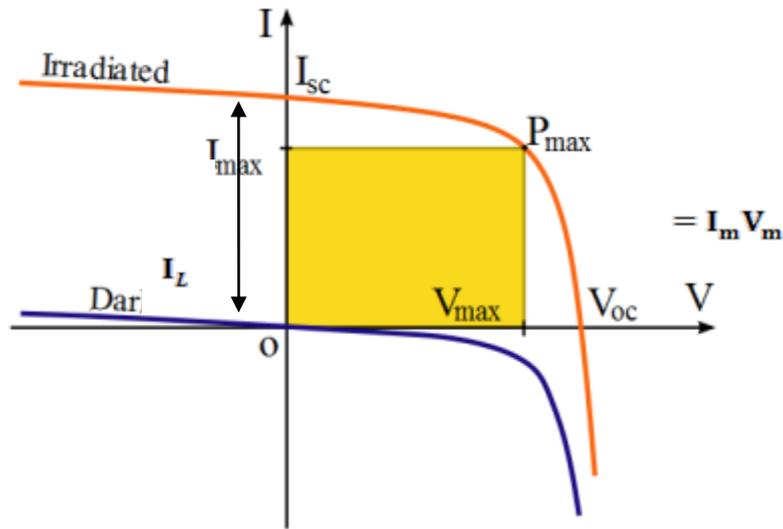
$I_o$  : το ανάστροφο ρεύμα κορεσμού και

$\eta$  : ο συντελεστής ποιότητας που κυμαίνεται από 1 μέχρι 2.

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

$$I = I_L - I_o \left[ \exp \left( \frac{eV}{\eta kT} \right) - 1 \right] \quad (1.4)$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει την χαρακτηριστική καμπύλη  $I-V$  μιας ηλιακής κυψέλης, όπως φαίνεται στην *Εικόνα (1.16)*.



**Εικόνα (1.16):** Χαρακτηριστική καμπύλη  $I-V$  μιας ηλιακής κυψέλης. [17]

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

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

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

$$P_m = I_m * V_m \quad (1.5)$$

Η μέγιστη ισχύς ισούται με το εμβαδόν του σκιαγραφημένου ορθογωνίου στην *Εικόνα (1.16)* και αναφέρεται και ως *ονομαστική ισχύς της κυψέλης*.

Ο λόγος της *μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος*  $P_m$ , προς το γινόμενο της *έντασης βραχυκύκλωσης* και της *τάσης ανοιχτοκύκλωσης* της ηλιακής κυψέλης, ονομάζεται *συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor)* και αποτελεί την εικόνα της απόδοσης της κυψέλης. Ο συντελεστής πλήρωσης δίνεται από τη σχέση:

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} = (I_m V_m) / (I_{sc} V_{oc}) \quad (1.6)$$

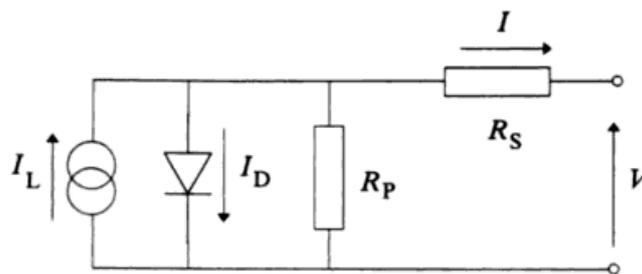
Οι πιο βασικοί παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας της ηλιακής κυψέλης είναι ο *συντελεστής πλήρωσης (FF)*, το *ρεύμα βραχυκυκλώσεως* ( $I_{sc}$ ) και η *τάση ανοιχτοκυκλώσεως* ( $V_{oc}$ ). Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν την απόδοση των ηλιακών κυψελών, η οποία ισούται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

$$n = \frac{I_m V_m}{P_L} = \frac{FF * I_{sc} * V_{oc}}{P_L} \quad (1.7)$$

όπου,

$P_L$ : (η ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια της κυψέλης) x (εμβαδόν της επιφάνειας της κυψέλης)

Κατά τη λειτουργία της ηλιακής κυψέλης σε πραγματικές συνθήκες υπάρχουν και κάποιες άλλες εξωτερικές επιδράσεις, που δεν περιγράφονται στην *Εξίσωση (1.4)* και που επηρεάζουν όμως σημαντικά την λειτουργία της. Συνεπώς το απλοποιημένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα της ηλιακής κυψέλης που παρατέθηκε ανωτέρω, μπορεί να αναπροσαρμοστεί στο κύκλωμα που φαίνεται στην *Εικόνα (1.17)*.



*Εικόνα (1.17):* Ισοδύναμο κύκλωμα ηλιακής κυψέλης με την εν σειρά αντίσταση  $R_s$  και την παράλληλη  $R_p$ . [17]

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

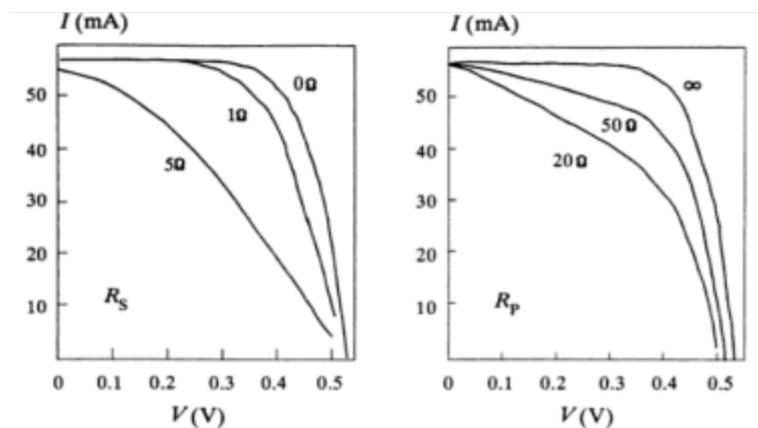
Συνεπώς, αν η τάση στα άκρα του κυκλώματος είναι  $V$  και το ρεύμα που το διαρρέει είναι  $I$ , ισχύει η σχέση:

$$I = I_L - I_D - I_p \quad (1.8)$$

άρα το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την ηλιακή κυψέλη είναι:

$$I = I_L - I_o \left[ \exp \left( e * \frac{V + I * R_s}{\eta * \kappa * T} \right) - 1 \right] - \frac{V + I * R_s}{R_p} \quad (1.9)$$

Η επίδραση της  $R_s$  και της  $R_p$  στην συμπεριφορά της ηλιακής κυψέλης φαίνεται στην *Εικόνα (1.18)*. Από την εικόνα αυτή παρατηρείται ότι η αύξηση της εν σειρά αντίστασης  $R_s$  μειώνει τον συντελεστή πλήρωσης ( $FF$ ) και το ρεύμα βραχυκυκλώσεως ( $I_{SC}$ ), ενώ δεν επηρεάζει την τάση ανοιχτοκύκλωσης ( $V_{OC}$ ). Αντίστοιχα η μείωση της παράλληλης αντίστασης  $R_p$  μειώνει την τάση ανοιχτοκυκλώσεως ( $V_{OC}$ ) και τον συντελεστή πλήρωσης ( $FF$ ). Συνεπώς, μια αποδοτική ηλιακή κυψέλη θα πρέπει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη  $R_s$  και όσο το δυνατόν μεγαλύτερη  $R_p$ . [17]



**Εικόνα (1.18):** Η επίδραση της αντίστασης  $R_s$  και της  $R_p$  στην χαρακτηριστική καμπύλη  $I-V$  της ηλιακής κυψέλης. [17]

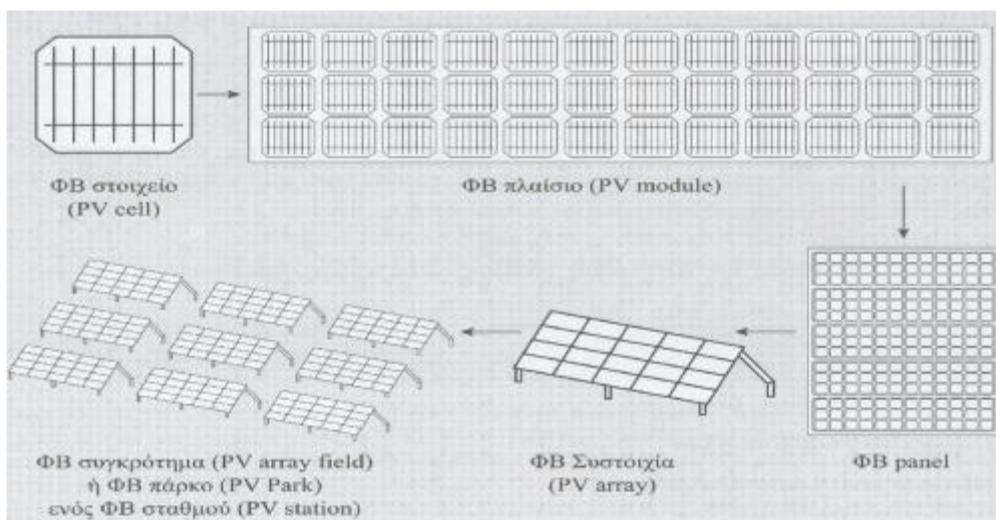
# 2

## ΟΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΤΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

### 2.1 Φωτοβολταϊκή Διάταξη

Τα *φωτοβολταϊκά πλαίσια (Φ/Β)* έχουν ως βασικό μέρος τους την *ηλιακή κυψέλη (PV Solar Cell)* που είναι ένας κατάλληλα επεξεργασμένος ημιαγωγός (p-n) μικρού πάχους σε επίπεδη επιφάνεια. Η πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας δημιουργεί ηλεκτρική τάση και με την κατάλληλη σύνδεση σε φορτίο παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. [5]

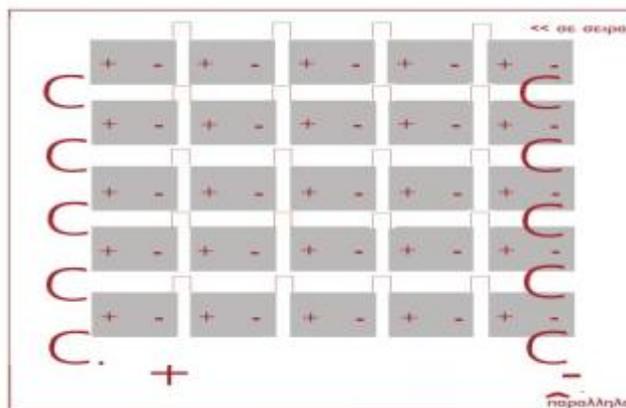
Οι *ηλιακές κυψέλες (PV Cells)* ομαδοποιούνται κατάλληλα μεταξύ τους και συγκροτούν το *φωτοβολταϊκό πλαίσιο (PV Module)*. Συνώνυμο σχεδόν με το *φωτοβολταϊκό πλαίσιο (PV Module)* είναι το *φωτοβολταϊκό πάνελ (PV Panel)*. Το *Φ/Β πλαίσιο* όπως και το *Φ/Β πάνελ* συναρμολογείται και προκατασκευάζεται στο εργοστάσιο και είναι έτοιμο για τοποθέτηση σε μία φωτοβολταϊκή εγκατάσταση. Η διαφορά μεταξύ *Φ/Β πλαισίου* και *Φ/Β πάνελ* έγκειται στο γεγονός ότι ένα *Φ/Β πάνελ* μπορεί να αποτελείται από περισσότερα χωριστά *Φ/Β πλαίσια*, το ένα δίπλα στο άλλο, που βρίσκονται σε κοινή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους. Σε ένα *Φ/Β πάνελ* ο αριθμός των *Φ/Β πλαισίων* είναι τόσος, ώστε οι διαστάσεις και το βάρος του *Φ/Β πάνελ* να μην είναι εμπόδιο για την μεταφορά του και την τοποθέτηση σε μία *Φ/β εγκατάσταση*. Στη συνέχεια τα *Φ/Β πάνελ* συνδέονται ηλεκτρολογικά μεταξύ τους και δημιουργούνται οι *φωτοβολταϊκές συστοιχίες (PV arrays)*. Σε μεγάλες *Φ/Β εγκαταστάσεις*, για παράδειγμα συνολικής ισχύος αιχμής πάνω από 20 KWp, πολλές *Φ/Β συστοιχίες* σχηματίζουν ένα *υποσυγκρότημα συστοιχιών (arrays subfield)* και το σύνολο των *υποσυγκροτημάτων* αποτελεί το *συγκρότημα συστοιχιών (array field)* ή αλλιώς το *φωτοβολταϊκό πάρκο (PV Park)* του *φωτοβολταϊκού σταθμού (PV Station)* όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (2.1)*. [14]



**Εικόνα (2.1):** Η δημιουργία ενός φωτοβολταϊκού πάρκου από μία ηλιακή κυψέλη. [15]

Ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο μπορεί να συνδεθεί σε **σειρά** ή **παράλληλα** ανάλογα με τις απαιτήσεις που υπάρχουν σε ρεύμα και τάση. Συνδέοντας τα φωτοβολταϊκά στοιχεία σε **σειρά**, δηλαδή το θετικό '+' πόλο του ενός με τον αρνητικό '-' πόλο του επόμενου εναλλάξ, αυξάνεται η συνολική **τάση (Volt)**. Συνδέοντας τα φωτοβολταϊκά στοιχεία **παράλληλα**, δηλαδή τους θετικούς '+' πόλους μεταξύ τους και τους αρνητικούς '-' πόλους μεταξύ τους, αυξάνεται η συνολική ένταση του **ρεύματος (Ampere)**. Η διαφορετική συνδεσμολογία των στοιχείων ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου δεν μεταβάλλει την ισχύ του, αφού ως γνωστόν, όποια αύξηση της τάσης εξόδου του πλαισίου συνεπάγεται και ανάλογη μείωση της έντασης του ρεύματος που παράγει και αντίστροφα. [16]

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία σε ένα φωτοβολταϊκό πλαίσιο συνήθως συνδέονται κατά κλάδους. Κάθε κλάδος αποτελείται από Φ/Β στοιχεία σε σειρά. Οι ισοδύναμοι κλάδοι συνδέονται μεταξύ τους παράλληλα, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (2.2)*. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η αξιοπιστία του συστήματος. Αν ένα Φ/Β στοιχείο σκιαστεί ή αν πάθει βλάβη δεν θα μηδενιστεί η ισχύς που παράγει το σύστημα, όπως θα συνέβαινε αν όλα τα Φ/Β στοιχεία ήταν συνδεδεμένα σε σειρά. Γι' αυτόν το λόγο, είναι σκόπιμο, οι συνδέσεις των Φ/Β στοιχείων μέσα στο πλαίσιο, αλλά και στα πάνελ ή ανάμεσα στα γειτονικά πλαίσια και πάνελ, να μην είναι μόνο στη σειρά αλλά και παράλληλα. [14]

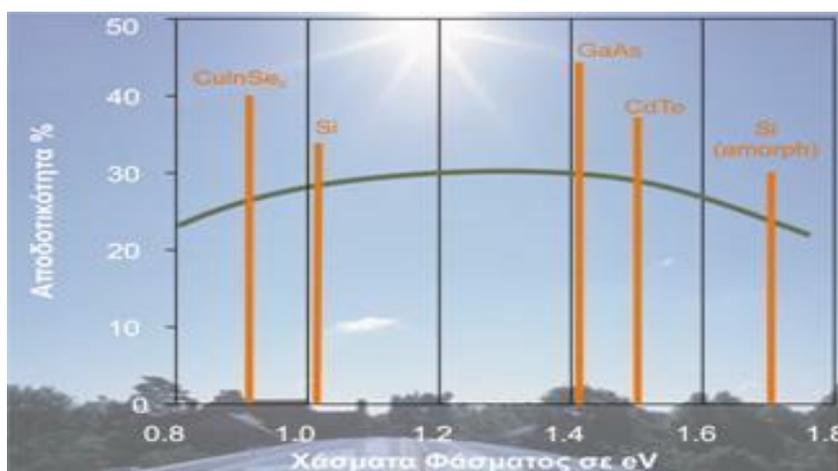


**Εικόνα (2.2):** Σύνδεση Φ/Β στοιχείων σε σειρά και παράλληλα. [16]

## 2.2 Κατηγορίες Ηλιακών Κυψελών

### 2.2.1 Εισαγωγή

Τα κύρια συστατικά των φωτοβολταϊκών γεννητριών είναι τα *φωτοβολταϊκά στοιχεία* ή *ηλιακά κύτταρα* ή *ηλιακές κυψέλες*. Αυτά είναι δίοδοι ημιαγωγών σε μορφή δίσκου, οι οποίοι καθώς δέχονται στην επιφάνεια τους την ηλιακή ακτινοβολία, εκδηλώνουν μία διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην εμπρός και την πίσω όψη τους. Το είδος του ημιαγωγού που επιλέγεται ως υλικό κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων, καθορίζεται με κυριότερο κριτήριο την τιμή του ενεργειακού διακένου του, η οποία καθορίζει και την αποδόση του στοιχείου. Στην *Εικόνα (2.3)* καταδεικνύεται ότι οι μεγαλύτερες θεωρητικές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια είναι περίπου 25% και μπορούν να πραγματοποιηθούν με φωτοβολταϊκά στοιχεία από ημιαγωγούς με ενεργειακό διάκενο περί τα 1.5 eV.[14]



**Εικόνα (2.3):** Θεωρητικά μέγιστα απόδοσης διαφόρων Φ/Β κυττάρων σε συνάρτηση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού από τον οποίο είναι κατασκευασμένα. [14]

Το πυρίτιο (Si) είναι η βάση για το 90% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής φωτοβολταϊκών. Η κυριαρχία του 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, τα χαρακτηριστικά του και η αφθονία του στη γη, το κατέστησαν ικανό και συμφέρον μέσο για την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας. Εντούτοις, λόγω του ότι είναι εύθραυστο, το πυρίτιο απαιτεί τον σχηματισμό στοιχείων σχετικά μεγάλου πάχους. Αυτό σημαίνει ότι μερικά από τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται μετά την απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας πρέπει να ταξιδέψουν μεγάλες αποστάσεις για να ενταχθούν στη ροή του ρεύματος και να συνεισφέρουν στο ηλεκτρικό κύκλωμα. Συνεπώς, το υλικό θα πρέπει να έχει υψηλή καθαρότητα και δομική τελειότητα, ώστε να αποτρέψει την επιστροφή των ηλεκτρονίων στις φυσικές τους θέσεις. Οι ατέλειες θα πρέπει να αποφευχθούν ώστε η ενέργεια του ηλεκτρονίου να μην μετατραπεί σε θερμότητα. Η παραγωγή θερμότητας, είναι ανεπιθύμητη στα Φ/Β πλαίσια, όπου η ηλιακή ενέργεια πρέπει να μετατρέπεται σε ηλεκτρική.[5]

Από φυσικής άποψης, το πυρίτιο δεν συγκαταλέγεται στα καταλληλότερα υλικά για να χρησιμοποιηθεί στην φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας, εφόσον είναι ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος, με σχετικά μικρή τιμή ενεργειακού διακένου της τάξης των 1.1 eV και χαμηλό συντελεστή απορρόφησης (εικ.(2.3)). Για παράδειγμα, για να μπορέσει να απορροφηθεί το 90% της ηλιακής ακτινοβολίας, απαιτείται 100 μm πάχος πυριτίου, ενώ για το GaAs που είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος αρκεί μόνο 1μm. Αυτό είναι ένας ακόμη παράγοντας που συντελεί στην χρησιμοποίηση στοιχείων μεγάλου πάχους. Συνεπώς, θα πρέπει το πυρίτιο που χρησιμοποιείται στις ηλιακές κυψέλες να είναι πολύ υψηλής καθαρότητας, όπως έχει είδη αναφερθεί. Οι αυστηρές αυτές απαιτήσεις για καθαρότητα του υλικού αυξάνουν αρκετά το κόστος της παραγωγικής διαδικασίας. Το πυρίτιο, ανάλογα με την επεξεργασία του, δίνει μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά ή άμορφα υλικά, από τα οποία παράγονται τα Φ/Β στοιχεία.[17]

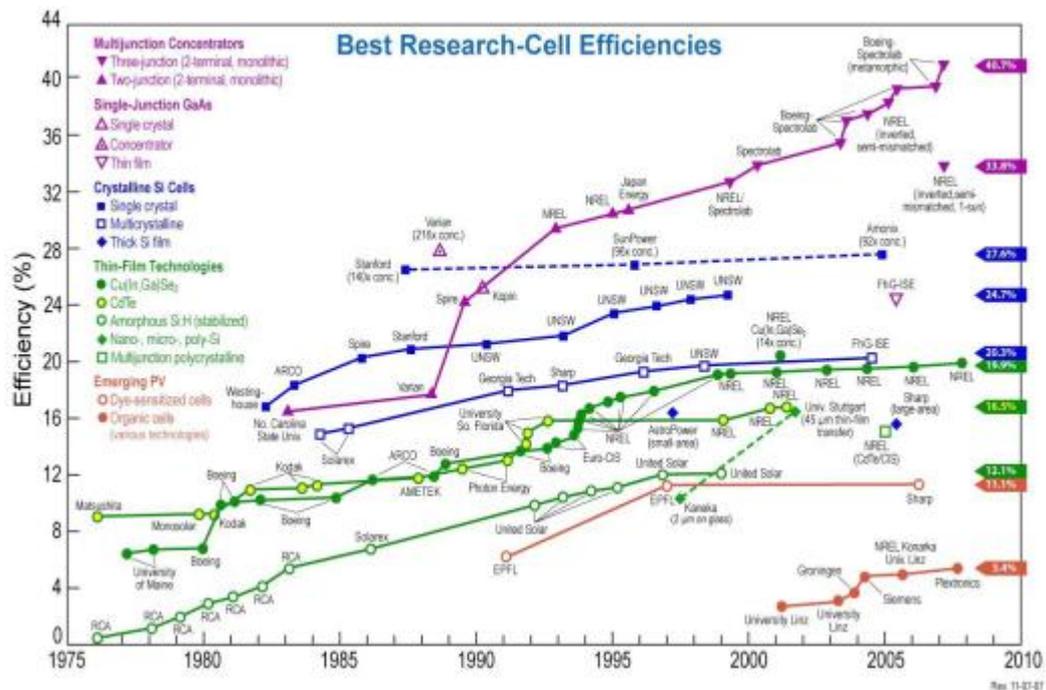
Ένας τρόπος να μειωθεί το κόστος των Φ/Β πλαισίων και να αυξηθεί η απόδοση τους είναι η χρησιμοποίηση υλικών «λεπτών υμενίων» (*thin film*). Το βασικό



πλεονέκτημα των «λεπτών υμενίων» είναι η χρησιμοποίηση μικρότερης ποσότητας υλικών, γεγονός που καθιστά πιο οικονομική την κατασκευή των Φ/Β στοιχείων. Ακόμα, ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι ολόκληρα τα πλαίσια μπορούν να κατασκευαστούν παράλληλα με την διαδικασία της απόθεσης. Αυτό είναι συμφέρον οικονομικά, αλλά επίσης πολύ απαιτητικό τεχνικά, επειδή η επεξεργασία χωρίς ατέλειες αφορά μεγαλύτερη επιφάνεια. [5]

Τα κύρια υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ηλιακών κυψελών λεπτών υμενίων χαμηλού κόστους, είναι το άμορφο πυρίτιο (*a-Si*), το *CdTe*, τα χαλκοπυριτικά υλικά *CuInSe<sub>2</sub>* και τα κράματά τους με προσθήκη *Ga* ή *S*. Από αυτά το άμορφο πυρίτιο κατέχει αυτή τη στιγμή το μεγαλύτερο ποσοστό της αγοράς. Ο συντελεστής απορρόφησης του είναι αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν του κρυσταλλικού πυριτίου και είναι άμεσου ενεργειακού χάσματος με τιμή 1.7eV. Το βασικό μειονέκτημά του είναι η μείωση της απόδοσής του σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσής του στην ηλιακή ακτινοβολία. Τα ημιαγώγια υλικά *CdTe* και *Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>* που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή Φ/Β κυψελών λεπτών υμενίων δεν παρουσιάζουν ανάλογα προβλήματα αστάθειας και υποβιβασμού κατά την έκθεσή τους στην ηλιακή ακτινοβολία. Αντιθέτως, ηλιακές κυψέλες με βάση CIS έχουν παρουσιάσει βελτίωση κατά την έκθεσή τους στο φως κάτω από φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας. Τα ημιαγώγια αυτά υλικά είναι άμεσου ενεργειακού χάσματος και με υψηλούς συντελεστές απορρόφησης. Όσον αφορά το *CdTe*, το ενεργειακό χάσμα του είναι πολύ κοντά στο ιδανικό, 1.4eV, ωστόσο η ουσία είναι υψηλά τοξική και συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα. Έτσι, παρόλο που έχει πολύ καλές ιδιότητες και αποδόσεις, η χρήση του αποφεύγεται και το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στους χαλκοπυριτες CIS-CIGS.

Στην *Εικόνα (2.4)* συγκεντρώνονται οι αποδόσεις των ηλιακών κυψελών, σε ερευνητικό επίπεδο, για σχεδόν όλες τις υπάρχουσες Φ/Β τεχνολογίες από το 1975 έως και σήμερα. Όπως είναι φανερό, οι ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών CIS-CIGS έχουν αγγίξει την απόδοση των φωτοβολταϊκών πολυκρυσταλλικού πυριτίου. [17]



**Εικόνα (2.4):** Αποδόσεις ηλιακών κυψελών, σε ερευνητικό επίπεδο, για σχεδόν όλες τις υπάρχουσες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες από το 1975 έως και σήμερα. [22]

Μία κατηγοριοποίηση στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, θα μπορούσε να γίνει με βάση το πάχος του υλικού που χρησιμοποιείται στον απορροφητή, σε:

1. Κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία «μεγάλου πάχους».
2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία «λεπτών υμενίων».
  - Ανόργανα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία λεπτών υμενίων.
  - Οργανικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία λεπτών υμενίων.
3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία πολλαπλών στρωμάτων.
4. Υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.

## 2.2.2 Κρυσταλλικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

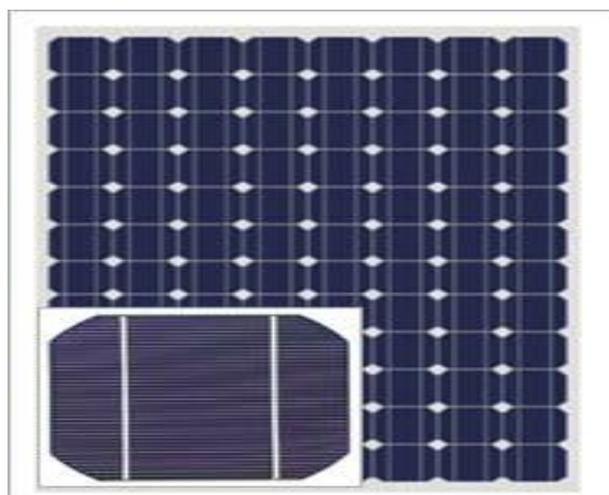
### 2.2.2.1 Φ/Β Στοιχεία Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου (Mono - Crystalline Si)

Οι φωτοβολταϊκές κυψέλες μονοκρυσταλλικού πυριτίου αποτελούν την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη Φ/Β τεχνολογία, καθώς καταλαμβάνουν το 80% της παγκόσμιας αγοράς. Εξαιτίας του πυριτίου, οι δυνατότητες για βελτίωση της απόδοσης των ηλιακών κυψελών μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι περιορισμένες, γιατί η ενέργεια που παράγεται από τα φωτόνια σε μεγαλύτερα μήκη κύματος μειώνεται. Ακόμα, η ακτινοβολία με μεγαλύτερα μήκη κύματος οδηγεί σε προβλήματα υπερθέρμανσης της

κυψέλης, που οδηγεί σε περαιτέρω μείωση της απόδοσης της. Η μέγιστη απόδοση κυψέλης μονοκρυσταλλικού πυριτίου έχει φτάσει περί τα 23%, αλλά η πιο υψηλή απόδοση που έχει αναφερθεί ότι έχει επιτευχθεί σε εργαστήριο είναι περί τα 24,7%. Όμως, η απόδοση των Φ/Β πάνελ είναι μικρότερη από την απόδοση των ηλιακών κυψελών. Οι αποδόσεις των πάνελ που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο, κυμαίνονται από 15 έως 22%. Πρόσφατα η εταιρία **Sunpower** ανακοίνωσε την δημιουργία Φ/Β πάνελ με απόδοση 20,4% που αποτελεί ρεκόρ απόδοσης, όπως ορίζεται από μετρήσεις που έχουν γίνει από το **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**. Αυτό το πάνελ αναμαίνεται να έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και η τιμή του είναι εύκολα συγκρίσιμη με τις τιμές των πάνελ χαμηλότερης απόδοσης. [18]

Οι δύο βασικές μέθοδοι κατασκευής των μονοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών είναι, η μέθοδος *Czochralski (CZ)* και η μέθοδος *Float Zone (FZ)*. Και οι δύο μέθοδοι βασίζονται στην ανάπτυξη μίας ράβδου μονοκρυσταλλικού πυριτίου που έχει θερμανθεί περίπου στους 1400 °C, η οποία είναι μία πολύ δαπανηρή διεργασία. Αφού κατασκευαστεί η ράβδος μονοκρυσταλλικού πυριτίου με διάμετρο ανάμεσα στα 10 με 15cm, έπειτα καθαρίζεται και κόβεται μηχανικά με χρήση laser σε μικρά δισκία (wafer) πάχους περί τα 0,3mm σχηματίζοντας την ηλιακή κυψέλη (solar cell). Τα πιο εμπορικά Φ/Β μονοκρυσταλλικού πυριτίου χρησιμοποιούν ηλιακές κυψέλες που έχουν παρασκευασθεί με την μέθοδο του *Czochralski (CZ)*. Η μέθοδος *Float Zone (FZ)* προτιμάται για την παρασκευή ηλιακών κυψελών υψηλής απόδοσης επειδή έχει χαμηλότερες απώλειες επανασύνδεσης.[19]

Στην *Εικόνα (2.5)* απεικονίζεται ένα φωτοβολταϊκό πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

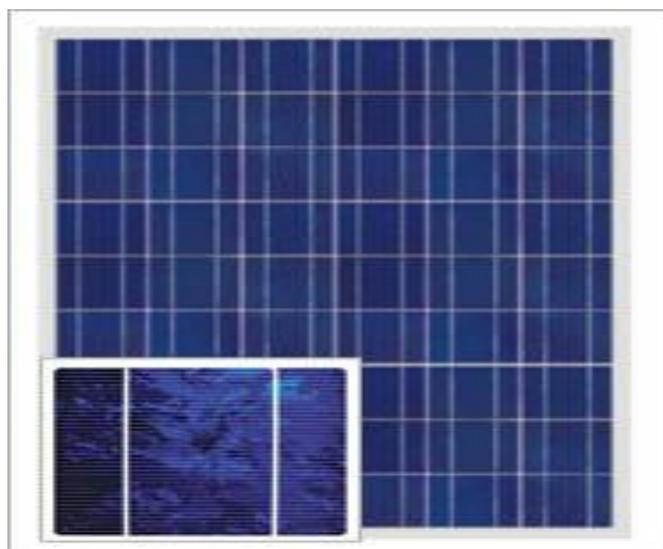


**Εικόνα (2.5):** Φωτοβολταϊκό πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου. [21]

### 2.2.2.2 Φ/Β Στοιχεία Πολυκρυσταλλικού Πυριτίου (Poly – Crystalline Si)

Οι προσπάθειες της φωτοβολταϊκής βιομηχανίας να μειώσει το κόστος και να αυξήσει την παραγωγή έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων μεθόδων κρυσταλλοποίησης του πυριτίου. Η μέθοδος παραγωγής του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο κατασκευάζεται με χύτευση, είναι φθηνότερη από αυτή του μονοκρυσταλλικού, γι' αυτό και η τιμή τους είναι συνήθως χαμηλότερη από αυτήν των ηλιακών κυψελών μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Για την κατασκευή των κυψελών πολυκρυσταλλικού πυριτίου αρχικά το πυρίτιο λιώνει και στη συνέχεια σχηματίζει κρυστάλλους με διάφορους προσανατολισμούς, δημιουργώντας ορθογώνιες ράβδους πολυκρυσταλλικού πυριτίου, οι οποίες στην συνέχεια κόβονται για σχηματιστούν τα λεπτά δισκία (*wafers*) πάχους 0,3mm. Επειδή τα πολυκρυσταλλικά δισκία κατασκευάζονται με χύτευση, η παραγωγή τους είναι αρκετά φθηνότερη, αλλά δεν είναι τόσο αποδοτικά όσο τα μονοκρυσταλλικά, λόγω ατελειών στην κρυσταλλική δομή που οφείλονται στην διεργασία της χύτευσης. Οι επιμέρους μονοκρυσταλλικές περιοχές είναι εύκολο να παρατηρηθούν και οπτικά, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (2.6)*. Όσο μεγαλύτερες σε έκταση είναι οι μονοκρυσταλλικές περιοχές τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόδοση των πολυκρυσταλλικών ηλιακών κυψελών.[18]

Στο εμπόριο, διατίθενται φωτοβολταϊκά πάνελ με αποδόσεις περί τα 12-15%. Σε εργαστηριακές εφαρμογές έχουν σημειωθεί αποδόσεις μέχρι και 19,7%. [19]

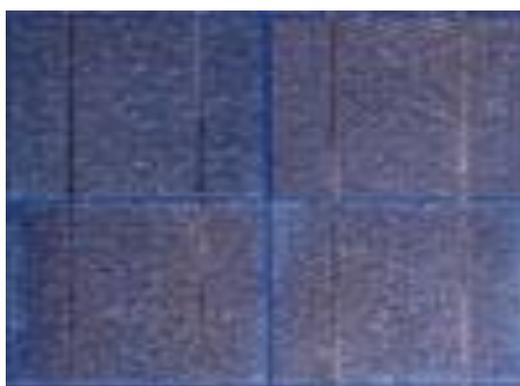


*Εικόνα (2.6): Φωτοβολταϊκό πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου. [21]*

### 2.2.2.3 Φ/Β Στοιχεία Ταινίας Πυριτίου (Ribbon Silicon)

Πρόκειται για μία νέα σχετικά τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων η οποία αναπτύσσεται από την *Evergreen Solar*. Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές τεχνικές κατασκευής μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών κυψελών, προσφέρει έως και 50% μείωση στην χρήση του πυριτίου.

Η απόδοση γι' αυτά τα φωτοβολταϊκά στοιχεία έχει φτάσει το 12-13%, ενώ στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί αποδόσεις της τάξης του 18%. Το πάχος τους είναι περίπου 0,3mm. Στην *Εικόνα (2.7)* φαίνεται ένα Φ/Β στοιχείο ταινίας πυριτίου. [20]



*Εικόνα (2.7): Φωτοβολταϊκό πάνελ ταινίας πυριτίου. [20]*

## 2.2.3 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων

- **Ανόργανα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων**

### 2.2.3.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Άμορφου Πυριτίου (a-Si)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία τεχνολογίας *άμορφου πυριτίου* αποτελούν μία από τις πρώτες τεχνολογίες *λεπτών υμενίων*. [18] Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου παρουσιάζουν κάποια βασικά πλεονεκτήματα που τα καθιστούν ευρέως αποδεκτή τεχνολογία λεπτών υμενίων. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου δεν είναι τοξικά, κατασκευάζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες γεγονός που επιτρέπει την παραγωγή των πλαισίων σε εύκαμπτα και φθηνά υποστρώματα, π.χ. γυαλί, υπάρχει η απαραίτητη τεχνογνωσία για μεγάλου εύρους εναποθέσεις και οι απαιτήσεις σε υλικά είναι χαμηλές.[23]

Το άμορφο πυρίτιο διαφέρει από το κρυσταλλικό πυρίτιο στο γεγονός ότι τα άτομα δεν βρίσκονται τοποθετημένα σε συγκεκριμένες αποστάσεις μεταξύ τους και οι

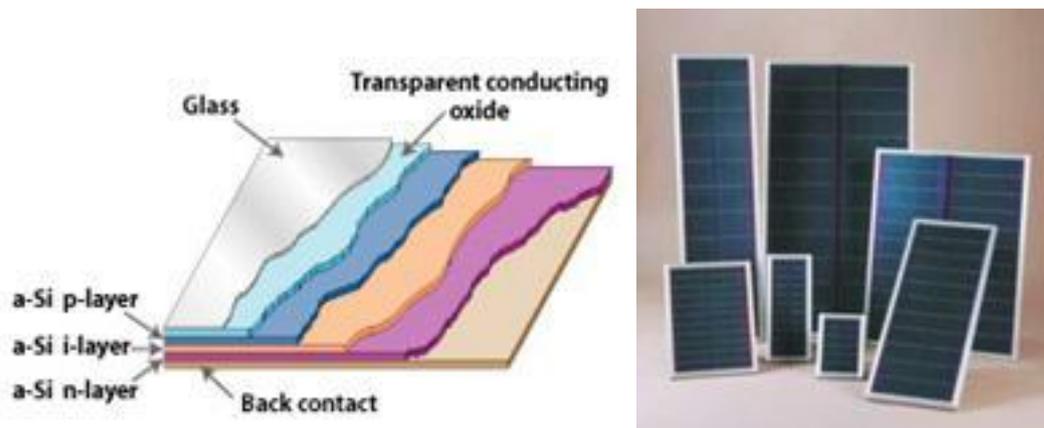
γωνίες που σχηματίζουν οι δεσμοί δεν έχουν μία μοναδική τιμή. Αυτή η τυχαία κατανομή στα άτομα έχει σημαντική επίδραση στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Το ενεργειακό διάκενο έχει τιμή  $1.7eV$  σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο που έχει  $1.1eV$ . Το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο επιτρέπει στα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου να απορροφούν το ορατό μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας πιο αποτελεσματικά από το υπέρυθρο. [18] Η άμορφη όμως κατασκευή του, έχει σαν αποτέλεσμα πολλοί από τους χημικούς δεσμούς στο a-Si να είναι ατελείς ή στρεβλωμένοι, γεγονός που συνεπάγεται μειονεκτικές ηλεκτρικές ιδιότητες για το υλικό, π.χ. οι φορείς του a-Si έχουν μικρή κινητικότητα και μικρό μήκος διάχυσης. Πολύ σημαντική βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του a-Si γίνεται με την προσθήκη ατόμων υδρογόνου, που αποτελούν τέρματα για τους ατελείς δεσμούς και χαλαρώνουν τον ιστό του σώματος. Το υδρογονούχο a-Si συμβολίζεται ως a-Si:H και περιέχει συνήθως 10-40% υδρογόνο. [14]

Το βασικότερο πλεονέκτημα για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία a-Si είναι το γεγονός ότι δεν επηρεάζεται πολύ στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, πλεονεκτεί στην αξιοποίηση της απόδοσής του σε σχέση με τα φωτοβολταϊκά στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου, όταν υπάρχει διάχυτη ακτινοβολία, δηλαδή σε συνθήκες νέφωσης.

Το βασικό μειονέκτημα των Φ/Β στοιχείων a-Si είναι η χαμηλή ενεργειακή τους πυκνότητα, κάτι που σημαίνει ότι για να παράγουν την ίδια ενέργεια με Φ/Β στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου απαιτείται η διπλάσια επιφάνεια.

Οι επιδόσεις που έχουν επιτευχθεί σε φωτοβολταϊκό πλαίσιο που χρησιμοποιεί a-Si είναι μεταξύ 6-8%, ενώ σε εργαστηριακές εφαρμογές έχουν επιτευχθεί αποδόσεις έως και 14%. Το πάχος του άμορφου πυριτίου είναι περίπου 1μm, ενώ το υπόστρωμα στο οποίο γίνεται η εναπόθεση μπορεί να είναι από 1-3mm. [20]

Στην *Εικόνα (2.8)* φαίνεται σε τομή ένα φωτοβολταϊκό πλαίσιο a-Si και σε διάφορα μεγέθη όπως αυτά κυκλοφορούν στο εμπόριο.



Εικόνα (2.8): (α) Αριστερά Φ/Β στοιχείο *a-Si* σε τομή, (β) Δεξιά φωτοβολταϊκά πάνελ *a-Si*. [14]

### 2.2.3.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Αρσενικούχου Γαλλίου (GaAs)

Το αρσενικούχο γάλλιο είναι ένας από τους ημιαγωγούς που φέρουν το ιδανικό ενεργειακό διάκενο,  $1.43\text{eV}$ , για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι με τη χρήση του *GaAs* ως απορροφητή σε φωτοβολταϊκά στοιχεία έχουν απιευχθεί αποδόσεις στο εύρος 25-32% σε μορφή απλών (*single junction*) αλλά και πολλαπλών δομών του (*multi junction*). [24]

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία *GaAs* είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που ευνοεί την χρήση τους σε εφαρμογές ηλιακών συγκεντρωτικών συστημάτων (*solar concentrators*). Ακόμα, τα Φ/Β στοιχεία *GaAs* αντέχουν σε πολύ υψηλές ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας, γεγονός που σε συνδυασμό με τις πολύ υψηλές αποδόσεις τους τα καθιστά ιδανικά για χρησιμοποίηση σε διαστημικές εφαρμογές.

Όμως, το γάλλιο, που είναι παραπροϊόν της ρευστοποίησης άλλων μετάλλων όπως αλουμινίου και ψευδάργυρου, είναι πιο σπάνιο ακόμα και από τον χρυσό. Επιπλέον, το αρσενικό έχει το βασικό μειονέκτημα ότι είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδες. Το μεγαλύτερο όμως μειονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι το υπερβολικά ακριβό υπόστρωμα πάνω στο οποίο εναποτίθεται το *GaAs*, το οποίο ανεβάζει κατά πολύ το κόστος κατασκευής τους. [20]

Λόγω του υψηλού κόστους τους, τα Φ/Β στοιχεία *GaAs* και σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν πιο πάνω στο κείμενο, χρησιμοποιούνται κυρίως σε διαστημικές εφαρμογές. Ωστόσο, για επίγεια εφαρμογή τους, είναι επιθυμητό να δημιουργηθούν στοιχεία με τιμές ανταγωνιστικές των Φ/Β στοιχείων λεπτών υμενίων

άλλων τεχνολογιών. Μία προσπάθεια ήταν να γίνει εναπόθεση *GaAs* σε χαμηλού κόστους υπόστρωμα, όπως γυαλί, μέταλλο ή κεραμικό υπόστρωμα. Όμως, με αυτόν τον τρόπο παράχθηκαν Φ/Β στοιχεία με πολύ χαμηλές αποδόσεις της τάξης των 9-12%. Γι' αυτό τον λόγο γίνονται προσπάθειες σε ερευνητικό επίπεδο να δημιουργηθούν οικονομικά υποστρώματα τα οποία να μην μειώνουν την απόδοση των στοιχείων και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε επίγειες εφαρμογές. [24]

Στην *Εικόνα (2.9)* απεικονίζεται ένα Φ/Β πάνελ *GaAs*.



*Εικόνα (2.9): Φ/Β πάνελ GaAs.* [20]

### 2.2.3.3 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Τελουριούχου Καδμίου (CdTe)

Το *τελουριούχο κάδμιο* είναι χρόνια γνωστό ότι έχει το ιδανικό ενεργειακό διάκενο, 1.45eV, το οποίο είναι πολύ κοντά στο ηλιακό φάσμα κάτι που του δίνει σοβαρά πλεονεκτήματα όπως την δυνατότητα να απορροφά το 99% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι σύγχρονες τεχνικές έχουν αποδόσει ηλιακές κυψέλες CdTe με αποδόσεις μεγαλύτερες των 15%, ενώ έχουν κατασκευασθεί φωτοβολταϊκά πλαίσια με αποδόσεις περί τα 9%. [18]

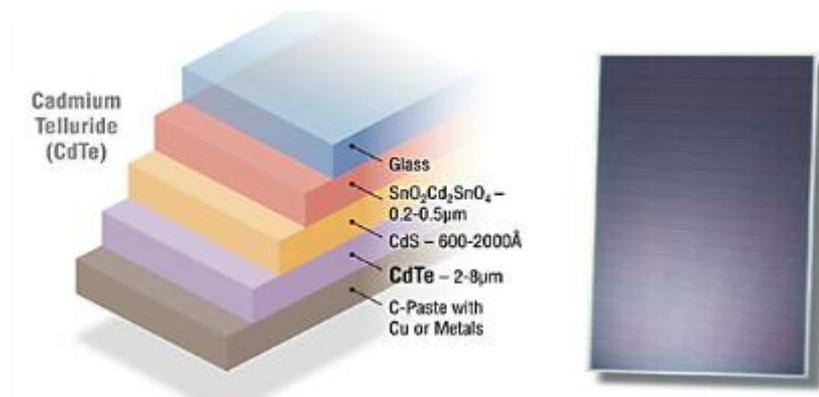
Τα Φ/Β στοιχεία *CdTe* σε σύγκριση με τα άλλα Φ/Β στοιχεία λεπτών υμενίων, είναι πιο εύκολο να εναποτεθούν και κυρίως πιο εύκολο να κατασκευασθούν σε μεγάλη γραμμή παραγωγής. Για την κατασκευή τους έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετοί μέθοδοι χαμηλού κόστους που έχουν αποδόσει ηλιακές κυψέλες με αποδόσεις από 10 έως 16%. Ορισμένες τεχνολογίες εναποθέσεις χαμηλού κόστους είναι, *closed – space sublimation (CSS)*, *spray deposition (SD)*, *screen printing (SP)*, *electrodeposition (ED)*. Όλες οι παραπάνω τεχνολογίες εφαρμόζονται για μεγάλες γραμμές παραγωγής από πολλές εταιρίες. [24]

Όμως, ένα σημαντικό πρόβλημα των Φ/Β στοιχείων *CdTe* είναι η τοξικότητα του καδμίου και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν εξαιτίας της. Γι' αυτό



το λόγο, η εταιρία **First Solar** έχει ανακοινώσει πρόγραμμα ανακοίκλωσης για τα Φ/Β στοιχεία *CdTe* που αποσύρονται. Η **First Solar** αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες εταιρίες παραγωγής Φ/Β στοιχείων *CdTe* και έχει κάνει ιδιαίτερα δημοφιλή την συγκεκριμένη τεχνολογία ανάμεσα στις τεχνολογίες λεπτών υμενίων κυρίως λόγω της υψηλής απόδοσης που έχει επιτύχει στην διαδικασία παραγωγής, γεγονός που δίνει την δυνατότητα να μειωθεί σημαντικά το κόστος παραγωγής και να κάνει την συγκεκριμένη τεχνολογία ιδιαίτερα ανταγωνιστική έναντι των υπολοίπων. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα είναι η έλλειψη του τελλουρίου, η οποία μπορεί ενδεχομένως να οδηγήσει σε αύξηση της τιμής των Φ/Β στοιχείων *CdTe*. [18]

Στην *Εικόνα (2.10)* απεικονίζεται μία ηλιακή κυψέλη *CdTe* σε τομή.



*Εικόνα (2.10): (α) Αριστερά Φ/Β στοιχείο *CdTe* σε τομή. [25] (β) Δεξιά Φ/Β πάνελ *CdTe*. [20]*

#### **2.2.3.4 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Χαλκοπυρίτη (CIS/CIGS)**

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία *χαλκοπυρίτη (CIS/CIGS)*, συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων σε συνδυασμό με την απόδοση και την σταθερότητα των φωτοβολταϊκών στοιχείων *κρυσταλλικού πυριτίου*. Θεωρείται ότι τα Φ/Β στοιχεία *χαλκοπυρίτη* θα καταλάβουν ένα σημαντικό μέρος της παγκόσμιας αγοράς φωτοβολταϊκών μόλις αρχίσει η μαζική παραγωγή τους. [26]

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

- i. Έχουν σημειωθεί υψηλά ποσοστά απόδοσης συγκρίσιμα με αυτά των Φ/Β στοιχείων κρυσταλλικού πυριτίου.

- ii. Παρουσιάζουν σταθερότητα συγκρίσιμη με αυτή των Φ/Β κρυσταλλικού πυριτίου.
- iii. Έχουν χαμηλό κόστος κατασκευής, που είναι και από τα βασικά πλεονεκτήματα των Φ/Β στοιχείων λεπτών υμενίων.
- iv. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά ακατέργαστα υλικά.
- v. Προσαρμόζονται σε πολλές εφαρμογές με μεγάλη ευκολία.
- vi. Πραγματοποιείται μεγάλου εύρους παγκόσμια έρευνα για την ανάπτυξη των Φ/Β στοιχείων *CIS/CIGS*. [26]

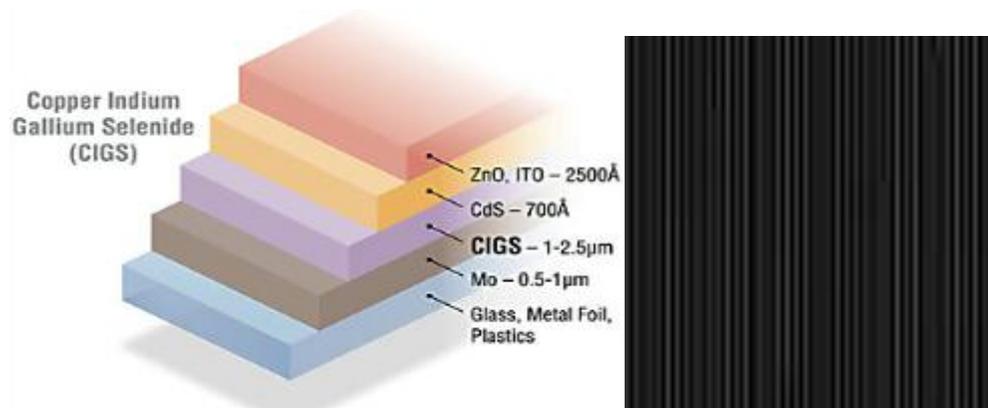
Το ενεργό τμήμα των Φ/Β στοιχείων *CIS/CIGS* αποτελείται κυρίως από δύο τριαδικά κράματα, τον δισεληνοϊνδιούχο χαλκό (*CIS: Copper Indium Diselenide*), και τον δισεληνογαλλιούχο χαλκό (*CIGS: Copper Indium Gallium Diselenide*). Αμφότεροι έχουν παρόμοια δομή. Ο δισεληνοϊνδιούχος χαλκός,  $CuInSe_2$ ,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

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

Παρόλο που τα Φ/Β στοιχεία *CIS/CIGS* έχουν τις υψηλότερες αποδόσεις ανάμεσα στις τεχνολογίες λεπτών υμενίων, οι αποδόσεις των μεγάλων πάνελ Φ/Β στοιχείων *CIS/CIGS* κυμαίνονται από 11% έως 13%. Η υψηλότερη απόδοση έχει επιτευχθεί από την εταιρία **Miasole** σε Φ/Β πάνελ  $1m^2$  και είναι 13.8%, όπως μετρήθηκε

απο το *NREL*. Νέο ρεκόρ απόδοσης έχει σημειωθεί από την εταιρία *Avancis GmbH H&Co* και είναι 15.1% αλλά για Φ/Β πλαίσιο 30 x 30 cm<sup>2</sup>. [27]

Το βασικό πρόβλημα που ανακύπτει με τα Φ/Β στοιχεία *CIS/CIGS* (εικ.(2.11)) είναι ότι το ίδιο υπάρχει σε περιορισμένες ποσότητες στην φύση. [27]



*Εικόνα (2.11): (α) Αριστερά Φ/Β στοιχείο CIGSσε τομή [25], (β) ΔεξιάΦ/Β πάνελCIGS.[20]*

### • Οργανικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Τα *οργανικά* φωτοβολταϊκά στοιχεία, λεπτού υμένα οργανικής φύσεως ή τυπωμένα Φ/Β πλαίσια, έχουν το βασικό πλεονέκτημα έναντι των άλλων φωτοβολταϊκών πλαισίων, ότι είναι *εύκαμπτα* (εικ. (2.12)). Η δομή τους, που τα κάνει εύκαμπτα, δίνει τη δυνατότητα να τοποθετηθούν σε οποιαδήποτε βάση στην οποία δεν μπορούν να τοποθετηθούν συμβατικά Φ/Β πλαίσια κρυσταλλικού πυριτίου ή ανόργανα Φ/Β πλαίσια τεχνολογίας λεπτού υμενίου. Τα οργανικά Φ/Β πλαίσια λεπτού υμενίου δεν αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των ημιαγωγών τους, καθώς το διηλεκτρικό φαινόμενο δεν είναι τόσο ισχυρό. Αυτό οδηγεί σε μεγάλη αλληλεπίδραση αρνητικών και θετικών φορτίων. Ακόμα ένα χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ότι οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι άμορφοι και γι' αυτό η μετάδοση φορτίου είναι πιο δύσκολη εν συγκρίσει με την μετάδοση σε υλικά με κρυσταλλική δομή. [28]

Ένα πλεονέκτημα όμως των οργανικών Φ/Β πλαισίων είναι ότι μπορούν να διατεθούν κατά παραγγελία και σύμφωνα με τις ανάγκες που επιθυμείται να καλύψουν. Ακόμα, τα οργανικά Φ/Β στοιχεία μπορούν να κατασκευασθούν χρησιμοποιώντας οικονομικές μεθόδους. Τα οργανικά Φ/Β στοιχεία εν καιρώ αναμένεται να αναπτυχθούν περαιτέρω και να διατεθούν στην παραγωγή με ανταγωνιστικές αποδόσεις, μεγαλύτερες του 3% που είναι και η μεγαλύτερη απόδοση που έχει σημειωθεί έως τώρα. [23]

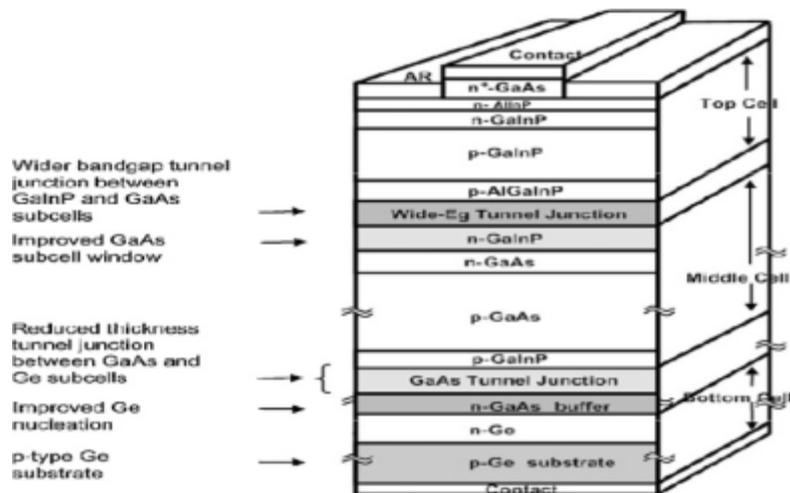


Εικόνα (2.12): Οργανικό Φ/Β στοιχείο λεπτού υμενίου. [29]

#### 2.2.4 Φ/Β Στοιχεία Πολλαπλών Στρωμάτων (multijunction/tandem solar cells)

Στα Φ/Β στοιχεία, δεν μπορεί να γίνει εκμετάλλευση όλου του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς τα φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από αυτή του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγικού υλικού, τα διαπερνούν χωρίς καμία απορρόφηση. Τα Φ/Β στοιχεία *πολλαπλών στρωμάτων* (*multijunction/tandem solar cells*) είναι ενώσεις από πολλά στρώματα φωτοβολταϊκών υλικών με διαφορετικά ενεργειακά διάκενα μεταξύ τους (εικ. (2.13)). Τα ανεκμετάλλευτα φωτόνια του πρώτου στρώματος Φ/Β υλικού, το οποίο έχει και το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο από τα υπόλοιπα στρώματα, συνεχίζουν την πορεία προς το δεύτερο Φ/Β υλικό, το οποίο έχει μικρότερο ενεργειακό διάκενο από το πρώτο, ώστε να διεγείρουν τους φορείς του.

Η μέθοδος κατασκευής των Φ/Β στοιχείων λεπτών υμενίων έχει συνδυαστεί με αυτή την δομή Φ/Β στοιχείων, χρησιμοποιώντας άμορφο πυρίτιο, δισεληνοϊνδιούχο χαλκό, αρσενιούχο γάλλιο και άλλα στοιχεία, που οδήγησαν στην παραγωγή φωτοβολταϊκών διατάξεων μέγιστης απόδοσης έως και 43,5% από την εταιρία *Solar Junction*. [30] Μία Φ/Β διάταξη αποτελούμενη από στρώματα Φ/Β στοιχείων, αρσενικούχου γαλλίου (GaAs), ίνδιο-γάλλιο-φωσφίδιο (InGaP) έχει πετύχει απόδοση 39%, ενώ πρόσφατα η *NREL* ανακοίνωσε την δημιουργία Φ/Β στοιχείου τριπλού στρώματος με απόδοση 40,8%. Συνήθως, τα Φ/Β στοιχεία πολλαπλών στρωμάτων κατασκευάζονταν σε υπόστρωμα αρσενικούχου γαλλίου (GaAs). Όμως, με στόχο να μειωθεί το κόστος κατασκευής και να αυξηθεί η στιβαρότητά της, χρησιμοποιείται το γερμάνιο (Ge) σαν υπόστρωμα. [18]

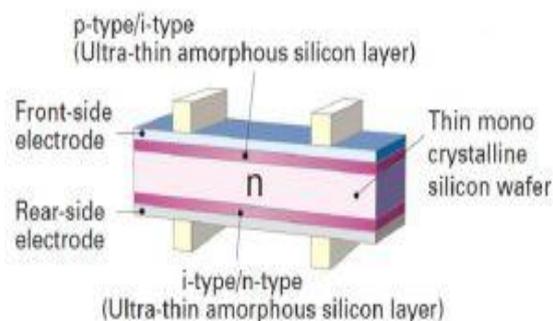


Εικόνα (2.13): Φωτοβολταϊκό στοιχείο πολλαπλών στρωμάτων. [18]

## 2.2.5 Υβριδικά Φωτοβολταϊκά στοιχεία (Hybrid Solar Cells)

Ένα υβριδικό φωτοβολταϊκό στοιχείο αποτελείται από στρώσεις υλικών διάφορων Φ/Β τεχνολογιών. Τα πιο εμπορικά υβριδικά Φ/Β στοιχεία αποτελούνται από δύο στρώσεις άμορφου πυριτίου, πάνω και κάτω, ενώ ενδιάμεσα υπάρχει μία στρώση μονοκρυσταλλικού πυριτίου (εικ. (2.14)), *HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer)*. [20]

Κατασκευάζονται από την εταιρία *Sanyo Solar* στην Ιαπωνία και οι απόδοση των ηλιακών κυψελών που έχουν κατασκευάσει κυμαίνεται περί τα 21%, για ηλιακές κυψέλες μεγέθους 101 cm<sup>2</sup>. Πέραν της υψηλής τους απόδοσης, τα υβριδικά Φ/Β έχουν το πλεονέκτημα της υψηλής απόδοσης σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και της υψηλής απόδοσης στη διάχυτη ακτινοβολία, δηλαδή σε συνθήκες νέφωσης. Ένα μειονέκτημα των υβριδικών Φ/Β στοιχείων είναι ότι είναι πιο ακριβά από τα Φ/Β στοιχεία των άλλων τεχνολογιών. [19]



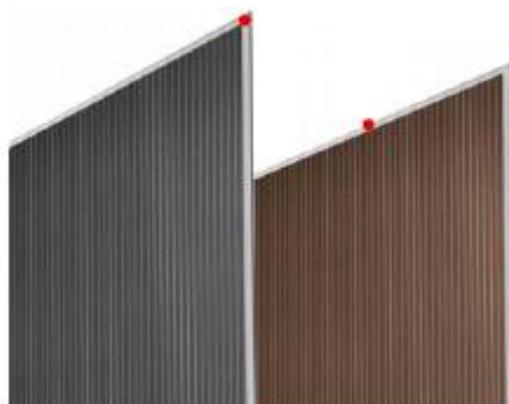
Εικόνα (2.14): Υβριδική φωτοβολταϊκή κυψέλη κατασκευασμένη από την εταιρία *Sanyo Solar*. [31]

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

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

Η δομή διπλού στρώματος ημιαγωγών εκμεταλλεύεται με τον καλύτερο δυνατό τρόπο το ηλιακό φάσμα διότι τα δύο στρώματα πυριτίου μετατρέπουν μεγαλύτερο μέρος της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική. Το στρώμα άμορφου πυριτίου είναι ευαίσθητο στην ορατή περιοχή της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ το στρώμα μικροκρυσταλλικού πυριτίου μετατρέπει το υπέρυθρο τμήμα του φάσματος σε ηλεκτρισμό. Σαν αποτέλεσμα, ένα πλαίσιο που βασίζεται στην *τεχνολογία micromorph* είναι κατά 50% αποδοτικότερο απ' ό,τι ένα πλαίσιο που βασίζεται στη συμβατική τεχνολογία άμορφου πυριτίου.

Τα panels της εταιρείας Heliosphera φαίνονται στην *Εικόνα 2.15*.



*Εικόνα (2.15): Υβριδικά φωτοβολταϊκά panels τεχνολογίας micromorph της εταιρείας Heliosphera*

### 2.3 Η δομή φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων

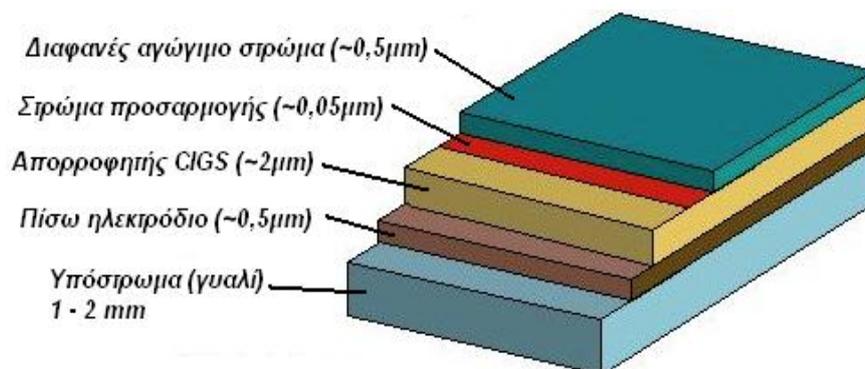
Η κατασκευή των ηλιακών κυψελών με την τεχνολογία των λεπτών υμενίων, γίνεται με απλό τρόπο, εγκλωβίζοντας το υλικό του ημιαγωγού ανάμεσα σε δύο επίπεδα, σαν «sandwich» όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (2.16)*. Επαναλαμβάνοντας τη

διαδικασία σε καθορισμένα διαστήματα, δημιουργούνται διαδοχικές κυψέλες, οι οποίες συνιστούν το Φ/Β πλαίσιο.

Μία τυπική ηλιακή κυψέλη αποτελείται από τα τρία βασικά συστατικά:

- i. Το πίσω ηλεκτρόδιο, το οποίο αποτελεί μία μεταλλική επαφή.
- ii. Τον ημιαγωγό τύπου-p απορροφητή, που αποτελεί την ενεργό περιοχή της κυψέλης.
- iii. Το πρόσθιο ηλεκτρόδιο που αποτελεί διαφανές αγώγιμο οξείδιο (*TCO: Transparent Conductive Oxide*)

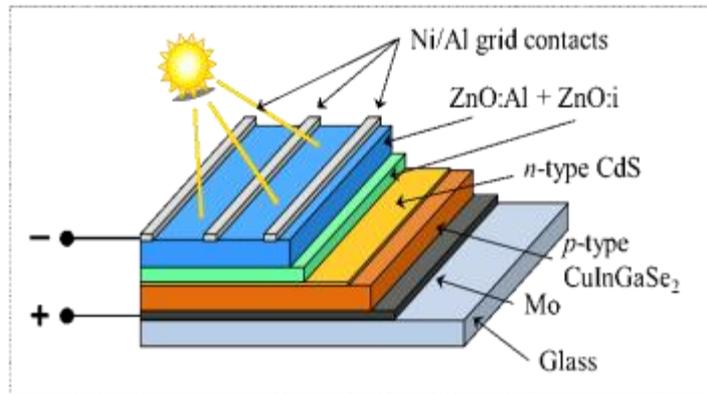
Τα παραπάνω επίπεδα εναποτίθενται πάνω σε γυάλινο ή πλαστικό υπόστρωμα, ενώ ανάμεσα στον απορροφητή και το πρόσθιο ηλεκτρόδιο παρεμβάλλεται ένα στρώμα προσαρμογής (*buffer layer*), το οποίο είναι απαραίτητο για τον σχηματισμό της ετεροένωσης p-n. [32]



**Εικόνα (2.16):** Η δομή μίας ηλιακής κυψέλης λεπτού υμενίου. [32]

## 2.4 Η δομή του φωτοβολταϊκού στοιχείου τεχνολογίας CIS-CIGS

Η δομή που έχει επικρατήσει για την κατασκευή Φ/Β στοιχείων *CIS/CIGS* (εικ.(2.17)), έχει σαν βασικό στοιχείο την ετεροένωση  $CdS/Cu(InGa)Se_2$ . Ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται γυαλί ασβεστούχου νατρίου πάνω στο οποίο εναποτίθεται μία στρώση *Mo* πάχους συνήθως 1  $\mu m$  και το οποίο λειτουργεί ως ο οπίσθιος ακροδέκτης του Φ/Β στοιχείου. Το  $Cu(InGa)Se_2$  εναποτίθεται πάνω στο στρώμα *Mo* και είναι ο απορροφητής (ημιαγωγός τύπου-p) του Φ/Β στοιχείου. Το τμήμα αυτό έχει πάχος 1-2 $\mu m$ . Η ετεροένωση p-n ολοκληρώνεται με την εναπόθεση του στρώματος *CdS* (ημιαγωγός τύπου-n), συνήθως πάχους 50 nm, πάνω στο  $Cu(InGa)Se_2$  με αποτέλεσμα την δημιουργία της ετεροένωσης *CIGS / CdS* και με τον ψεκασμό ενός ενδογενούς τμήματος *i-ZnO*, πάχους συνήθως 50 - 70 nm, και ενός ισχυρά νοθευμένου τμήματος *ZnO*. [30]



Εικόνα (2.17): Η δομή ηλιακής κυψέλης  $\Phi/B$  στοιχείου CIGS. [33]



# 3

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΗ CIS/CIGS ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

### 3.1 Εισαγωγή

*Λεπτό υμένιο* ονομάζουμε το λεπτό στρώμα που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-στόχου πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (*bulk*) υλικού και που η μία διάστασή του είναι τάξης μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. [34]

Τα λεπτά υμένια είναι στρώματα με πάχος που κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα (nm) έως και μερικά μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ). [35]

Τα λεπτά υμένια παρέχουν σήμερα σημαντικές λύσεις σε ποικίλους τομείς της σύγχρονης τεχνολογίας και αποτελούν ένα σύγχρονο αντικείμενο έρευνας. Κατάλληλες μονοστρωματικές και πολυστρωματικές επικαλύψεις, δηλαδή συστήματα ενός ή περισσοτέρων υμενίων, στην επιφάνεια ενός υποστρώματος, είναι δυνατόν να μεταβάλλουν τις μηχανικές, τις χημικές, τις ηλεκτρικές και τις οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας, με αντίστοιχο αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη επιφανειακή αντοχή, αδιαβρωτική προστασία, μεγάλη ή μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεταβολή των ιδιοτήτων ανάκλασης του φωτός από το υλικό, αντίστοιχα. Η συνδυασμένη δράση επιστρώματος και υποστρώματος παρέχει ιδιότητες που υπερέχουν σημαντικά αυτών του απλού υποστρώματος. Επιπλέον η παρατήρηση νέων φαινομένων, που οφείλονται στη δομή του επιστρώματος και σε επιφανειακές αλληλεπιδράσεις, ανοίγουν νέους δρόμους έρευνας και οδηγούν στο σχεδιασμό νέων «τεχνικών υλικών». [36]

Τα λεπτά υμένια έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των αντίστοιχων στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και τη δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεή. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος με θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης του αντίστοιχου υλικού, ενώ η ανάπτυξη του υμενίου γίνεται σε συνθήκες μη

θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι καθοριστικές για τον σχηματισμό διάφορων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών. [37]

### 3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Τα λεπτά υμένια είναι δυνατόν να εναποτεθούν με φυσικές και χημικές μεθόδους ή και με συνδυασμό αυτών. Πέραν των ηλεκτρολυτικών μεθόδων στην βιομηχανική παραγωγή λεπτών υμενίων κυριαρχούν οι μέθοδοι εναπόθεσης φυσικών και χημικών ατμών, με ή χωρίς δημιουργία πλάσματος.

Οι δύο σημαντικότερες κατηγορίες τεχνικών ανάπτυξης που χρησιμοποιούνται είναι:

1. Η Χημική Εναπόθεση Ατμών (**C.V.D.: Chemical Vapor Deposition**)
2. Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (**P.V.D.: Physical Vapor Deposition**)

Όταν κατά την δημιουργία ή τη μεταφορά του ατμού ή την εναπόθεση του λεπτού στρώματος λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις, τότε θεωρούμε ότι η επίστρωση γίνεται με Χημική Εναπόθεση Ατμών (**C.V.D.: Chemical Vapor Deposition**).

Όταν το υμένιο δημιουργείται με φυσική μεταφορά και συμπύκνωση του ατμού, χωρίς χημική αντίδραση, έχουμε απλή εναπόθεση ατόμων, ιόντων, μορίων ή συσσωματωμάτων στην επιφάνεια του υποστρώματος και η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως μέθοδος Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (**P.V.D.: Physical Vapor Deposition**). [36]

#### 3.2.1 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (**P.V.D.: Physical Vapor Deposition**)

Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (**P.V.D.**) περιλαμβάνει μία ποικιλία από διαδικασίες εναπόθεσης εν κενώ και είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει οποιαδήποτε από μία ποικιλία μεθόδων για την εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα, με την συμπύκνωση πάνω σε αυτό του ατμοποιημένου υλικού που χρησιμοποιείται για την δημιουργία του επιθυμητού υμενίου. Η μέθοδος περιλαμβάνει καθαρά φυσικές διεργασίες, όπως η εξάτμιση υπό κενό σε υψηλή θερμοκρασία με επακόλουθη συμπύκνωση, ή βομβαρδισμό με πλάσμα του υποστρώματος για τη δημιουργία πυκνού και σκληρού επιστρώματος. Ο όρος φυσική εναπόθεση ατμού δόθηκε από τους **C.F. Power, J.H. Oxley** και **J.M. Blocher** στο βιβλίο τους με τίτλο «**Vapor Deposition**» το 1966 αν και ο **Michael Faraday** χρησιμοποιούσε τη μέθοδο P.V.D. είδη από το 1838. [38]

Κατά τη μέθοδο αυτή, δεν λαμβάνει χώρα καμία χημική αντίδραση κατά την εναπόθεση. Η διαδικασία ανάπτυξης των λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ιόντων, ατόμων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος. [36]

Η φυσική εναπόθεση ατμών αφορά ξηρές μεθόδους εναπόθεσης σε περιβάλλον κενού όπου το προς εναπόθεση υλικό βρίσκεται εντός ενός περιβάλλοντος υψηλής ενέργειας και εντροπίας έτσι ώστε σωματίδια (ιόντα, άτομα, μόρια) να διαφεύγουν από την επιφανειά του. Απέναντι από το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά την ενέργεια των σωματιδίων που φθάνουν στην επιφανειά του, επιτρέποντας τον σχηματισμό ενός στερεού επιστρώματος. Η ύπαρξη περιβάλλοντος κενού μέσα στο οποίο γίνεται η διαδικασία της εναπόθεσης εξυπηρετεί την ανεμπόδιση από συγκρούσεις μεταφορά των σωματιδίων. Ουσιαστικά αυξάνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή των σωματιδίων. Καθώς τα περισσότερα σωματίδια έχουν την τάση να ακολουθούν μια ευθεία διαδρομή, τα εναποτιθέμενα με φυσικό τρόπο υμένα είναι τις περισσότερες φορές καλά διατεταγμένα. [35]

Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές P.V.D. είναι:

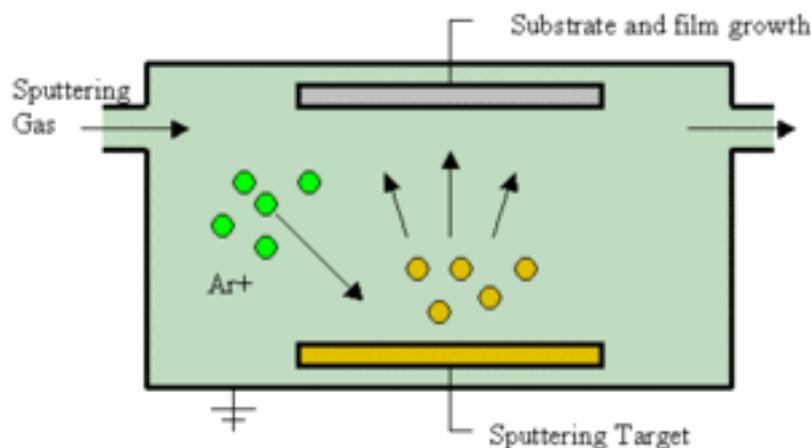
#### **3.2.1.1 Η εξάχνωση σε κενό (Vacuum Evaporation)**

Ατμοί προερχόμενοι από θερμαινόμενο στερεό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια ψυχρού υποστρώματος σε χαμηλή πίεση παρέχοντας έναν ικανοποιητικό ρυθμό εναπόθεσης. Η θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού γίνεται μέσω ηλεκτρικής αντίστασης, ηλεκτρικού τόξου, ή με έκθεση σε ακτινοβολία ή σε δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι οι μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης, καθώς και η σχετικά απλή διάταξη η οποία απαιτείται. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας, καθώς και η παρατηρούμενη μειωμένη πρόσφυση του υμενίου.

Η τεχνική λειτουργεί αποτελεσματικά για εναποθέσεις απλών μετάλλων. Εξελιγμένα συστήματα κάνουν χρήση ηλεκτρονικής δέσμης για την πραγματοποίηση της εξάχνωσης (*electron beam, e-beam*), ενώ το πάχος του υμενίου μετριέται κατά την διάρκεια της εναπόθεσης με την βοήθεια ταλαντούμενου πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου.[36]

### 3.2.1.2 Εναπόθεση μέσω πλάσματος (Plasma Sputtering)

Από την επιφάνεια του προς εναπόθεση υλικού (στόχου) εκπέμπονται επιφανειακά άτομα ή μόρια με βομβαρδισμό ενεργών ιόντων αδρανούς αερίου (π.χ. αργό, *εικ. (3.1)*).



*Εικόνα (3.1): Εναπόθεση μέσω πλάσματος (Plasma Sputtering).* [39]

Ανάλογα με τις συνθήκες της ενεργειακής ανταλλαγής διακρίνονται τα είδη:

- i. **DC sputtering:** Χρησιμοποιείται τροφοδοσία συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης. Τα θετικά ιόντα ενός αερίου πλάσματος (πηγή ιόντων) έλκονται από τον αρνητικά φορτισμένο στόχο μεταφέροντας την ενέργεια τους στα άτομα του στόχου μέσω κρούσεων. Οι κρούσεις αυτές έχουν ως συνέπεια την εκτίναξη του υλικού του στόχου και στην συνέχεια την εναπόθεσή του στο υπόστρωμα.
- ii. **RF sputtering:** όπου χρησιμοποιώντας πεδίο ραδιοσυχνοτήτων περιορίζεται η εκκένωση στην περιοχή του στόχου.
- iii. **Magnetron sputtering:** όπου με τη χρήση ισχυρών μαγνητικών πεδίων από μόνιμους μαγνήτες επιτυγχάνεται χωρικός περιορισμός του πλάσματος και αύξηση της ομοιομορφίας του παραγόμενου υμενίου.
- iv. **Reactive DC ή RF sputtering:** όπου αποτελεί μία παραλλαγή των ανωτέρω με χρήση χημικά ενεργού στοιχείου, π.χ. οξυγόνου για την εναπόθεση οξειδίου, αλογόνων για την παραγωγή αλογονιδίων κ.τ.λ. [36]

### **3.2.1.3 Ιοντική επιμετάλλωση (Ion Plating)**

Η Ιοντική Επιμετάλλωση (*Ion Plating*) είναι μια υβριδική μέθοδος η οποία παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική εξάχνωση. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται πριν φθάσει στο υπόστρωμα. Ο ιονισμός των σωματιδίων επιτυγχάνεται είτε με εκκένωση αίγλης αερίου είτε συνηθέστερα με δημιουργία πλάσματος. Στην περίπτωση της ιοντικής επιμετάλλωσης με τη βοήθεια πλάσματος, τα ιόντα επιταχύνονται λόγω του υψηλού αρνητικού δυναμικού (5KV) που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα. Τα επιταχυνόμενα ιόντα και τα υψηλής ενέργειας ουδέτερα άτομα λόγω των φαινομένων ανταλλαγής φορτίου μέσα στο πλάσμα εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος με ένα εύρος ενεργειών. Σημαντική ιδιότητα των υμενίων που παράγονται με τη συγκεκριμένη τεχνική και παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές, είναι η καλή σύμφυσή τους με το υπόστρωμα εξαιτίας του συνεχούς βομβαρδισμού από ιόντα που απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος.

Η ιοντική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμμάτων αυτών όπως του τιτανίου, αργιλίου, χαλκού, χρυσού και παλλαδίου. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παραγωγή θαλάμων ακτίνων X (*X-Ray tubes*), παρεμβυσμάτων από αργίλιο για θαλάμους κενού, διακοσμητικών ειδών, εξαρτημάτων για αεροδιαστημικές εφαρμογές κ.α. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των υμενίων παίζει, εκτός από τις συνθήκες εναπόθεσης, η θερμοκρασία του υποστρώματος. [40]

### **3.2.1.4 Παλμική εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition, P.L.D.)**

Η P.L.D. είναι μία πολύ απλή τεχνική κατά την οποία δέσμη παλμικού laser κατευθύνεται σε θάλαμο κενού και προσπίπτει σε υλικό στόχο. Απέναντι και σε μικρή απόσταση από το στόχο τοποθετείται το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η εναπόθεση. Η απορρόφηση της δέσμης από το στόχο προκαλεί εκρηκτική φωτοαποδόμηση (*photo ablation*) του στόχου και παραγωγή πλάσματος. Τα σωματίδια που προκύπτουν οδεύουν υπό κενό με μεγάλες ταχύτητες προς το υπόστρωμα και τελικά εναποτίθενται σε αυτό. [36]

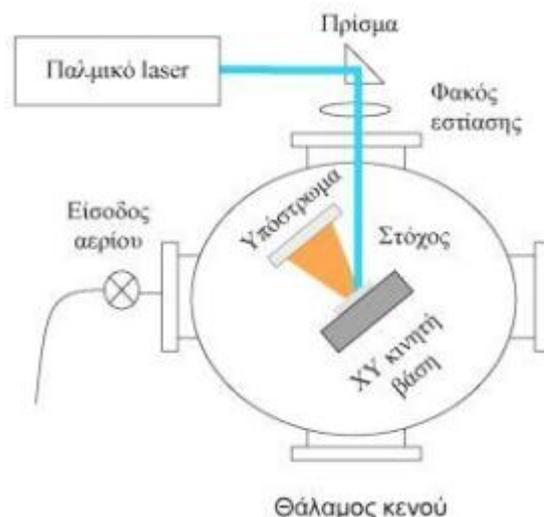
Όμως, στην πράξη η διαδικασία εναπόθεσης με την τεχνική P.L.D. δεν είναι τόσο απλή, καθώς ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων καθορίζει την ποιότητα του υμενίου, όπως η θερμοκρασία του υποστρώματος, η ροή ενέργειας και το μήκος κύματος της δέσμης του laser ή η πίεση του περιβάλλοντος αερίου. Μεταβολή αυτών των ιδιοτήτων

επιτρέπει την διαμόρφωση των ιδιοτήτων των υμενίων, ώστε να είναι κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές. Βέβαια, η βελτιστοποίηση της διεργασίας απαιτεί σημαντικό χρόνο και προσπάθεια. Πράγματι, μεγάλο μέρος της αρχικής έρευνας πάνω στην μέθοδο συγκεντρωνόταν στην εμπειρική βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης για συγκεκριμένα υλικά και εφαρμογές, χωρίς να γίνεται προσπάθεια κατανόησης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα καθώς το υλικό μεταφέρεται από το στόχο στο υπόστρωμα. [41]

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τις διεργασίες P.L.D. είναι πολύπλοκα και κατατάσσονται κατά χρονική σειρά και σύμφωνα με το είδος της αλληλεπίδρασης ως εξής:

- i. Αλληλεπίδραση της δέσμης του laser με το στόχο έχοντας ως αποτέλεσμα την εκρηκτική φωτοαποδόμηση επιφανειακού στρώματος του στόχου, την παραγωγή του πλάσματος και πιθανά την αλληλεπίδρασή του με τη διερχόμενη δέσμη.
- ii. Ανισότροπη αδιαβατική εκτόνωση του πλάσματος στο κενό ή σε αέριο.
- iii. Αλληλεπίδραση των παραγόμενων σωματιδίων με την επιφάνεια του υποστρώματος με αποτέλεσμα την εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου. [36]

Στην *Εικόνα (3.2)* φαίνεται η τυπική διάταξη της P.L.D. . Η δέσμη του laser παράγεται εκτός του θαλάμου εναπόθεσης. Επιπροσθέτως, τα οπτικά όργανα, όπως οι φακοί και τα κάτοπτρα, των οποίων ο ρόλος είναι να κατευθύνουν και να εστιάζουν την δέσμη του laser, τοποθετούνται πριν την είσοδο της δέσμης στο θάλαμο. Εντός του θαλάμου η δέσμη κατευθύνεται προς το στόχο. Για την εξασφάλιση ομοιόμορφης αποδόμησης του στόχου, αυτός μπορεί να μετατοπίζεται, με τη βοήθεια κατάλληλου μηχανισμού, κάθετα, οριζόντια ή και περιστροφικά, ενώ η δέσμη παραμένει σταθερή. Απέναντι από το στόχο τοποθετείται σε κατάλληλη απόσταση το υπόστρωμα. [41]



**Εικόνα (3.2):** Διάταξη εναπόθεσης λεπτών υμενίων με την τεχνική P.L.D. [41]

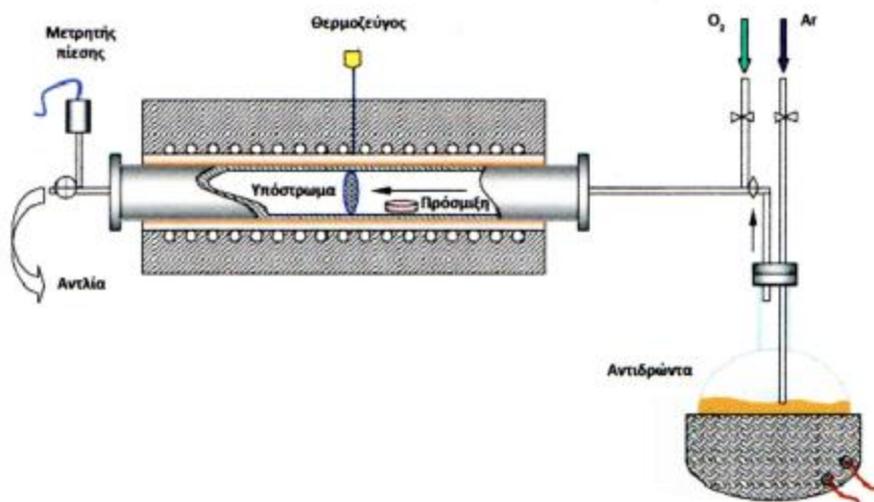
### 3.2.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών (C.V.D.: Chemical Vapor Deposition)

Η χημική εναπόθεση ατμών, C.V.D., είναι μία χημική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας και υψηλής ποιότητας στερεών υλικών. Η τεχνολογία χρησιμοποιείται συχνά στην βιομηχανία των ημιαγωγών για την παραγωγή λεπτών υμενίων. [42]

Με τη μέθοδο του θερμικού C.V.D. ένα στερεό εναποτίθεται πάνω σε μία, συνήθως θερμαινόμενη, επιφάνεια ως αποτέλεσμα της αντίδρασης υλικών στην αέρια φάση εντός κατάλληλου αντιδαστήρα κενού. Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται για χημική αντίδραση ονομάζονται πρόδρομα υλικά (*precursors*) και περιέχουν ως συστατικό τους, το προς απόθεση υλικό. Εν αντιθέσει με τις φυσικές μεθόδους, το υλικό που αποτίθεται δεν έχει ακριβώς την ίδια χημική σύσταση με το πρόδρομο υλικό, ενώ στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι δυνατόν να συμμετέχουν δύο φάσεις και συγκεκριμένα η αέρια φάση των αντιδραστηρίων και η στερεή του υποστρώματος. Συχνά, κατά την διάρκεια της διαδικασίας, σχηματίζονται πτητικά παραπροϊόντα, τα οποία απομακρύνονται από τον θάλαμο της αντίδρασης με την ροή αερίου. [36]

Η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών ξεκινά με την μεταφορά των πρόδρομων υλικών μέσα σε έναν αντιδαστήρα. Τα πρόδρομα αυτά υλικά βρίσκονται σε αέρια φάση και μεταξύ τους λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Μετά την εισαγωγή τους μέσα στον αντιδαστήρα, αυτά διαχέονται και προσροφώνται στην επιφάνεια του

υποστρώματος. Το υπόστρωμα τοποθετείται στον αντιδραστήρα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η διάταξη της μεθόδου C.V.D. φαίνεται στην *Εικόνα (3.3)*. [43]



*Εικόνα (3.3): Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της μεθόδου C.V.D.* [43]

Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες χημικής εναπόθεσης ατμών (C.V.D.) οι οποίες διαφέρουν στις χημικές αντιδράσεις που ξεκινούν την διαδικασία και στις συνθήκες που επικρατούν κατά την διάρκεια της διαδικασίας.

### 1. Plasma C.V.D.

Κατά τη μέθοδο του *plasma-C.V.D.*, τα αντιδρώντα οδηγούνται σε περιβάλλον ραδιοσυχνότητας υψηλής ενέργειας (*RF*) ή μικροκυμάτων, ή σε εκκένωση συνεχούς ρεύματος (*DC*), όπου διασπώνται και στη συνέχεια εναποτίθενται τα συμπυκνωμένα μέρη ως λεπτό επίστρωμα. [36]

- i. *C.V.D.* υποβοηθούμενο από πλάσμα δημιουργούμενων μέσω μικροκυμάτων (*Microwave plasma-assisted, MPCVD*)
- ii. *C.V.D.* μέσω εμπλουτισμένου πλάσματος (*Plasma-Enhanced C.V.D., PECVD*)
- iii. *C.V.D.* μακρινού ενισχυμένου πλάσματος (*Remote plasma-enhanced C.V.D, RPECVD*) [42]

### 2. Laser Induced C.V.D. (LCVD)

Η διάσπαση των πρόδρομων μορίων στην επαγόμενη από Laser χημική εναπόθεση ατμών μπορεί να ενεργοποιηθεί από:



- i. **Θερμικά (πυρολυτικό L.C.V.D.),** όπου είτε το πρόδρομο υλικό είτε το υπόστρωμα θερμαίνεται τοπικά απορροφώντας τη δέσμη του Laser με αποτέλεσμα τη διάσπαση ή τη θερμική ενεργοποίηση των αντιδράσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- ii. **Μη-Θερμικά (φωτολυτικό L.C.V.D.),** όπου η δέσμη Laser απορροφάται από τα αντιδρώντα αέρια, τα οποία φωτοδιασπώνται ή και αντιδρούν φωτοχημικά μεταξύ τους στο υπόστρωμα.
- iii. **Με συνδυασμό των δύο (φωτοφυσικό L.C.V.D.)** [36]

### 3. Κατηγοριοποίηση με βάση την πίεση λειτουργίας

- i. **C.V.D. Ατμοσφαιρικής Πίεσης (Atmospheric Pressure C.V.D., A.P.C.V.D.)**
- ii. **C.V.D. Χαμηλής πίεσης (Low Pressure C.V.D., L.P.C.V.D.)**
- iii. **C.V.D. Υπερυψηλού κενού (Ultra High Vacuum C.V.D., U.H.V.C.V.D.)**

### 4. Κατηγοριοποίηση με βάση τα φυσικά χαρακτηριστικά του ατμού.

- i. **C.V.D. Υποβοηθούμενο από Αερόλυμα (Aerosol Assisted C.V.D., A.A.C.V.D.)**
  - ii. **C.V.D. Έγχυσης Υγρού Διαλύματος (Direct Liquid Injection C.V.D., D.L.I.C.V.D.)**
5. **C.V.D. Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer, A.L.C.V.D.)**
  6. **C.V.D. Απόθεσης Χημικού Ατμού Καύσης (Combustion C.V.D., C.C.V.D.)**
  7. **C.V.D. Θερμού καλωδίου (Hot Wired C.V.D., H.W.C.V.D.)**
  8. **C.V.D. Μεταλλοργανικών Ατμών (Metalorganic C.V.D., M.O.C.V.D.)**
  9. **C.V.D. Υβριδικού Φυσικοχημικού Ατμού (Hybrid Physical-Chemical Deposition, H.P.C.V.D.)**
  10. **Επιταξία Ατμών (Vapor Phase Epitaxy, V.P.E.C.V.D.)**
  11. **Γρήγορο Θερμικό C.V.D. (Rapid Thermal C.V.D., R.T.C.V.D.)**[42]

Η μέθοδος C.V.D. παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως, ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων.

Όμως, υπάρχουν και σημαντικοί περιορισμοί, λόγω της χρήσης πρόδρομων υλικών και υψηλών θερμοκρασιών για την ανάπτυξη του υμενίου, που επιδρούν

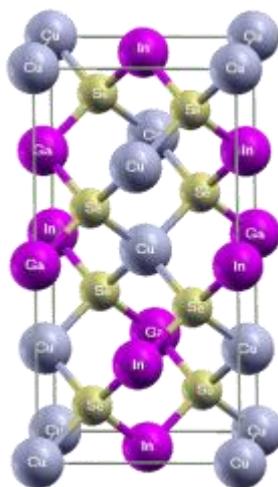
δυσμενώς στις εφαρμογές της μεθόδου. Συγκεκριμένα, ο περιορισμένος αριθμός πρόδρομων υλικών (δεν δύναται να εναποτεθεί οποιοδήποτε υλικό) και οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες, προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες πολλές φορές δε και θερμική καταστροφή στα μεταλλικά, κυρίως, υποστρώματα. Η χρήση διαβρωτικών και τοξικών αντιδραστηρίων, τα οποία είναι πιθανόν να επιρεάσουν το υλικό του υποστρώματος, αποτελεί ένα ακόμα μειονέκτημα της μεθόδου. Ένα ακόμα βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος της υποδομής. [36]

### 3.3 Βασικές Ιδιότητες του Χαλκοπυρίτη

#### 3.3.1 Η Δομή του Χαλκοπυρίτη

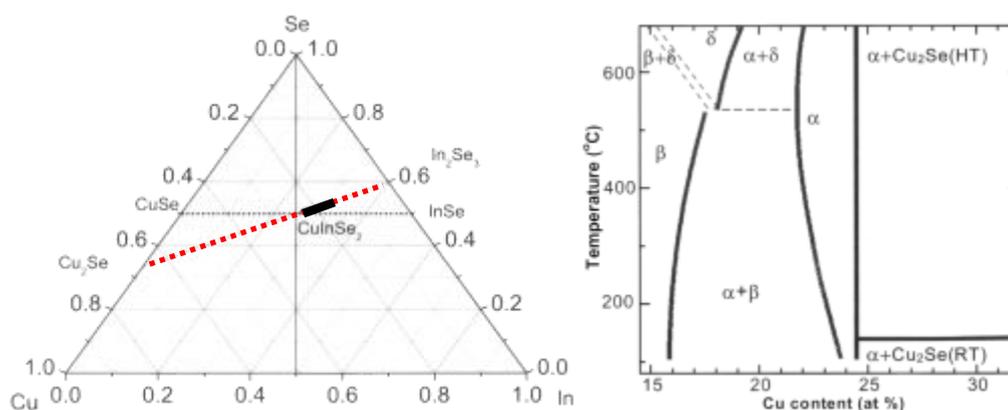
Ο χαλκοπυρίτης είναι ένας ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού διακένου που βρίσκεται μεγάλη εφαρμογή στην κατασκευή ηλιακών κυψελών, εξαιτίας του υψηλού συντελεστή απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας που διαθέτει. Λόγω του υψηλού συντελεστή απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, για την κατασκευή της ηλιακής κυψέλης απαιτείται ένα πολύ λεπτό στρώμα (thin film) χαλκοπυρίτη.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία χαλκοπυρίτη, CIS/CIGS, ανήκουν στην κατηγορία Φ/Β στοιχείων λεπτών υμενίων (thin film) και το ενεργό τους τμήμα αποτελείται από δύο τριαδικά κράματα κυρίως: τον δισεληνοϊνδιούχο χαλκό και τον δισεληνογαλλιούχο χαλκό. Και οι δύο έχουν παρόμοια δομή. Ο δισεληνοϊνδιούχος χαλκός  $\text{CuInSe}_2$  έχει την πλεγματική δομή του χαλκοπυρίτη. Πρόκειται για μία κρυσταλλική δομή παρόμοια με του σφαλερίτη με τη διαφορά ότι τα στοιχεία της II ομάδας, αντικαθίστανται με τα στοιχεία της I (Cu) και III ομάδας (In και/ή Ga). Κάθε άτομο χαλκού και ίνδιου ενώνεται με 2 ομοιοπολικούς δεσμούς με 2 άτομα σελήνιου ενώ κάθε άτομο σελήνιου δημιουργεί 2 δεσμούς με ένα άτομο Cu και με ένα άτομο In. Έτσι προκύπτει η τετράγωνη μορφή του του πλέγματος, η οποία φαίνεται στην *Εικόνα (3.4)*. Ο δισεληνογαλλιούχος χαλκός  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$  (CIGS) αποτελείται από τα στοιχεία χαλκό, ίνδιο, γάλλιο, σελήνιο, με τιμές που ποικίλουν από  $\chi=0$  (καθαρός  $\text{CGaSe}_2$ ) μέχρι  $\chi=1$  (καθαρός  $\text{CISe}_2$ ). [52]



**Εικόνα (3.4) :** Η δομή του χαλκοπυρίτη CIGS. [53]

Οι πιθανές φάσεις του συστήματος Cu-In-Se φαίνονται στο τριαδικό διάγραμμα φάσεων της *Εικόνας (3.5)*.



**Εικόνα (3.5):** Αριστερά: Το τριαδικό διάγραμμα φάσης του συστήματος Cu-In-Se, Δεξιά: Οι σχετικές φάσεις συναρτήσει της περιεκτικότητας Cu-In. [53]

Διακρίνονται 4 σχετικές φάσεις, η  $\alpha$ -φάση ( $\text{CuInSe}_2$ ), η  $\beta$ -φάση ( $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ), η  $\delta$ -φάση (high-temperature phase) και η φάση  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Όλα τα Φ/Β στοιχεία CIGS έχουν κάποιες ομοιότητες ανεξάρτητα από την μέθοδο ανάπτυξης που ακολουθήθηκε. Αρχικά, έχουν όλα την κρυσταλλική δομή του χαλκοπυρίτη της  $\alpha$ -φάσης,  $\text{CuInSe}_2$ . Η δεύτερη ιδιότητα είναι μία συνολική ανεπάρκεια χαλκού. Η ανεπάρκεια χαλκού αυξάνει την συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας (οπές) αυξάνοντας τον αριθμό των κενών θέσεων χαλκού. Αυτές οι οπές συμπεριφέρονται ως αποδέκτες ηλεκτρονίων. Επίσης, όταν οι χαλκοπυρίτες είναι πλούσιοι σε περιεκτικότητα In, το επιφανειακό στρώμα του υμενίου σχηματίζει μία

διαταγμένη ένωση ατέλειας (ODC: ordered defect compound) με στοιχειομετρία  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ , η οποία έχει πλεγματική δομή παρόμοια με του χαλκοπυρίτη όπου όμως εμφανίζονται και διατεταγμένες ενδογενείς ατέλειες. Το ODC είναι n-τύπου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ομοεπαφής p-n στο υμένιο ανάμεσα στην διεπιφάνεια της α-φάσης και του ODC. Ο χρόνος επανασύνδεσης στην διεπιφάνεια μειώνεται εξαιτίας της ομοεπαφής. Η μείωση του χρόνου επανασύνδεσης λόγω της ομοεπαφής p-n, που οφείλεται στον σχηματισμό του ODC, αποδείχθηκε από πειράματα ότι είναι ο κύριος μηχανισμός απωλειών σε απορροφητές χαλκοπυρίτη με μειωμένη περιεκτικότητα χαλκού.

Η ενσωμάτωση νατρίου (Na) είναι επίσης απαραίτητη για βέλτιστη απόδοση σε Φ/Β στοιχεία χαλκοπυρίτη. Η ιδανική συγκέντρωση Na είναι περίπου 0.1%. Συνήθως, το Na βρίσκεται στο γυαλί ασβεστούχου νατρίου, που χρησιμοποιείται σαν υπόστρωμα στα Φ/Β στοιχεία CIS/CIGS. Σε περιπτώσεις όμως που δεν χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα γυαλί ασβεστούχου νατρίου (soda-lime glass), το Na πρέπει να προστίθεται. Η προσθήκη Na είναι ευεργετική και συγκεκριμένα συμβάλλει στην καλύτερη μορφολογία του υμενίου, αυξάνει την αγωγιμότητα p-τύπου και μειώνει τις ατέλειες στη δομή. Επιπλέον, η προσθήκη νατρίου επιτρέπει να διατηρείται η απόδοση του Φ/Β στοιχείου για μεγάλες αποκλίσεις στην στοιχειομετρία του χαλκοπυρίτη. [52]

### 3.3.2 Οπτικές Ιδιότητες

Ο συντελεστής απορρόφησης για το  $\text{CuInSe}_2$  είναι μεγαλύτερος από  $10^5/\text{cm}$  για φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από 1.4 eV. Το ενεργειακό διάκενο του CIS είναι 1.02 eV, το οποίο είναι χαμηλότερο από το βέλτιστο ενεργειακό διάκενο. Το  $\text{CuInSe}_2$  μπορεί να σχηματίσει κράμα σε οποιαδήποτε αναλογία με το  $\text{CuGaSe}_2$  σχηματίζοντας το  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Η πρόσμιξη γαλλίου (Ga) στο  $\text{CuInSe}_2$  έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ενεργειακού διακένου. Αυτό γιατί με αυξανόμενο ποσό γαλλίου, το μέγιστο της ζώνης σθένους μειώνεται ελάχιστα ενώ το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας αυξάνεται με συνέπεια το ενεργειακό διάκενο να αυξάνεται σημαντικά. Το ενεργειακό διάκενο κοιμίνεται από 1.02 έως 1.7 eV ανάλογα με την περιεκτικότητα του CIGS σε γάλλιο. Η αύξηση του ενεργειακού διακένου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης εξόδου του Φ/Β στοιχείου. Επιπλέον, η διαθεσιμότητα του γαλλίου το καθιστά ιδανικό για να αντικαταστήσει μέρος του ινδίου, το οποίο υπάρχει σε έλλειψη στην φύση.

Για να πετύχουμε το βέλτιστο ενεργειακό διάκενο, περίπου 1.5eV, η ιδανική τιμή

του λόγου  $\frac{Ga}{In+Ga}$  είναι περίπου  $\sim 0.7$ . Παρόλα αυτά, στην πραγματικότητα μία αύξηση του λόγου πάνω από  $\sim 0.3$  μειώνει την απόδοση του Φ/Β στοιχείου. Ο λόγος  $\frac{Ga}{In+Ga} \sim 0.3$  οδηγεί σε ενεργειακά διάκενα περί τα 1.1 και 1.2 eV.

Η προσθήκη τελλουρίου (Te) προσφέρει επίσης κάποια πλεονεκτήματα. Δεν επιτρέπει την δημιουργία κάποιων ανεπιθύμητων φάσεων όπως GaSe ή MoSe<sub>2</sub> (αν εναποτίθεται σε υπόστρωμα Mo). Έτσι, επιτρέπει την δημιουργία λεπτότερου υμενίου, προσφέρει μεγαλύτερη ομοιογένεια και καθαρότητα. Ακόμα, βελτιώνει τις οπτικές ιδιότητες του απορροφητή προσδίδοντάς του καταλληλότερο ενεργειακό διάκενο για εφαρμογές στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία. [49,52]

### 3.4 Τεχνικές Εναπόθεσης - Κατασκευή Κυψέλης CIS-CIGS

#### 3.4.1 Το υπόστρωμα

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται συνήθως σε ηλιακές κυψέλες χαλκοπυρίτη είναι το γυαλί ασβεστούχου νατρίου (μείγμα ανθρακικού νατρίου και ασβεστίου), *soda-lime glass*. Το γυαλί ασβεστούχου νατρίου, είναι το πιο δημοφιλές υλικό υποστρώματος εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητάς του σε χαμηλό κόστος. Η εναπόθεση του απορροφητή απαιτεί θερμοκρασία υποστρώματος τουλάχιστον 350 °C ενώ στοιχεία με μεγαλύτερες αποδόσεις έχουν εναποτεθεί σε θερμοκρασίες έως και 600 °C στην οποία το γυάλινο υπόστρωμα μπορεί να αντέξει χωρίς να μαλακώσει ιδιαίτερα. Η εισαγωγή νατρίου από το γυάλινο *soda-lime* υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του απορροφητή συνεισφέρει θετικά στη φωτοβολταϊκή ποιότητα του απορροφητή και η παρουσία του είναι υποχρεωτική για την κατασκευή συσκευών υψηλής απόδοσης. Επιπλέον, το γυαλί είναι ηλεκτρικός μονωτής και επιτρέπει την μονολιθική διασύνθεση των στοιχείων. Ηλιακές κυψέλες CIS-CIGS έχουν αναπτυχθεί και σε εύκαμπτα πλαστικά και μεταλλικά στρώματα για διαστημικές εφαρμογές κυρίως. Οι γενικότερες προδιαγραφές που πρέπει να πληρεί ένα υπόστρωμα είναι μηχανική σταθερότητα και ταύτιση του συντελεστή θερμικής διαστολής με το επόμενο προς εναπόθεση στρώμα. Το γυαλί ασβεστούχου νατρίου έχει συντελεστή θερμικής διαστολής ίσο με  $9 \times 10^{-6}/K$  ο οποίος είναι αρκετά κοντά στον αντίστοιχο των στρωμάτων CIGS. [30]

### 3.4.2 Η οπίσθια επαφή - Το στρώμα Mo

Το μολυβδένιο (Mo) είναι το πιο συνηθισμένο υλικό που χρησιμοποιείται ως η οπίσθια επαφή σε Φ/Β κυψέλες CIS-CIGS. Ακόμη έχουν γίνει έρευνες για χρήση άλλων μετάλλων ως οπίσθιες ωμικές επαφές σε Φ/Β κυψέλες με απορροφητή CIS-CIGS όπως, Pt, Au, Ag, Cu, W, Cr, Ta, Nb, Ti κ.α. . Το Mo αναδείχθηκε ως η κυρίαρχη επιλογή για την οπίσθια επαφή εξαιτίας, της υψηλής σταθερότητάς του στις θερμοκρασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία λόγω του υψηλού σημείου τήξεώς του, διότι είναι ιδιαίτερα αντιδιαβρωτικό (δεδομένου ότι οι διαδικασίες παρασκευής του CIS-CIGS είναι ιδιαίτερα διαβρωτικές) και της χαμηλής αντίστασης επαφής με το CIS-CIGS. Για την εναπόθεση του Mo στο υπόστρωμα γυαλιού (soda-lime glass), συνήθως χρησιμοποιείται η μέθοδος της *PLD* (παλμική ενπόθεση με laser). Ακόμα χρησιμοποιείται η τεχνική *e-gun evaporation* ή η τεχνική *plasma sputtering*. Το πάχος του καθορίζεται από τις απαιτήσεις σε αντίσταση του κάθε Φ/Β στοιχείου. Η τυπική τιμή αντίστασης του Mo είναι κοντά στα  $5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  ή λιγότερο. Η προτιμώμενη αντίσταση επαφής είναι  $\leq 0.3 \Omega \text{ cm}$ .

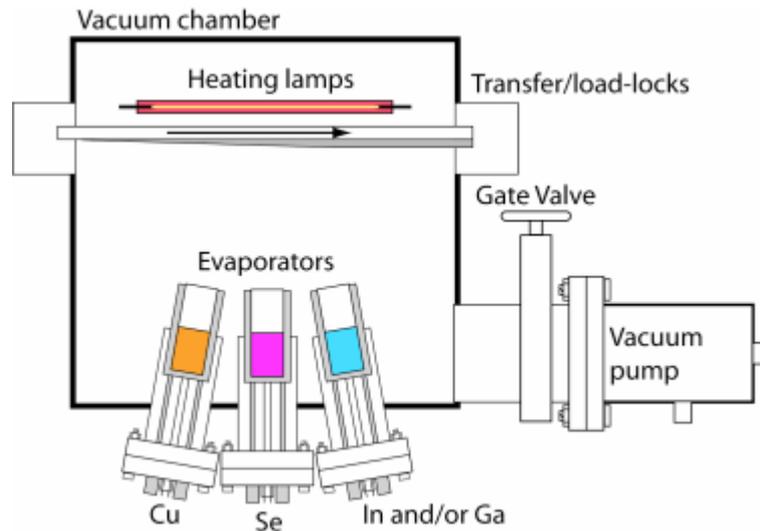
Κατά την εναπόθεση του απορροφητή, το Mo ενώνεται με το σελήνιο (Se) και σχηματίζεται ένα στρώμα  $\text{MoSe}_2$  στην επιφάνεια του στρώματος Mo. Το στρώμα αυτό είναι ημιαγωγός τύπου-p με ενεργειακό διάκενο 1.3eV. Εξαιτίας του μεγαλύτερου ενεργειακού διακένου με τα συνήθη στρώματα CIS-CIGS, το τμήμα αυτό αποτελεί έναν ηλεκτρονικό καθρέπτη για τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια ενώ παράλληλα λειτουργεί και ως επαφή χαμηλής αντίστασης για τις οπές. Το στρώμα αυτό παρουσιάζει μικρή ηλεκτρική αντίσταση και καθιστά την επικάλυψη του CIS-CIGS στο στρώμα του Mo πιο σταθερή. [45]

### 3.4.3 Τεχνικές εναπόθεσης του απορροφητή CIS-CIGS

#### 3.4.3.1 Co - Evaporation

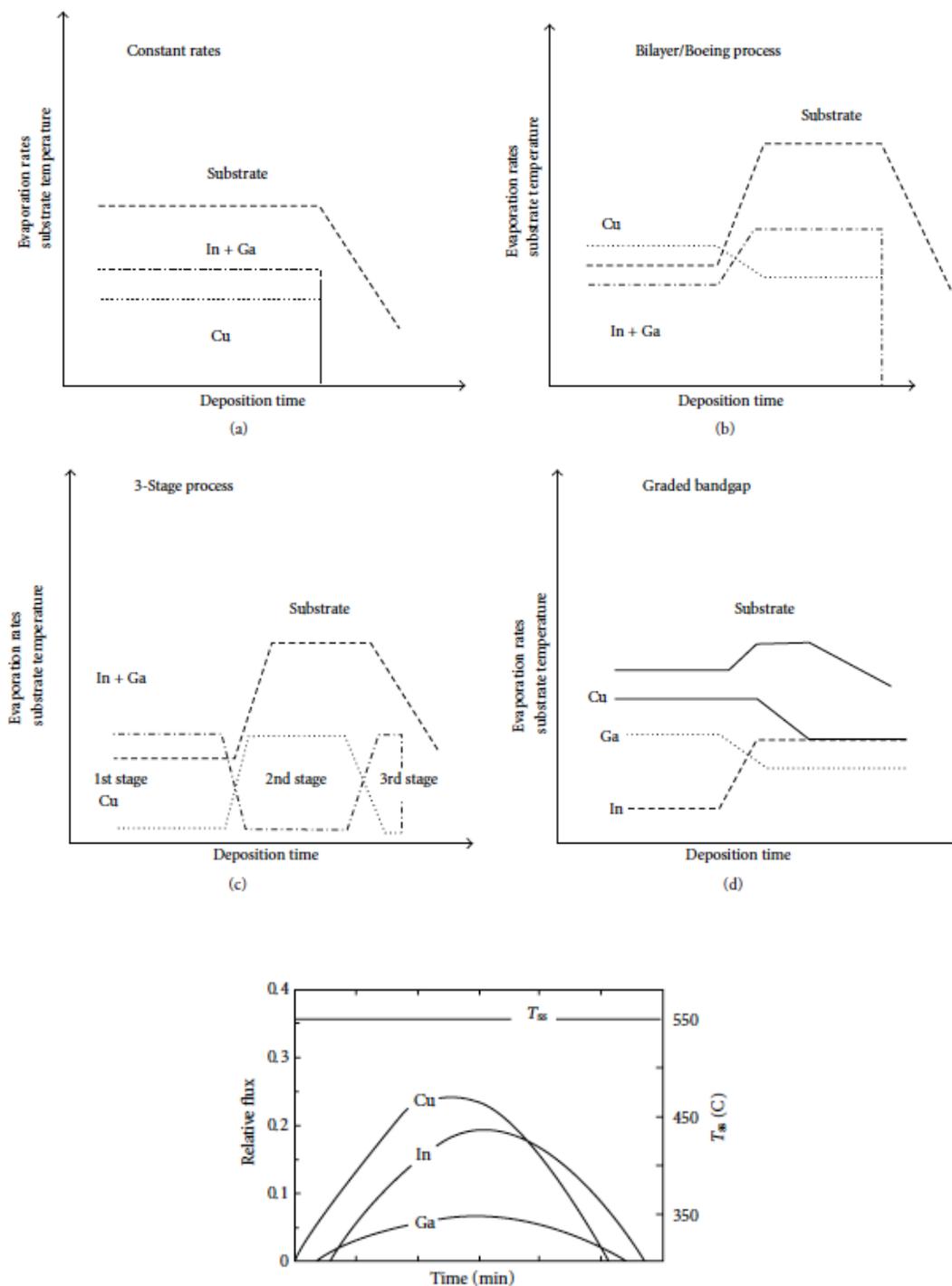
Η πιο επιτυχημένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση του στρώματος του απορροφητή CIGS για την παραγωγή Φ/Β στοιχείων υψηλής απόδοσης είναι η μέθοδος της ταυτόχρονης θερμικής εξάτμισης των επιμέρους συστατικών του CIGS από πολλαπλές πηγές, όπου το Se προσφέρεται σε πλεόνασμα καθ' όλη την διάρκεια της διαδικασίας. Η διαδικασία περιλαμβάνει ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα στο περιβάλλον του οποίου εγχέονται τα στοιχεία του απορροφητή από πηγές τύπου Knudsen (εικ. (3.6)). Ενώ μια παραλλαγή στο λόγο In-Ga κατά την διάρκεια της

εναπόθεσης οδηγεί σε μικρές αλλαγές στην ανάπτυξη του υμενίου, μία παραλλαγή στην σύσταση του Cu επηρεάζει έντονα την ανάπτυξη του υμενίου. Η σχετική συγκέντρωση του Cu έναντι αυτής του In και του Ga καθορίζουν τη σύσταση του στρώματος. Η σχετική συγκέντρωση του In έναντι αυτής του Ga καθορίζει το ενεργειακό διάκενο του απορροφητή.



**Εικόνα (3.6):** Μέθοδος εναπόθεσης *co-evaporation*. [47]

Οι συντελεστές προσκόλλησης (*sticking coefficients*) για τα Cu, In και Ga είναι αρκετά υψηλοί, έτσι η σύσταση του στρώματος καθώς και ο ρυθμός ανάπτυξής του καθορίζονται από το ρυθμό έγχυσης της κάθε πηγής. Το Se έχει μικρότερο συντελεστή προσκόλλησης και γι' αυτό η ποσότητά του που εξατμίζεται είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για τη δημιουργία του στρώματος του απορροφητή. Ποικίλες διαδικασίες εναπόθεσης θερμικής εξάτμισης (*Co-evaporation*) έχουν χρησιμοποιηθεί με τις οποίες έχουν παραχθεί Φ/Β με απόδοση μεγαλύτερη από 16%. Στην *Εικόνα (3.7)* παρουσιάζονται οι πέντε πιο διαδεδομένες παραλλαγές εναπόθεσης θερμικής εξάτμισης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη του στρώματος του απορροφητή CIGS.



**Εικόνα (3.7):** Σχετικές ροές των Cu, In, Ga και θερμοκρασία υποστρώματος για τις πέντε βασικές παραλλαγές της μεθόδου Co-εναπόθεσης. Και στις πέντε περιπτώσεις η ροή του Se είναι σταθερή και σε περίσσεια. [45]

Η πρώτη μέθοδος (εικ. (3.7a)) είναι αυτή στην οποία όλες οι ροές καθώς επίσης και η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι σταθερές κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Όμως, στις περισσότερες περιπτώσεις οι ροές μεταβάλλονται,



χρησιμοποιώντας την μέθοδο Boeing, κατά την οποία ο όγκος του στρώματος αναπτύσσεται σε περίσσεια Cu (εικ. (3.7b)) ώστε να περιέχει και μία φάση  $\text{Cu}_x\text{Se}$  μαζί με το  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ , η οποία αυξάνει την κινητικότητα των ατόμων της ομάδας III του περιοδικού πίνακα των στοιχείων. Στη συνέχεια αυξάνονται οι ροές του In και του Ga ώστε το τελικό στρώμα να έχει την επιθυμητή σύσταση ελλείματος Cu. Στην τρίτη μέθοδο (εικ. (3.7c)) το In και το Ga εναποτίθενται σε χαμηλή θερμοκρασία, περίπου 300 °C, πριν από την εναπόθεση του Cu και δημιουργείται το  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ . Έπειτα, ακολουθεί η εναπόθεση του Cu και του Se σε ανεβασμένη θερμοκρασία έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση στο στρώμα του απορροφητή. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε πιο ομαλή επιφάνεια του απορροφητή και είναι γνωστή και ως «three-stage process» και έχει οδηγήσει μέχρι τώρα στην παραγωγή Φ/Β στοιχείων με τη μεγαλύτερη απόδοση. Στην τέταρτη μέθοδο (εικ. (3.7d)) οι ποικιλίες στον λόγο In/Ga κατά την διάρκεια της εναπόθεσης επιτρέπει την παραγωγή απορροφητή με βαθμονομημένο ενεργειακό διάκενο. Τέλος, στην τελευταία μέθοδο της Εικόνας (3.7) η ροή κάθε συστατικού προκύπτει από την μετακίνηση του υποστρώματος πάνω από τις πηγές των Cu, Ga και In.

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου co-*evaporation* είναι ο υψηλός ρυθμός εναπόθεσης, ο εύκολος έλεγχος, η ευχέρεια επιλογής της σύστασης του στρώματος του απορροφητή καθώς και του ενεργειακού διακένου του. [45]

#### 3.4.3.2 Selenization - Sulfurization

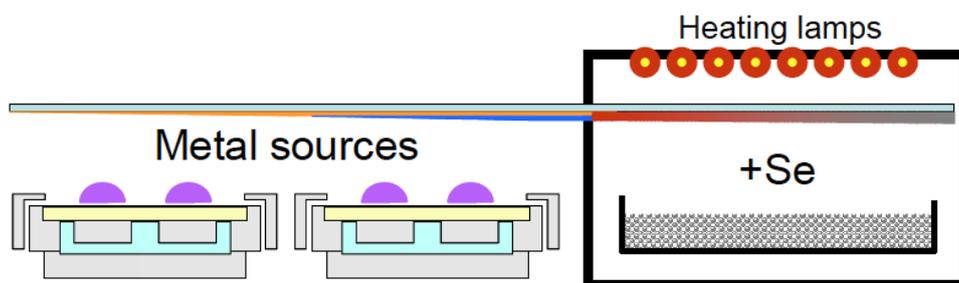
Η μέθοδος της σεληνοποίησης, *selenization*, είναι μία μέθοδος εναπόθεσης του απορροφητή  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  που βασίζεται σε δύο βήματα. Το πρώτο βήμα είναι ο ψεκασμός στρωμάτων που αποτελούνται από Cu και In τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με ατμούς σεληνίου (Se) σε ανεβασμένη θερμοκρασία με στόχο να σχηματιστεί  $\text{CuInSe}_2$  όπως φαίνεται και στην Εικόνα (3.8).

Το 1988, η εταιρία ASI με στόχο τη δημιουργία μίας απλούστερης και ευκολότερης διαδικασίας παραγωγής αλλά και με στόχο να βελτιώσει την ομοιομορφία της εναπόθεσης, αντικατέστησε στο βήμα της σεληνοποίησης τους ατμούς Se με διάλυμα  $\text{H}_2\text{Se}$ . Το 1990 η εταιρία Siemens Solar Industries πρόσθεσε γάλλιο (Ga) στο κράμα Cu-In. Οι ερευνητές βρήκαν ότι με αυξανόμενο ποσό γαλλίου, το μέγιστο της ζώνης σθένους μειώνεται ελάχιστα ενώ το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας αυξάνεται με συνέπεια το ενεργειακό διάκενο να αυξάνεται σημαντικά.

Η προσθήκη γαλλίου έχει και άλλα πλεονεκτήματα εκτός από αυτά που αναφέρθηκαν. Δίνει ένα πραγματικό κράμα χαλκού-ινδίου-γάλλιου-σεληνίου (CIGS) και την δυνατότητα για εν μέρη αντικατάσταση του In από Ga το οποίο δεν έχει πρόβλημα διαθεσιμότητας στη φύση. Το κράμα αυτό έχει ενεργειακό διάκενο που αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του γαλλίου που προστίθεται. Καθώς το ενεργειακό διάκενο αυξάνεται, αυξάνεται και η τάση ανοιχτοκυκλώματος. Προκύπτουν έτσι μεγαλύτεροι παράγοντες πλήρωσης (fill-factor) και λιγότερες κυψέλες ανά συστοιχία φωτοβολταϊκών.

Για παράδειγμα για ηλιακές κυψέλες τεχνολογίας CIS η τάση στη μέγιστη ισχύ είναι συνήθως στα 300-350 mV που είναι χαμηλή. Αντίθετα στις κυψέλες τεχνολογίας CIGS με 10-20% γάλλιο έχει 450-500 mV. Η τάση αυτή είναι περίπου ίση με κυψέλες κρυσταλλικού πυριτίου. Παράλληλα απαιτούνται και λιγότερες κυψέλες. Έτσι όταν αυτές συνδεθούν σε μια εγκατάσταση η όλη διαδικασία γίνεται πιο αξιόπιστη και με λιγότερο κόστος. Η διάχυση του ινδίου και του γαλλίου για ομοιόμορφη σύσταση, μπορεί να επιτευχθεί με τη θέρμανση για μία ώρα στους 600 °C. Όμως, επειδή αυτό το βήμα δεν είναι πρακτικό από παραγωγικής άποψης, η βελτίωση του ενεργειακού διακενου, άρα και της τάσης λειτουργίας, γίνεται με την εισαγωγή θείου S κοντά στην εμπρόσθια επιφάνεια σχηματίζοντας έτσι την ένωση  $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$ .

Το 1991 η εταιρία Siemens Solar Industries ανέπτυξε την μέθοδο της θειοποίησης, *sulfurization*, κατά την οποία τα στρώματα που αποτελούνται από Cu-Ga-In αντιδρούν με διάλυμα  $\text{H}_2\text{Se}$  σε ατμοσφαιρική πίεση και έπειτα το σεληνοποιημένο στρώμα αντιδρά με διάλυμα  $\text{H}_2\text{S}$  σε ατμοσφαιρική πίεση.



**Εικόνα (3.8):** Η μέθοδος εναπόθεσης σεληνοποίησης (*selenization*) δύο βημάτων. [47]

Τα Φ/Β στοιχεία που έχουν ως απορροφητή CIS (CIS-based absorber) στην ουσία έχουν ως απορροφητή ένα συνδυασμό  $\text{Cu-III-VI}_2$  κραμάτων που αποτελούνται από χαλκό (Cu), στοιχεία της III ομάδας όπως ίνδιο και/ή γάλλιο (In and/or Ga) και στοιχεία της VI ομάδας όπως σεληνίο και/ή θείο (Se and/or S). Η μέθοδος εναπόθεσης

Co-evaporation που περιγράφηκε παραπάνω αποδίδει μόνο ένα τύπο ένωσης όπως  $\text{Cu(InGa)Se}_2$ .

Ένα βασικό πλεονέκτημα των μεθόδων σεληνοποίησης ή θειοποίησης (*selenization or sulfurization*) έναντι της μεθόδου θερμικής εξάτμισης (*Co-evaporation*) είναι ότι μπορούν να παραχθούν διαφορετικών συστάσεων απορροφητές. Στις μέρες μας, οι μέθοδοι “*selenization or sulfurization*” είναι οι πιο διαδεδομένοι για την παραγωγή απορροφητών CIGS. Άκόμα, οι μέθοδοι “*selenization or sulfurization*” παρουσιάζουν ως πολύ βασικό πλεονέκτημα έναντι της μεθόδου “*Co-evaporation*” την κατά πολύ ελαττωμένη χρησιμοποίηση υλικών και ιδιαίτερα Se, η οποία εκτιμάται να είναι μόλις το 1/40 απ’ ότι στην μέθοδο “*co-evaporation*”.

Επίσης, η ομοιομορφία και η σύσταση είναι εύκολο να ελεγχθούν και ελέγχονται με την εναπόθεση του αρχικού στρώματος χαλκού και ινδίου. Τέλος, η αντίδραση μεταξύ των δύο βημάτων μπορεί να γίνει και σε ατμοσφαιρική πίεση. Όμως, επειδή τα αέρια  $\text{H}_2\text{Se}$  και  $\text{H}_2\text{S}$  είναι εξαιρετικά δηλητηριώδη, απαιτούνται αυστηρά προληπτικά μέτρα. [48]

#### **3.4.3.3 C.V.D. Μεταλλοοργανικών Ατμών (M.O. C.V.D.)**

Η τεχνική αυτή έχει μελετηθεί για την εναπόθεση του στρώματος του απορροφητή CIGS. Η τεχνική αυτή αποτελεί μία ιδιαίτερη παραλλαγή της τεχνικής C.V.D., η οποία χρησιμοποιεί μεταλλοοργανικές ενώσεις ως πρόδρομες ύλες, συνήθως σε συνδυασμό με υβρίδια ή άλλα αντιδρώντα για την απόθεση μεταβατικών στοιχείων και ενώσεών τους. Ο κυριότερος λόγος είναι η δυνατότητα απόθεσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που απαιτούν οι ανόργανες πρώτες ύλες, ενώ παράλληλα η επιταξιακή απόθεση είναι εφικτή.

Οι περισσότερες μεταλλοοργανικές ενώσεις είναι εξαιρετικά δραστικές (αντιδρούν πολλές φορές εκρηκτικά), πυροφόρες και εμφανίζουν υψηλή πτητικότητα. Η τάση ατμών τους πάντως, γενικά μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Τα κυριότερα πρόδρομα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι: αλκύλια, αρύλια, ακετυλακετόνες, κυκλοπενταδιενύλια, καρβονυλικά άλατα, αλκένια, αλκοξειδία, αρένια, κ.α.

Τα προκύπτοντα σύμπλοκα έχουν συνήθως μικρή θερμοκρασία (μεταξύ 200 και 450 °C) διάσπασης (ή πυρόλυσης) υπό ελαττωμένη πίεση (τυπικά 1 Torr), γεγονός που

αποβαίνει ευεργετικό στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα. Η μεταλλοοργανική ή οργανομεταλλική (η διαφορά έγκειται στον απευθείας δεσμό ή μη μετάλλου-άνθρακα) απόθεση είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μονοκρυσταλλικών, πολυκρυσταλλικών ή άμορφων λεπτών υμενίων σε οπτοηλεκτρονικές και μαγνητικές εφαρμογές. Παρ' όλα αυτά, η συγκεκριμένη τεχνική βρίσκεται ακόμη σε νηπιακό στάδιο, καθώς οι πρώτες ύλες δεν είναι συνήθως διαθέσιμες στο εμπόριο και πρέπει να παρασκευαστούν εργαστηριακά.

Ένα ακόμα πρόβλημα σχετίζεται με την πολυπλοκότητα του εξοπλισμού και την αναγκαία καθαρότητα των αερίων. Ηλεκτρονικά ροόμετρα, υπερταχείες βαλβίδες, ακριβής έλεγχος εξαερισμού, αυτοματισμοί, συστήματα κενού, υλικά κατακράτησης σωματιδίων (gettering materials), μετρητικά ακριβείας, εξωτικά υλικά κατασκευής, περιορισμός της μόλυνσης του θαλάμου, ελαχιστοποίηση του νεκρού χώρου (deadspace) για την ακαριαία μετάβαση μεταξύ αερίων, συστήματα ασφαλείας, είναι μερικές μόνο πτυχές του προηγμένου (και δαπανηρού) εξοπλισμού που συχνά απαιτείται, ώστε να προκύψουν υμένα αποδεκτής ποιότητας. [44]

#### **3.4.3.4 E-beam Evaporation**

Η μέθοδος εναπόθεσης Εξάχνωσης με Δέσμη Ηλεκτρονίων - *Electron Beam Physical Vapor Deposition (E.B.P.V.D. ή e-beam evaporation)* είναι μία παραλλαγή της μεθόδου φυσικής εναπόθεσης ατμών (physical vapor deposition).

Κατά την μέθοδο εναπόθεσης e-beam, ένας στόχος ανόδου βομβαρδίζεται από μία δέσμη ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από ένα νήμα βολφραμίου σε συνθήκες υψηλού κενού. Η δέσμη ηλεκτρονίων προκαλεί την θέρμανση των ατόμων του στόχου με αποτέλεσμα τα άτομα του στόχου να μετατρέπονται σε αέρια φάση. Αυτά τα άτομα του στόχου στην συνέχεια επικάθονται στο υπόστρωμα που είναι τοποθετημένο απέναντι από τον στόχο σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο ένα λεπτό υμένιο.

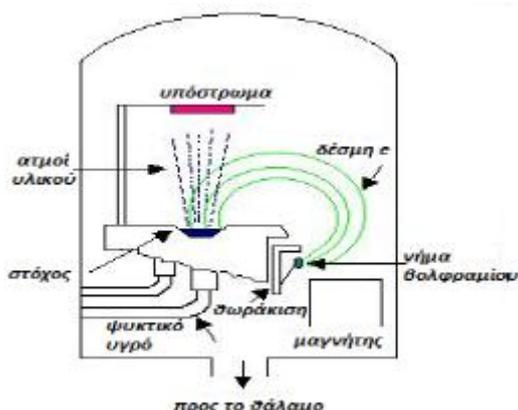
Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ακριβής κατευθυντικότητα στην δέσμη, η ακριβής στοιχειομετρία καθώς και η μεγάλη καθαρότητα του λεπτού υμενίου που προκύπτει. Ακόμα, ο ρυθμός εναπόθεσης είναι εύκολο να ελεγχθεί και μπορεί να είναι από 1 nm/min έως και μερικά μm/min. Εξαιτίας του υψηλού ρυθμού εναπόθεσης που μπορούμε να έχουμε, η μέθοδος είναι ιδανική για ευρείας κλίμακας παραγωγή. [51]

Η μέθοδος εναπόθεσης e-beam evaporation εφαρμόστηκε για την παραγωγή των λεπτών υμενίων CIGS στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας και τα οποία παράχθηκαν στην Τουρκία. Τα λεπτά υμένια παράχθηκαν με απευθείας αντίδραση υψηλής καθαρότητας των στοιχείων χαλκού (Cu), ινδίου (In), γαλλίου (Ga), σεληνίου (Se) και τελλουρίου (Te), σύμφωνα με τον στοιχειομετρικό τύπο  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  για  $x \in [0,1]$  και τοποθετήθηκαν σε αμπούλα χαλαζία (εικ. (3.9)).



**Εικόνα (3.9):** Η αμπούλα χαλαζία, στην οποία περιέχεται η σκόνη του χαλκοπυρίτη. [49]

Τα στοιχεία Cu, In, Ga, Se και/ή Te τοποθετήθηκαν, σύμφωνα με τις επιθυμητές συστάσεις κάθε φορά, σε αμπούλες χαλαζία των οποίων τα τοιχώματα ήταν επικαλυμμένα με άνθρακα προς αποφυγή αλληλεπιδράσεων. Η αμπούλα εκκενώνεται σε πίεση  $\sim 10^{-6}$  Torr και έπειτα σφραγίζεται ερμητικά. Στη συνέχεια, η αμπούλα χαλαζία με το μείγμα τοποθετείται σε κλίβανο, ο οποίος θερμαίνεται σταδιακά με ρυθμό  $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  μέχρι τους  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  και διατηρείται σε αυτήν την θερμοκρασία για 24 ώρες. Έπειτα, η αμπούλα αφήνεται να κρυώσει αργά μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Για να ομογενοποιηθεί το ρευστοποιημένο μείγμα, κατά την διάρκεια της διαδικασίας της θέρμανσης και της ψύξης η αμπούλα δονείται συνεχώς. Στην *Εικόνα(3.10a)* απεικονίζεται σχηματικά η διάταξη της μεθόδου e-beam evaporation. [49]



**Εικόνα (3.10):** Αριστερά: σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου e-beam, Δεξιά: εμπορική διάταξη e-beam. [50]

### 3.4.4 Ενδιάμεσα στρώματα (buffer layers) CdS

Για τον σχηματισμό της ετεροένωσης p-n εναποτίθεται πάνω στο στρώμα του CIS-CIGS το στρώμα CdS με αποτέλεσμα την δημιουργία της ετεροένωσης CIGS/CdS. Η εναπόθεση του στρώματος CdS πάνω στον απορροφητή γίνεται με την μέθοδο της εναπόθεσης από χημικό λουτρό, *C.B.D.* (*Chemical Bath Deposition*). Η μέθοδος αυτή είναι το αντίστοιχο της μεθόδου της χημικής εναπόθεσης ατμών, *C.V.D.*, στην υγρή της φάση. Είναι συνήθως μία ασυνεχής διαδικασία. Έχουν γίνει προσπάθειες να επιτευχθεί μια συνεχής διαδικασία για την δημιουργία του στρώματος CdS εν κενώ, *in-line vacuum-based*. Παρόλα αυτά η ασυνεχής διαδικασία, *C.B.D.*, παραμένει πιο οικονομική από ότι μια *in-line* διαδικασία παραγωγής. [46]

Η μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί για *in-line* παραγωγή είναι η *P.V.D.* Όμως με χρήση της μεθόδου αυτής έχουν παραχθεί Φ/Β κυψέλες χαμηλότερης απόδοσης από ότι με την μέθοδο *C.B.D.* Ακόμα, το στρώμα του CdS που προκύπτει με χρήση της μεθόδου *P.V.D.* συχνά δεν είναι ομοιόμορφο, δεν καλύπτει όλη την επιφάνεια του στρώματος του CIGS και έχει πάχος μεταξύ 2 έως 3  $\mu\text{m}$ . Αντιθέτως, με την μέθοδο *C.B.D.* το στρώμα του CdS είναι ομοιόμορφο, καλύπτεται η επιφάνεια όλου του CIGS και το πάχος του είναι πολύ μικρό, μόλις 10 nm.

Εξαιτίας της τοξικότητας του καδμίου, Cd, είναι επιθυμητό να μην χρησιμοποιείται στα Φ/Β στοιχεία. Γι αυτό έχουν γίνει προσπάθειες αντικατάστασής του με άλλα μέταλλα μη τοξικά. Μία εναλλακτική λύση είναι η χρήση της ένωσης ZnSe αντί για CdS ως *bufferlayer*. [45]

### 3.4.5 Η εμπρόσθια επαφή - Το στρώμα (TCO) ZnO

Συνήθως, σαν εμπρόσθια επαφή της ηλιακής κυψέλης χρησιμοποιείται το διαπερατό αγώγιμο οξείδιο (TCO: Transparent Conducting Oxide) ZnO. Δύο είναι οι βασικές απαιτήσεις για το εμπρόσθιο ηλεκτρόδιο, να έχει υψηλή διαπερατότητα ώστε να επιτρέπει στο φως να περνά στα κατώτερα στρώματα του Φ/Β και να έχει υψηλή αγωγιμότητα. Η εναπόθεση του στρώματος του ZnO γίνεται συνήθως με χρήση της μεθόδου *P.L.D.*. Η αύξηση της αγωγιμότητας του ZnO επιτυγχάνεται συνήθως με την πρόσμιξή του με στοιχεία της ομάδας III του περιοδικού πίνακα στοιχείων. Ένα παράδειγμα αποτελεί η πρόσμιξη του ZnO με αλουμίνιο, Al. Έρευνες έχουν δείξει ότι και η πρόσμιξη με βόριο, B, διατηρεί την διαπερατότητα σε υψηλά επίπεδα και αυξάνει την ευκινησία των φορέων φορτίου. Όμως, η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων

λόγω πρόσμειξης του ZnO, οδηγεί στη μείωση της διαπερατότητας του υμενίου σε μεγάλα μήκη κύματος. Εκτός από ZnO σαν εμπρόσθιο ηλεκτρόδιο, στην κατασκευή Φ/B κυψελών έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα διαφανή αγώγιμα οξειδία (T.C.O.) όπως ITO (Indium Tin Oxide) και το οξείδιο του κασσιτέρου ( $\text{SnO}_2$ ). Ωστόσο το ZnO παραμένει πιο οικονομικό και από πλευράς ιδιοτήτων πιο ανταγωνιστικό. [45]

## 3.5 Εγχάραξη Λεπτών Υμενίων

### 3.5.1 Εισαγωγή

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων είναι η δυνατότητα της ηλεκτρικής διασύνδεσης των ηλιακών κυψελών, μέσω της εγχάραξης των διαφόρων στρωμάτων. Η εγχάραξη των λεπτών υμενίων αποτελεί πολύ σημαντικό βήμα για τη μετάβαση από μικρές και μεμονωμένες ηλιακές κυψέλες, στη μονολιθική τους ολοκλήρωση σε μεγάλης επιφάνειας φωτοβολταϊκά πλαίσια, γεγονός που θα αυξήσει πολύ την απόδοση στην παραγωγική διαδικασία.

Για τη μετάβαση από μία Φ/B κυψέλη (cell) σε ένα ολοκληρωμένο Φ/B πλαίσιο (module), τα διάφορα στρώματα μονώνονται και συνδέονται μεταξύ τους ηλεκτρικά, σε κανάλια (*scribes*), τα οποία επιτυγχάνονται με αφαίρεση του υλικού με διάφορους τρόπους, ανάλογα με το υλικό το οποίο χρησιμοποιείται.

Συνήθως, προτιμάται η αφαίρεση του υλικού με χρήση laser (*laser scribing*) αξιαιτίας της μεγάλης ακρίβειας και της δυνατότητας που παρουσιάζουν για την επίτευξη πολύ λεπτών καναλιών.

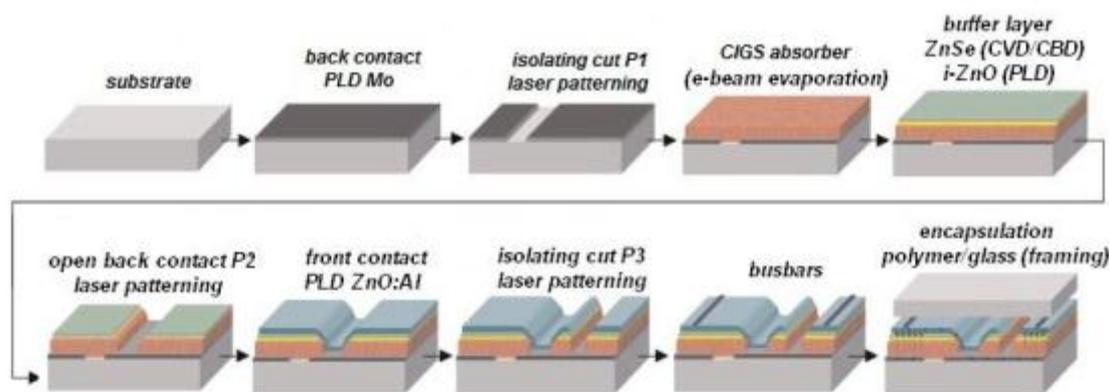
Η διαδικασία περιλαμβάνει την έκθεση των διαφόρων στρωμάτων των λεπτών υμενίων του Φ/B πλασίου σε εστιασμένη δέσμη laser, η οποία αποδομεί το υλικό με μεγάλη ακρίβεια και δίνει τη δυνατότητα για δημιουργία πολύ μικρού πλάτους κανάλια της τάξης των 40 – 60  $\mu\text{m}$ .

Πρόκληση για την ηλεκτρική διασύνδεση των ηλιακών κυψελών με χρήση laser scribing, αποτελεί η διασύνδεσή τους με την μικρότερη δυνατή απώλεια υλικού (δηλαδή επίτευξη όσο το δυνατόν μικρότερου και καθαρού καναλιού). Ακόμα, ένα πλεονέκτημα της μεθόδου (δλδ, διασύνδεση μέσω laser scribing) είναι ότι το βήμα αυτό δεν θα γίνεται έπειτα από την ολοκλήρωση της διαδικασίας κατασκευής των μεμονομένων ηλιακών κυψελών, όπως γίνεται στις συμβατικές κατασκευές Φ/B πυριτίου, όπου η εν σειρά διασύνδεση των κυψελών γίνεται με μικρο – ηλεκτροσυγκόλληση, αλλά θα εντάσσεται

στα πλαίσια της παραγωγικής διαδικασίας με αποτέλεσμα την αύξηση της αποδοτικότητάς της.

### 3.5.2 Η διασύνδεση των ηλιακών κυψελών μέσω της εγχάραξης των λεπτών υμενίων Φ/Β στοιχείου χαλκοπυρίτη, CIGS

Η σειριακή διασύνδεση των ηλιακών κυψελών ενός Φ/Β πλαισίου φαίνεται στην *Εικόνα (3.11)*.



*Εικόνα (3.11): Διασύνδεση των ηλιακών κυψελών ενός Φ/Β πλαισίου με χρήση laser scribing. [64]*

Η παραγωγή μίας ηλιακής κυψέλης ξεκινά με την εναπόθεση του Mo πάνω στο υπόστρωμα (substrate) με τη μέθοδο της P.L.D. που έχει περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο. Μόλις ολοκληρωθεί η εναπόθεση του Mo, γίνεται η πρώτη σειρά από κανάλια, **P1**, τα οποία χωρίζουν και μονώνουν τις διάφορες κυψέλες πάνω στο μονολιθικό πλαίσιο.

Στη συνέχεια, γίνεται η εναπόθεση του απορροφητή (absorber) CIGS πάνω στο Mo με διάφορες μεθόδους που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Έπειτα γίνεται η εναπόθεση του στρώματος προσαρμογής (buffer layer), το οποίο είναι ZnSe και i-ZnO. Μόλις ολοκληρωθεί η εναπόθεση των στρωμάτων αυτών, γίνεται η δεύτερη σειρά από κανάλια, **P2**, τα οποία αφαιρούν το υλικό του απορροφητή CIGS μέχρι το Mo.

Μετά, γίνεται η εναπόθεση του ZnO με προσμίξεις Al, ZnO:Al, και στη συνέχεια πραγματοποιείται η τρίτη σειρά από κανάλια, **P3**, όπου αφαιρείται το υλικό του ZnO:Al και του απορροφητή μέχρι το Mo. [32, 67]

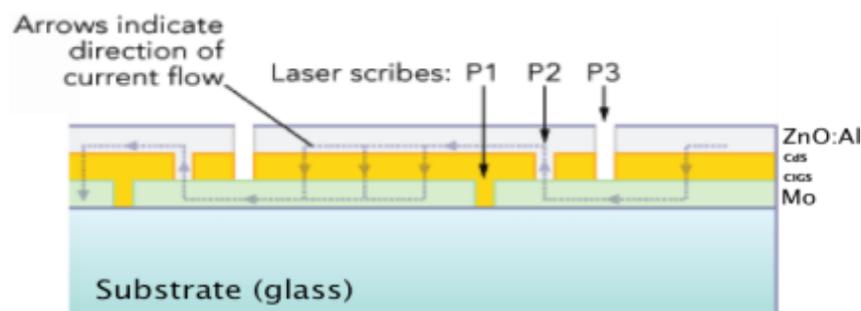
Τέλος, τοποθετούνται μπάρες (busbars) πάνω στις οποίες στηρίζεται το τζάμι με το οποίο ολοκληρώνεται (encapsulation) η δημιουργία του Φ/Β πλαισίου.



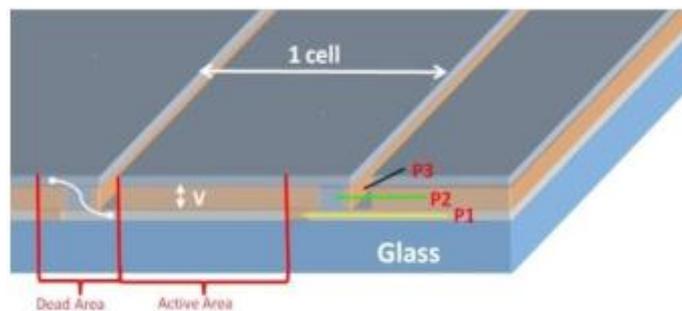
Συνοπτικά, τα κανάλια εξυπηρετούν τις παρακάτω λειτουργίες:

1. **P1**: χωρίζει τις ηλιακές κυψέλες του Φ/B πλαισίου στο πίσω ηλεκτρόδιο (Mo).
2. **P2**: πραγματοποιεί τη σύνδεση με το πρόσθιο ηλεκτρόδιο (ZnO:Al) και καθοδηγεί τη ροή του ρεύματος από την μία κυψέλη στην άλλη, ενώνοντάς τες.
3. **P3**: κόβει το πρόσθιο ηλεκτρόδιο και μονώνει από πάνω την κυψέλη, ενώ ολοκληρώνει τη διασύνδεση των κυψελών του Φ/B πλαισίου.

Η διασύνδεση των ηλιακών κυψελών η ροή του ρεύματος εντός του Φ/B πλαισίου καθώς και η ενεργή περιοχή του φαίνεται στην *Εικόνα (3.12 (α), (β))*.



(α)



(β)

*Εικόνα (3.12): (α) Η ροή του ρεύματος μεταξύ των ηλιακών κυψελών του Φ/B πλαισίου, (β) Η ενεργή περιοχή του Φ/B πλαισίου. [66, 65]*

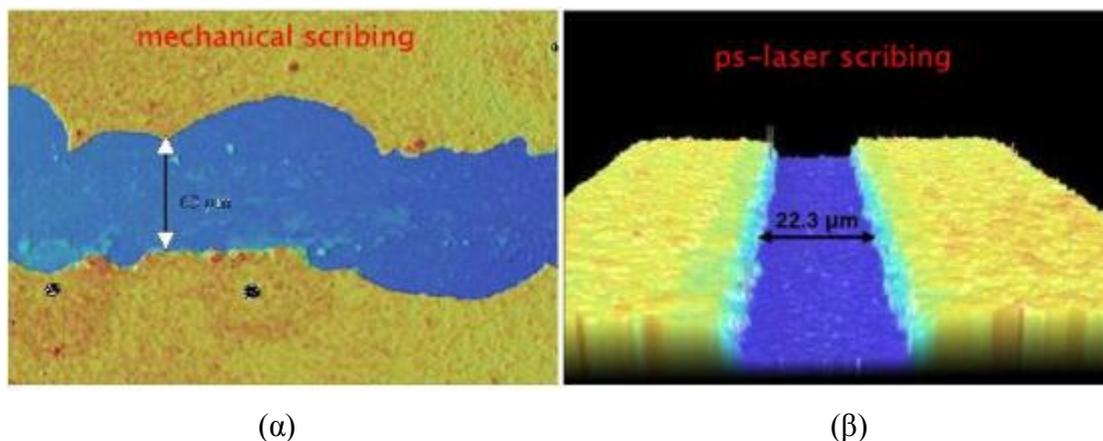
### 3.5.3 Διαφορετικοί τρόποι εγχάραξης λεπτών υμενίων

Υπάρχουν ποικίλοι τρόποι για να κατασκευάσουμε κανάλια σε Φ/B πλαίσια τεχνολογίας λεπτών υμενίων. Δύο βασικές μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία είναι:

- i. Εγχάραξη με μηχανικά μέσα
- ii. Εγχάραξη με χρήση παλμικού laser

Η εγχάραξη με μηχανικά μέσα, όπως λεπίδα κατασκευασμένη από διαμάντι, έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την εγχάραξη διαφόρων στρωμάτων των φωτοβολταϊκών και κυρίως το στρώμα του ημιαγωγού. Όμως, σε σκληρότερα υλικά, όπως το μολυβδένιο το οποίο είναι τοποθετημένο σε υπόστρωμα γυαλιού, προκαλεί φθορές στο υπόστρωμα και αυξάνει την πιθανότητα καταστροφής του σε επόμενη επεξεργασία.

Η εγχάραξη με χρήση παλμικού laser αποτελεί την πιο αξιόπιστη μέθοδο για την δημιουργία καναλιών σε Φ/Β τεχνολογίας λεπτών υμενίων. Παράγονται καλύτερης ποιότητας κανάλια σε σύγκριση με τα κανάλια που παράγονται από μηχανικά μέσα, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (3.13)* στην οποία απεικονίζονται δύο κανάλια P2. Είναι εμφανές ότι κατά την εγχάραξη με μηχανικά μέσα παρουσιάζονται στην επιφάνεια του χαλκοπυρίτη σπασίματα και επίσης το κανάλι δεν είναι ομοιόμορφο όπως το αντίστοιχο που έχει πραγματοποιηθεί με χρήση ps-laser.



**Εικόνα (3.13):** (α) Εγχάραξη P2 με μηχανικά μέσα, (β) Εγχάραξη P2 με χρήση παλμικού ps-laser. [68]

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε το Nd:YAG laser διάρκειας παλμού 10 ns με συχνότητα παλμών 10 Hz και μήκος κύματος ακτινοβολίας 355 nm.

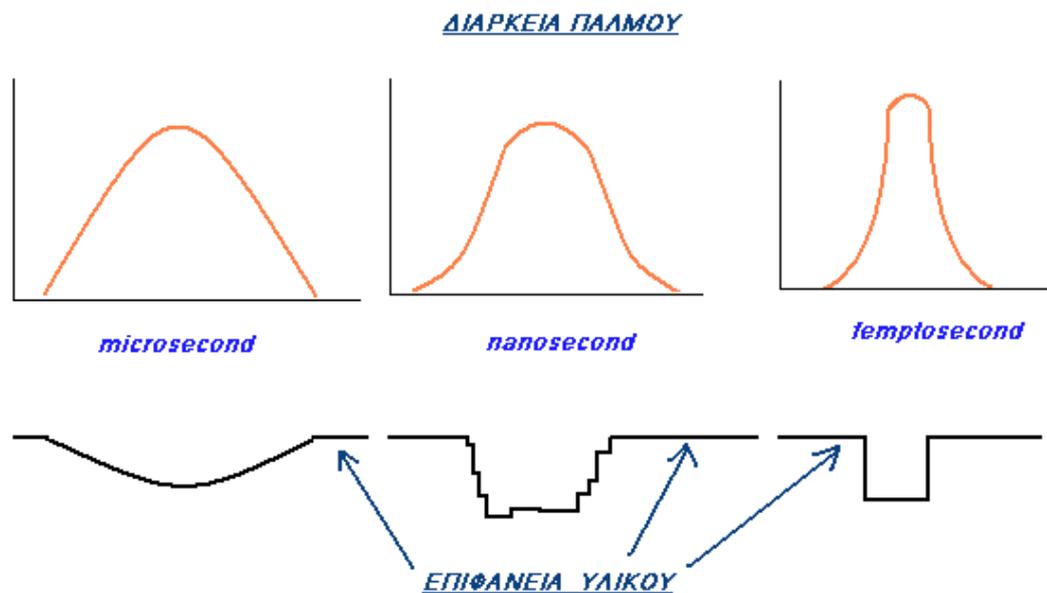
Η εγχάραξη των λεπτών υμενίων με χρήση παλμικού laser διάρκειας παλμού της τάξης των nanoseconds (ns) έχει μελετηθεί εκτεταμένα από την εταιρία Compaan. Από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει φανεί ότι η χρήση ns-laser δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την εγχάραξη του Mo στην δομή Φ/Β CIGS/Mo/Glass.

Όμως, έχει παρατηρηθεί ότι προκαλούνται έντονα λιωμένες περιοχές στην επιφάνεια του χαλκοπυρίτη, CIGS.

Ως εκ τούτου, με στόχο να αποφευχθούν τέτοιου είδους προβλήματα, το ενδιαφέρον της έρευνας έχει στραφεί στην χρήση laser μικρότερης διάρκειας παλμών, της τάξης των picoseconds (ps) και femtoseconds (fs).

Το πλεονέκτημα των παλμών της τάξης των ps και fs, συγκριτικά με τους παλμούς της τάξης των ns, είναι ότι η απορρόφηση και η αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του στόχου έχει τελειώσει πριν το πλάσμα να έχει απορροφήσει την ενέργεια του laser. Σε αυτήν την περίπτωση συμμετέχουν πολυφωτονικές διαδικασίες, η επιφάνεια του υλικού ιονίζεται και το υλικό απομακρύνεται από την επιφάνεια με άπωση Coulomb, παρά από θερμικά φαινόμενα.

Αντιθέτως, οι αλληλεπιδράσεις με παλμούς laser διάρκειας microseconds (ms) και nanoseconds (ns), ενεργούν μέσω θέρμανσης, τήξης και εκρηκτικής αποδόμησης. Οι παλμοί μικρότερης διάρκειας από το χρόνο έναρξης του πλάσματος οδηγούν σε απευθείας εξάχνωση και έχουν την ικανότητα να κάνουν τομές ακριβείας όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (3.14)*. [32, 67]



*Εικόνα (3.14): Αλληλεπίδραση της διαφορετικής διάρκειας παλμού laser με επιφάνεια στερεών. [32]*



# 4

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

### 4.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ X.R.D. (X - RAY DIFFRACTION).

#### 4.1.1 Εισαγωγή

Η περίθλαση ακτίνων – X (X.R.D.) είναι μία σημαντική, μη καταστρεπτική πειραματική τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται εκτενώς για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των στερεών υλικών. [36]

Η εν λόγω τεχνική προσφέρει την δυνατότητα να γίνει χαρακτηρισμός κρυσταλλικών υλικών όπως, μετάλλων, ορυκτών, κεραμικών, ανόργανων ή οργανικών ενώσεων κ.α. Είναι δυνατή η επακριβής μέτρηση των αποστάσεων των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και ο προσδιορισμός της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής πολυπλοκότητας. [54]

Οι κορυφές ενός φάσματος X.R.D. χαρακτηρίζονται από καθορισμένη θέση σε αυτό, χαρακτηριστική ένταση ανάλογα με την φάση του υλικού και διαφορετικό πλάτος. Οι εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με την διεύθυνση των κρυσταλλικών επιπέδων στον κρύσταλλο και μπορούν να ποσοτικοποιηθούν και να δώσουν ακριβείς πληροφορίες για το υλικό. Το πλάτος των κορυφών στο φάσμα είναι μία ένδειξη για την τελειότητα ενός κρυστάλλου. [55]

#### 4.1.2 Περίθλαση ακτίνων-X - Νόμος σκέδασης ή συνθήκη του Bragg

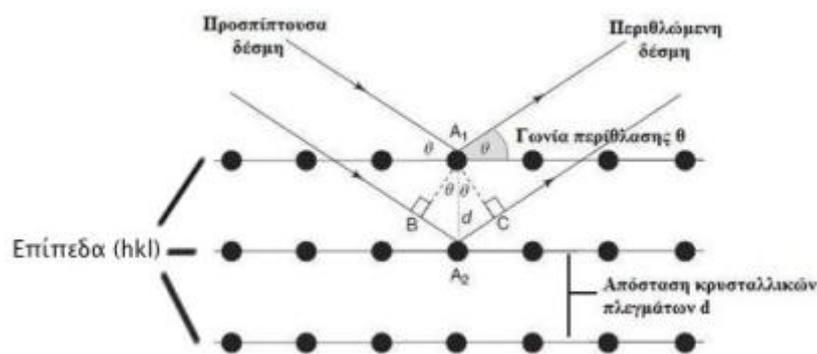
Η *περίθλαση*, περιγράφεται στη φυσική, ως το φαινόμενο της ανάκλασης των κυμάτων προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα ή οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος  $\lambda$ . Κατά την πρόσπτωση μίας ακτινοβολίας μήκους κύματος  $\lambda$  σε φράγμα αποτελούμενο από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους  $d$  και μόνο, όταν  $d < \lambda$  παρατηρείται το φαινόμενο της *περίθλασης* της ακτινοβολίας. Όσο μικρότερο είναι το  $\lambda$  τόσο μικρότερο  $d$  απαιτείται. Στην περίπτωση των ακτίνων – X, των οποίων το μήκος κύματος κυμαίνεται στην περιοχή  $0,1-1 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), δεν υπάρχει δυνατότητα κατασκευής μηχανικού φράγματος, Οι φυσικοί κρύσταλλοι μπορούν να δράσουν ως τρισδιάστατα φράγματα περίθλασης, αφού τα

άτομα τους αποτελούν μία σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους ίσα διαστήματα της τάξης του  $1 \text{ \AA}$ .

Οι κρυσταλλικές ενώσεις βρίσκονται διατεταγμένες στο χώρο υπό τη μορφή κρυσταλλικών πλεγμάτων. Τα κρυσταλλικά πλέγματα δημιουργούν σειρές επιπέδων (hkl) που ανά δύο απέχουν μεταξύ τους συγκεκριμένη απόσταση, η οποία συμβολίζεται με  $d$ . [36]. Χρησιμοποιώντας μία ακτινοβολία με γνωστό  $\lambda$ , υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού του  $d$  του κρυστάλλου, με βάση το φάσμα περίθλασής του. Ο προσδιορισμός του  $d$  οδηγεί ουσιαστικά στην ταυτοποίηση της ένωσης και της δομής του κρυστάλλου. Όταν μία παράλληλη και μονοχρωματική δέσμη ακτίνων – X προσπέσει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με ορισμένη γωνία πρόσπτωσης ( $90^\circ - \theta$ ) διεισδύει σε ορισμένο βάθος με αποτέλεσμα να σκεδαστεί από τον κρύσταλλο με αντίστοιχη γωνία ( $90^\circ + \theta$ ). Σε αυτήν την περίπτωση η ακτινοβολία θεωρείται ότι περιθλάται καθ' όμοιο τρόπο, όπως όταν διέρχεται από περιθλαστικό φράγμα. Κατά την προβολή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε ένα διάφραγμα, παρατηρούνται κροσσοί συμβολής που οφείλονται στην ενισχυτική συμβολή των περιθλώμενων δεσμών κάθε κρυσταλλικού επιπέδου που δρα ως σχισμή. Το διαμόρφωμα περίθλασης ακτίνων – X αποτελείται από εναλλασσόμενες περιοχές μηδενικής και μέγιστης έντασης. Η μελέτη της δομής, απαιτεί την εφαρμογή του νόμου σκέδασης ή συνθήκη του Bragg, και εκφράζει την αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει ενισχυτική συμβολή με μέγιστη ένταση. Η συνθήκη του Bragg ονομάστηκε έτσι προς τιμή των W. και L. Bragg και συνδέει το μήκος κύματος,  $\lambda$ , της ακτινοβολίας, τη γωνία περίθλασης,  $\theta$  και την πλεγματική απόσταση,  $d$ , από τη σχέση (εικ. (4.1)):

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta \quad [4.1]$$

όπου,  $n$  ακέραιος αριθμός με τιμές 0, 1, 2, 3, 4, ο οποίος εκφράζει τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα, τα οποία παράγουν όλα ενισχυτική συμβολή,  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια,  $d$  η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών πλεγμάτων και  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. [56]



*Εικόνα (4.1): Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ανάκλασης Bragg. [56]*

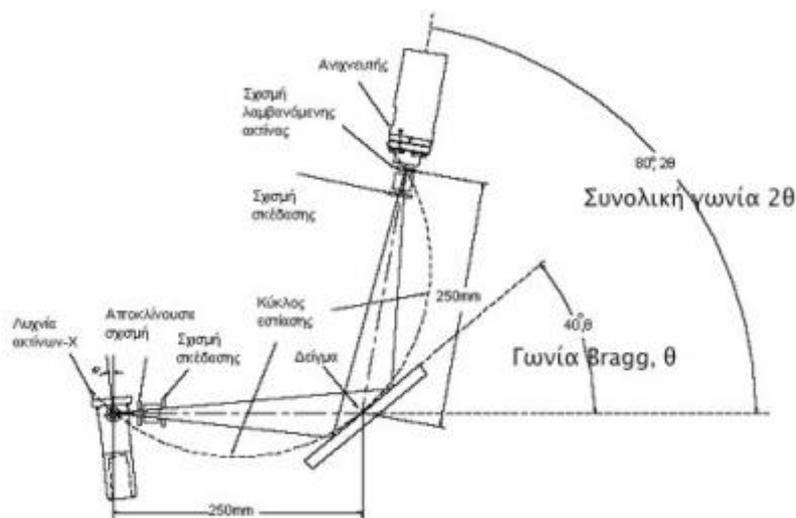
### 4.1.3 Πειραματική διάταξη X.R.D.

Η πειραματική διάταξη X.R.D. αποτελείται από:

- i. Την πηγή παραγωγής ακτίνων-X
- ii. Δύο φράγματα των ακτίνων-X με μεταβαλλόμενη γεωμετρία
- iii. Το σύστημα τοποθέτησης του δείγματος
- iv. Γωνιόμετρο
- v. Τον ανιχνευτή ακτίνων-X και το σύστημα συλλογής δεδομένων

Οι ακτίνες – X που παράγονται από την πηγή, προσπίπτουν σε μία κρυσταλλική επιφάνεια (αναλυτή). Από τις ακτίνες αυτές, εκείνη που επαληθεύει την εξίσωση του Bragg περιθλάται και απομακρύνεται από τον αναλυτή. Η μονοχρωματική ακτινοβολία που προκύπτει με αυτόν τον τρόπο, προσπίπτει πάνω στο δείγμα, το οποίο είναι μια κρυσταλλική ένωση. Ανάλογα με την σύσταση που έχει το δείγμα, θα υπάρχουν γωνίες πρόσπτωσης στις οποίες οι ακτίνες θα υποστούν εκ νέου περίθλαση και θα καταλήξουν στον ανιχνευτή που μετράει την ένταση της ακτινοβολίας. [36]

Η απόσταση από το σημείο εστίασης των ακτίνων-X μέχρι το δείγμα είναι η ίδια με αυτή από το δείγμα μέχρι τον ανιχνευτή, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (4.2α)*. Το γωνιόμετρο είναι κατασκευασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε ενώ η λυχνία των ακτίνων-X είναι στάσιμη, περιστροφή του δείγματος κατά γωνία  $\theta$  να συνδυάζεται με περιστροφή του ανιχνευτή κατά γωνία  $2\theta$ . Με αυτόν τον τρόπο η ανακλώμενη (περιθλώμενη) δέσμη θα παραμένει εστιασμένη σε σταθερή ακτίνα κύκλου πάνω στην σχισμή εισόδου του ανιχνευτή.



(α)



(β)

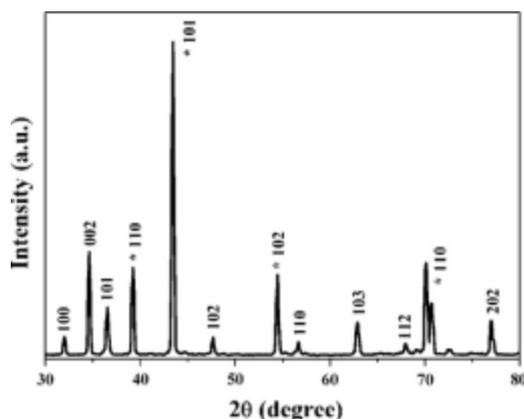
**Εικόνα (4.2):** Σχηματική αναπαράσταση διάταξης Bragg $2\theta:\theta$  (α), Όργανο φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων – X (β). [40]

Ένα φάσμα XRD παρουσιάζει ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία  $2\theta$  και από την εξίσωση Bragg υπολογίζονται οι χαρακτηριστικές διαπλεγματικές αποστάσεις  $d$  για τα διάφορα επίπεδα  $(hkl)$ . Ένα τυπικό φάσμα περίθλασης αποτελείται από ένα γράφημα των ανακλώμενων εντάσεων σε συνάρτηση της γωνίας  $2\theta$  του ανιχνευτή όπως φαίνεται στην *Εικόνα (4.3)*. Οι κορυφές που αντιστοιχούν σε κάποια συγκεκριμένη γωνία συγκρίνονται με κρυσταλλογραφικά δεδομένα του ICDD (International Center Diffraction Data) που υπάρχουν για κάθε υλικό και χαρακτηρίζονται με τους δείκτες  $h$ ,  $k$  και  $l$ . Έτσι ταυτοποιείται το υλικό και οι διάφορες φάσεις κρυστάλλωσής τους. [40]

Τα δεδομένα που καταγράφονται με την χρήση της μεθόδου X.R.D. είναι, οι σταθερές του πλέγματος, η γεωμετρία του κρυστάλλου, η ταυτοποίηση αγνώστων



υλικών, ο προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών, ο προσανατολισμός των μονοκρυστάλλων και η προτιμητέα διεύθυνση των πολυκρυστάλλων. [36]



*Εικόνα (4.3): Τυπικό φάσμα πείθλασης XRD.*

## 4.2 Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης, AFM.

### 4.2.1 Εισαγωγή

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, A.F.M.) αποτελεί ένα πολύ υψηλής ανάλυσης μικροσκόπιο σάρωσης κάθετου τύπου. Ο προάγγελος του A.F.M., το S.T.M. (Scanning Tunneling Microscope), κατασκευάστηκε το 1980 στο εργαστήριο ερευνών της IBM στη Ζυρίχη της Ελβετίας από τον Gerd Binnig και τον Heinrich Rohrer, μία ανακάλυψη που τους απέδωσε το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1986. Ωστόσο, το STM μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τη μελέτη επιφανειών που είναι ηλεκτρικά αγώγιμες σε κάποιο βαθμό. Βασισμένοι στο STM, ο Binnig, ο Quate και ο Gerber δημιούργησαν το 1986 το πρώτο AFM για να μπορούν να μετρήσουν όλων των ειδών τις επιφάνειες με βάση την δύναμη αλληλεπίδρασης, είτε αυτές είναι ηλεκτρικά αγώγιμες είτε όχι. Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο AFM κυκλοφόρησε το 1989. Το AFM είναι ένα από τα κυριότερα μηχανήματα που χρησιμοποιείται ευρέως για την απεικόνιση, τη μέτρηση και το χειρισμό ύλης σε κλίμακα nm (nano-κλίμακα). [58]

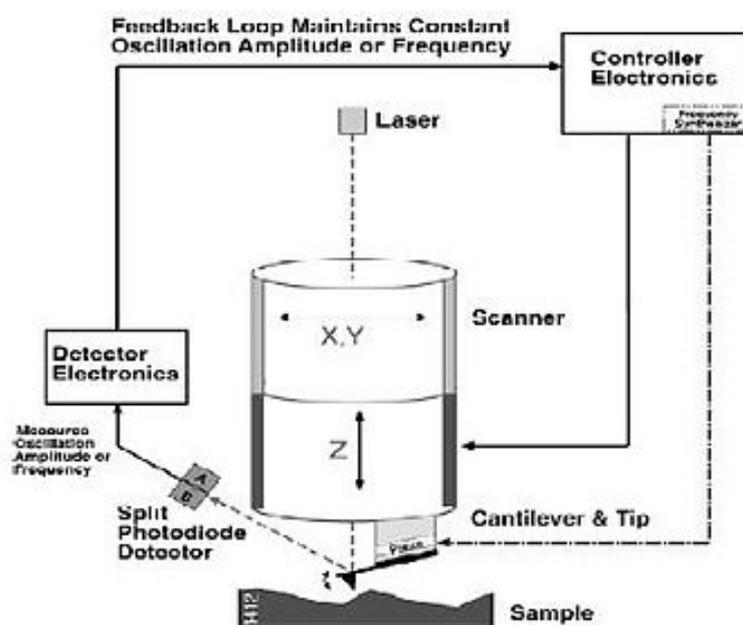
### 4.2.2 Βασικές Αρχές Λειτουργίας AFM

Η μέθοδος AFM χρησιμοποιείται για την μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας και των επιφανειακών διαταραχών. Η τραχύτητα (roughness, R) είναι μία ιδιότητα η οποία αποτελεί βασικό κριτήριο της μηχανικής ποιότητας των επιφανειών. Η αρχή λειτουργίας του AFM είναι η μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ μίας

ακίδα και της επιφάνειας του δείγματος. Το όργανο φέρει μία ακίδα προσαρμοσμένη στο άκρο μοχλοβραχίονα, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος όπως φαίνεται στην *Εικόνα (4.4)*. Η δύναμη που εφαρμόζεται από την επιφάνεια στην ακίδα έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη του μοχλοβραχίονα. Μετρώντας κανείς τη μετατόπιση του μοχλοβραχίονα, είναι δυνατόν να εκτιμήσει τη δύναμη αλληλεπίδρασης ακίδα-επιφάνειας. Οι δυνάμεις που μετρώνται με το AFM μπορούν να εξηγηθούν ποιοτικά με την θεώρηση των δυνάμεων Van der Waals. Οι αλλαγές στην απόκλιση του μοχλοβραχίονα καταγράφονται με ένα ανιχνευτή φωτοδιόδου και με τη βοήθεια μιας δέσμης laser. Το κύκλωμα ανάδρασης διατηρεί σταθερή την απόκλιση, μετατοπίζοντας κάθετα το scanner σε κάθε (x,y) σημείο. Με σταθερή απόκλιση  $\chi$ , η δύναμη  $F$  μεταξύ ακίδα-δείγματος διατηρείται σταθερή με βάση την σχέση του Hooke:

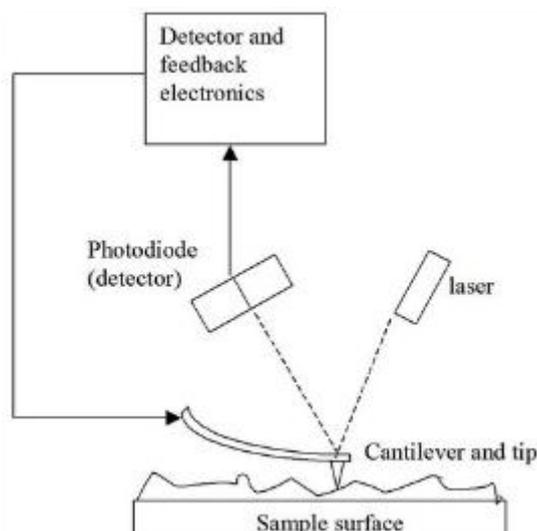
$$F = -kx \quad [4.2]$$

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



*Εικόνα (4.4): Σχηματική αναπαράσταση ενός ανιχνευτή AFM [58]*

Το οπτικό σύστημα είναι ευθυγραμμισμένο με τέτοιο τρόπο, ώστε η ακτίνα που εκπέμπεται από ένα laser διόδου, να επικεντρώνεται στο μοχλοβραχίονα, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (4.5)*, η πάνω επιφάνεια του οποίου είναι έντονα ανακλαστική και η ανακλώμενη ακτίνα να χτυπά στο κέντρο ενός φωτοανιχνευτή.

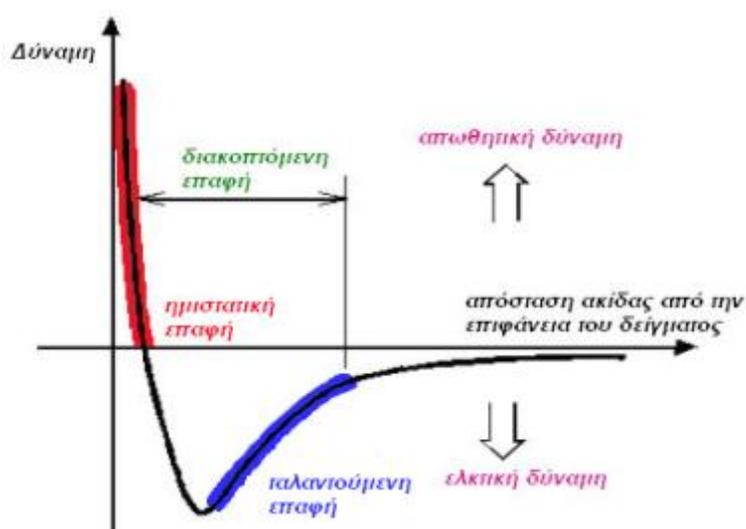


**Εικόνα (4.5):** Αναπαράσταση του οπτικού συστήματος του AFM για ανίχνευση της κάμψης του μοχλοβραχίονα. [57]

Στα AFM χρησιμοποιούνται δύο τύποι ανιχνευτών, με μοχλοβραχίονες ορθογώνιου σχήματος και με μοχλοβραχίονες τριγωνικού σχήματος. [32,36]

### 4.2.3 Τρόποι λειτουργίας απεικόνισης του AFM

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στο AFM για την παραγωγή εικόνων, εξαρτώνται από τη σχέση μεταξύ της δύναμης που αναπτύσσεται από την αλληλεπίδραση της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος και της απόστασης που μετακινείται ο μοχλοβραχίονας, όπως φαίνεται στην *Εικόνα (4.6)*.



**Εικόνα (4.6):** Δυνάμεις Van der Waals συναρτήσεως της απόστασης της ακίδας από την επιφάνεια του δείγματος. [32]

Στη δεξιά πλευρά της καμπύλης τα άτομα των δύο επιφανειών (ακίδας-επιφάνειας δείγματος) έχουν μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Καθώς αυτά προοδευτικά έρχονται σε επαφή, αρχίζουν ελαφρώς να έλκονται. Αυτή η έλξη αυξάνεται μέχρι που τα άτομα είναι τόσο κοντά μεταξύ τους που τα ηλεκτρονιακά νέφη τους αρχίζουν να απωθούνται ηλεκτροστατικά. Η ηλεκτροστατική άπωση προοδευτικά εξασθενεί την ελκτική δύναμη, όσο η απόσταση μεταξύ των ατόμων μειώνεται. Ακολουθώντας το γράφημα, η δύναμη τείνει στο μηδέν όταν η απόσταση φθάσει σε μερικά angstroms. Σε οτιδήποτε πιο κοντά από αυτό, η συνολική δύναμη Van der Waals γίνεται θετική (απωθητική). Η απόσταση αυτή δεν δύναται να γίνει μικρότερη, γι' αυτό και όποια προσπάθεια γίνει προς αυτή την κατεύθυνση θα έχει σαν αποτέλεσμα την αλλοίωση ή καταστροφή της ακίδας ή του δείγματος. [32]

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

Στην περιοχή ημιστατικής επαφής (contact mode), η αιχμή της ακίδας βρίσκεται τοποθετημένη λιγότερο από μερικά angstroms ( $10^{-10}$  m) από την επιφάνεια του δείγματος και οι ατομικές δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι απωθητικές. Εξαιτίας της συνεχούς επαφής με το δείγμα, οι μοχλοβραχίονες που χρησιμοποιούνται είναι εύκαμπτοι, παρέχοντας έτσι υψηλή ευαισθησία και αποφεύγοντας υπερβολικές επιδράσεις της ακίδας πάνω στο δείγμα. [32,58]

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

Στην περιοχή ταλαντούμενης επαφής η ακίδα βρίσκεται κοντά στο δείγμα αλλά δεν το αγγίζει. Χρησιμοποιείται δύσκαμπτος μοχλοβραχίονας, ο οποίος πραγματοποιεί εξαναγκασμένη ταλάντωση λόγω των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Οι δυνάμεις αυτές είναι της τάξης των pN ( $10^{-12}$  N) και η ανιχνευτική διάταξη μετρά τις αλλαγές στην συχνότητα ή το εύρος με το οποίο ταλαντώνεται ο μοχλοβραχίονας. Απαιτεί πολύ μεγάλη ακρίβεια και σταθερότητα του συστήματος ανάδρασης για να υπάρξει αξιόπιστη πληροφορία. [32,58]

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

Στην περιοχή διακοπτόμενης επαφής χρησιμοποιείται δύσκαμπτος μοχλοβραχίονας που η εξαναγκασμένη ταλάντωση διεγείρεται κοντά ή ακριβώς στη

συχνότητα συντονισμού του, με πλάτος 10-100 nm. Το μεγαλύτερο μέρος της ταλάντωσης πραγματοποιείται στην περιοχή όπου η δύναμη είναι απωστική και η ακίδα διακοπτόμενα αγγίζει το δείγμα. Είναι κατάλληλο για μαλακά δείγματα. [32,58]

#### 4.2.4 Διόρθωση της εικόνας του AFM

Οι εικόνες που πέρνουμε από το AFM, λόγω της κατασκευής του, εμφανίζουν κάποιες ατέλειες-παραμορφώσεις. Για να είναι εφικτή η διόρθωση αυτών των παραμορφώσεων, το AFM συνοδεύεται από κατάλληλο λογισμικό που τις αφαιρεί με κατάλληλη επεξεργασία. Οι βασικότερες διορθώσεις που γίνονται είναι: αφαίρεση μίας σταθερής κλίσης που εμφανίζεται σε εικόνες επιφανειακής τοπογραφίας, απαλοιφή παραμορφώσεων που οφείλονται σε ατέλειες του σαρωτή, απαλοιφή παραμορφώσεων που οφείλονται στην ακίδα του ανιχνευτή. [32]

#### 4.2.5 Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα AFM

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

Ένα μειονέκτημα του AFM είναι το μικρό μέγεθος σάρωσης εικόνας που μπορεί να πετύχει, με μέγιστο ύψος της τάξης των 10-20  $\mu\text{m}$  και μέγιστη περιοχή σάρωσης περίπου 150 x 150  $\mu\text{m}$ . Επίσης, ένα άλλο μειονέκτημα είναι η πολύ μικρή ταχύτητα σάρωσής του. [58]

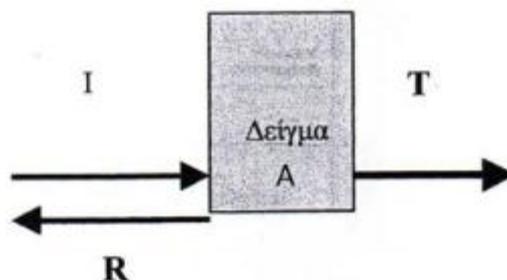
### 4.3 Φασματοφωτόμετρο (Spectrophotometer)

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού φωτός στηρίζεται στην απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια του υλικού (100-800nm). Πρακτικά οι μετρήσεις περιορίζονται στην περιοχή 200-400 nm (εγγύς υπεριώδες) και 400 – 800nm (ορατό), αφού στην περιοχή 100-200 nm (υπεριώδες κενού – VUV ultraviolet) απορροφά το οξυγόνο του αέρα και οι μετρήσεις θα έπρεπε να γίνουν υπό κενό.

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου (εικ. (4.7)) στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας του δείγματος, η οποία ορίζεται από τη σχέση:

$$T = \frac{I}{I_0} [4.3]$$

όπου, I: η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφησή της από το δείγμα,  $I_0$ : η αρχική ένταση της ακτινοβολίας.



**Εικόνα (4.7):** Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου, όπου διακρίνεται η πρόσπτωση της δέσμης (I), η ανάκλαση (R), η απορρόφηση (A) και η διαπερατότητα (T). [36]

Η σχηματική αναπαράσταση του οπτικού συστήματος φαίνεται στην Εικόνα(4.8). Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται, μία λυχνία δευτερίου (DL) και μία αλογόνου (HL) ώστε να είναι δυνατόν να καλυφθεί όλο το φάσμα των μηκών κύματος, από το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το ορατό (VIS), έως το υπεριώδες (UV). Για λειτουργία του οργάνου στο εγγύς υπέρυθρο και στο ορατό φάσμα, το κάτοπτρο M1 ανακλά την ακτινοβολία από τη λυχνία αλογόνου στο κάτοπτρο M2 ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει τη διέλευση της ακτινοβολίας από τη λυχνία δευτερίου. Για τη λειτουργία στο υπεριώδες το κάτοπτρο M1 ανεβαίνει και το M2 ανακλά την ακτινοβολία από τη λυχνία δευτερίου. Οι δύο μονοχρωμάτορες της διάταξης αποτελούνται από δύο φράγματα τα οποία επιλέγονται αυτόματα, με βάση το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.



Η τιμή του εκθέτη  $n$  στην εξίσωση [4.4] εξαρτάται από το είδος του δείγματος. Για τους χαλκοπυρίτες, που είναι ημιαγωγοί άμεσου ενεργειακού διακένου, ο εκθέτης  $n$  παίρνει τιμή  $n=1/2$ . Οπότε η εξίσωση [4.4] γίνεται:

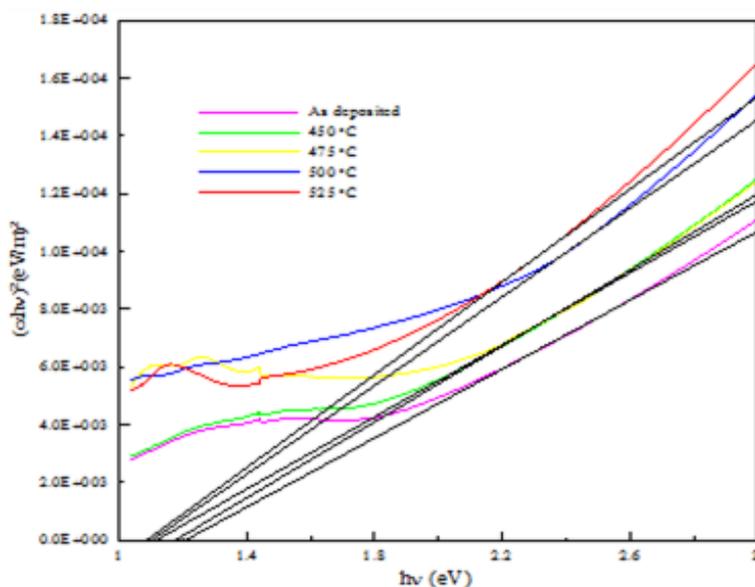
$$(ah\nu)^2 = A * (h\nu - E_g) \quad [4.5]$$

Ο συντελεστής απορρόφησης  $a$  υπολογίζεται από το φάσμα της διαπερατότητας του δείγματος με τη βοήθεια της ακόλουθης εξίσωσης:

$$a = \frac{1}{d} * \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad [4.6]$$

όπου,  $T$  η διαπερατότητα του υμενίου και  $d$  το πάχος του υμενίου.

Για τον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου του υμενίου, χαράσσεται το διάγραμμα του  $(ah\nu)^2$  σε συνάρτηση με την ενέργεια του φωτονίου ( $h\nu$ , (eV)). Στην συνέχεια φέρεται η εφαπτομένη στην καμπύλη όπως φαίνεται στην *Εικόνα (4.9)*. Το σημείο τομής της εφαπτομένης αυτής με τον άξονα των  $x$  ( $h\nu$ ), όπου η απορρόφηση είναι μηδενική ( $a=0$ ), είναι η τιμή του ενεργειακού διακένου του υμενίου. Όσο μικρότερο είναι το ενεργειακό διάκενο του υμενίου τόσο μεγαλύτερο είναι το φάσμα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας. [59]



*Εικόνα (4.9): Παράδειγμα υπολογισμού του ενεργειακού διακένου σε δείγματα CIGSe που έχουν υποστεί ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. [50]*



## 4.5 Μέθοδος υπολογισμού θερμοκρασίας πλάσματος

### 4.5.1 Τι είναι το πλάσμα?

Το πλάσμα είναι ένα πολύ θερμό αέριο, με τυπικές θερμοκρασίες της τάξης μερικών χιλιάδων Kelvin, ώστε οι βίαιες θερμικές κρούσεις προκαλούν τη διάσπαση όλων ή σχεδόν όλων των σωματιδίων του σε θετικά ιόντα και ηλεκτρόνια. Θεωρώντας τα στερεά, τα υγρά και τα αέρια ως τις τρεις καταστάσεις της ύλης, το πλάσμα μπορεί να θεωρηθεί η τέταρτη κατάσταση της ύλης.

Το πλάσμα περιέχει μίγμα θετικών ιόντων, ηλεκτρονίων και ουδέτερων ατόμων. Η έκταση του ιονισμού εξαρτάται από την θερμοκρασία. Αν η θερμοκρασία είναι υψηλή όλα σχεδόν τα άτομα είναι ιονισμένα. Όταν ένα αέριο θερμαίνεται, με παράλληλη ανύψωση της θερμοκρασίας, βαθμιαία θα μετατρέπεται σε πλάσμα. Παρόλα αυτά, η μετάπτωση του αερίου σε πλάσμα δεν είναι σαφώς καθορισμένη. Δηλαδή δεν υπάρχει μία απότομη μεταβολή φάσης όπως στην εξάτμιση ενός υγρού. Ένας τρόπος διάκρισης μεταξύ ενός θερμού αερίου και ενός πλάσματος είναι η διαφορά στις ηλεκτρομαγνητικές τους ιδιότητες. Το πλάσμα εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα και επηρεάζεται από τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, ενώ τα συνηθισμένα αέρια είναι μονωτές.

### 4.5.2 Παραγωγή πλάσματος από ακτινοβολία Laser

Όταν ένας στενός, υψηλής έντασης παλμός εστιάσει σε οποιοδήποτε στερεό σώμα, μετατρέπει μια ποσότητα μάζας του σώματος σε αέριο. Η μετατροπή αυτή οφείλεται σε απότομη ανύψωση της θερμοκρασίας.

Υποθέτοντας ότι ένας παλμός laser διαρκεί 10 ns, στα πρώτα κίχλας ns και αφού η ένταση της ακτινοβολίας έχει ξεπεράσει μία ορισμένη τιμή  $I_0$ , δημιουργείται ένα νέφος ατμών πάνω από το σημείο εστίασης σαν αποτέλεσμα της τήξης και εξάτμισης του υλικού από την τοπική υπερθέρμανση που παρατηρείται. Το νέφος αποτελείται κατά περίπτωση από μόρια, άτομα, ιόντα, σταγονίδια, σωματίδια τα οποία βρίσκονται πάνω από την επιφάνεια του δείγματος. Ο παλμός laser συνεχίζει να επιδρά στην επιφάνεια, ενώ μέρος της ενέργειας του απορροφάται από το παραχθέν πλάσμα με την μορφή φωτονίων, ανυψώνοντας ακόμη περισσότερο την θερμοκρασία του.

Η ανύψωση της θερμοκρασίας αυξάνει ολοένα και περισσότερο τις κινητικές ενέργειες των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο νέφος των ατμών. Ανάλογα με την ενέργεια που θα αποκτήσουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια θα διεγείρουν (ιονίσουν) το περιεχόμενο

του πλάσματος. Όταν η ένταση της ακτινοβολίας laser φτάσει μία κρίσιμη τιμή,  $I_c$ , θα παραχθεί πλάσμα πλήρως ιονισμένο με πολύ υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο (θερμοκρασίες πάνω από 20000 °K έχουν παρατηρηθεί).

Μετά την επίδραση του παλμού στο υλικό οι διεργασίες στο πλάσμα συνεχίζονται. Με την πάροδο του χρόνου, το πλάσμα να διαστέλλεται, γίνεται εκπομπή ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία του. Το πλάσμα ψύχεται γιατί εκτός από την προφανή επαφή του με το περιβάλλον, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσει, εξαερώνει και τυχόν σωματίδια ή σταγονίδια που δεν εξαέρωσε ο παλμός του laser και υπάρχουν μέσα σε αυτό.

Μέσα στο θερμό πλάσμα τα ιόντα συλλαμβάνουν ηλεκτρόνια και παράγονται ουδέτερα σωματίδια σε διεγερμένες καταστάσεις (recombination). Επιστρέφοντας σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις (αποδιέγερση), εκπέμπουν με τη σειρά τους ακτινοβολία, δίνοντας τις χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές των σωματιδίων. Η αποδιέγερση οφείλεται στην τάση που έχει η ύλη να οδεύει προς συστήματα με όσο το δυνατόν μικρότερη εσωτερική ενέργεια.

### 4.5.3 Τρόποι αποδιέγερσης των σωματιδίων

#### 4.5.3.1 Φθορισμός

Τα σωματίδια απορροφώντας δύο ή περισσότερα φωτόνια διεγείρονται σε μία υψηλή ενεργειακή στάθμη. Κατόπιν μεταπίπτουν ξανά στην αρχική ενεργειακή στάθμη, αποδίδοντας ακτινοβολία. Ο φθορισμός δηλαδή είναι μία αυθόρμητη εκπομπή. Όσο μεγαλώνει η ενέργεια που απορροφά αρχικά το κάθε σωματίδιο, τόσο πολλαπλασιάζονται οι ενδεχόμενες μεταπτώσεις, πλην της βασικής, ενεργειακές καταστάσεις, στις οποίες μπορεί να αποδιεγερθούν τα σωματίδια. Κάθε μία από αυτές τις μεταπτώσεις αντιστοιχεί σε ακτινοβολία διαφορετικού μήκους κύματος που είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο.

#### 4.5.3.2 Φωσφορισμός

Ο φωσφορισμός αποτελεί ακτινοβολία προκύπτουσα από μεταπτώσεις μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας. Είναι ένα παρεμφερές φαινόμενο με τον φθορισμό, με τη διαφορά ότι έχει πολύ μεγαλύτερη χρονική διάρκεια και περιλαμβάνει αλλαγές στο spin των ηλεκτρονίων. Το μήκος κύματος εκπομπής στο φαινόμενο του

φωσφορισμού, είναι μεγαλύτερο από το μήκος κύματος που παρατηρείται ο φθορισμός. Ο φωσφορισμός χρησιμοποιείται και αυτός σε ανιχνευτικές μεθόδους.

Η αποδιέγερση είναι ένα πολυσύνθετο φαινόμενο. Ένας από τους πιο συνηθισμένους τρόπους αποδιέγερσης πραγματοποιείται μέσω συγκρούσεων μεταξύ διεγερμένων σωματιδίων ή μεταξύ διεγερμένων και μη διεγερμένων. Κατά τη διάρκεια τέτοιων κρούσεων επέρχεται μεταβολή του ενεργειακού περιεχομένου των σωματιδίων που οδηγεί σε αποδιέγερση, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Ένα από τα πιο βασικά προβλήματα στην φασματοσκοπία είναι το πως θα εξασφαλισθεί η αποδιέγερση με ακτινοβολία και όχι μέσω κρούσεων. Μία συνιτισμένη λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η επιλογή πολύ μικρής πίεσης για το εξεταζόμενο σύστημα. [60]

#### 4.5.4 Υπολογισμός θερμοκρασίας πλάσματος

Όταν συμβαίνει μία οπτική μετάβαση μεταξύ δύο επιπέδων ενός ατόμου ή ενός ιόντος σε ένα ομοιογενές οπτικά λεπτό πλάσμα σε διάσταση μονάδας, τότε η παρατηρούμενη ένταση  $I$  ( $J*s^{-1}*m^{-2}*nm^{-1}$ ) ανά μονάδα στερεάς γωνίας, μετράται κατά μήκος της γραμμής όρασης, που δίνεται από τη σχέση:

$$I = h * c * A * \frac{n}{4 * \pi * \lambda} \quad [4.7]$$

όπου,  $h$  η σταθερά του Planck ( $J*s$ ),  $c$  η ταχύτητα του φωτός ( $m/s$ ),  $A$  η σταθερά του Einstein για αυθόρμητη εκπομπή ( $s^{-1}$ ),  $n$  ο πλυθισμός των σωματιδίων σε ένα δωσμένο ενεργειακό επίπεδο ( $m^{-3}$ ) (για το άνω ενεργειακό επίπεδο, upper energy level),  $\lambda$  το μήκος κύματος ( $nm$ ).

Εάν τα ενδιαφερόμενα ενεργειακά επίπεδα είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία (LTE), η πυκνότητα του πληθυσμού για μία δοσμένη κατάσταση σχετίζεται με το συνολικό πληθυσμό ( $N_{total}$ ) μέσω της εξίσωσης του Boltzmann:

$$n = N_{total} * \frac{g}{z} * \exp\left(-\frac{W}{k * T_e}\right) \quad [4.8]$$

όπου,  $g$  και  $W$  είναι αντίστοιχα το στατιστικό βάρος και η ενέργεια της άνω ενεργειακής κατάστασης ( $eV$ ),  $z$  η σανάρτηση κατανομής (partition function),  $k$  η σταθερά Boltzmann ( $J*K^{-1}$ ),  $T_e$  η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων ( $^0K$ ),  $N_{total}$  ο συνολικός πληθυσμός των σωματιδίων ( $m^{-3}$ ).

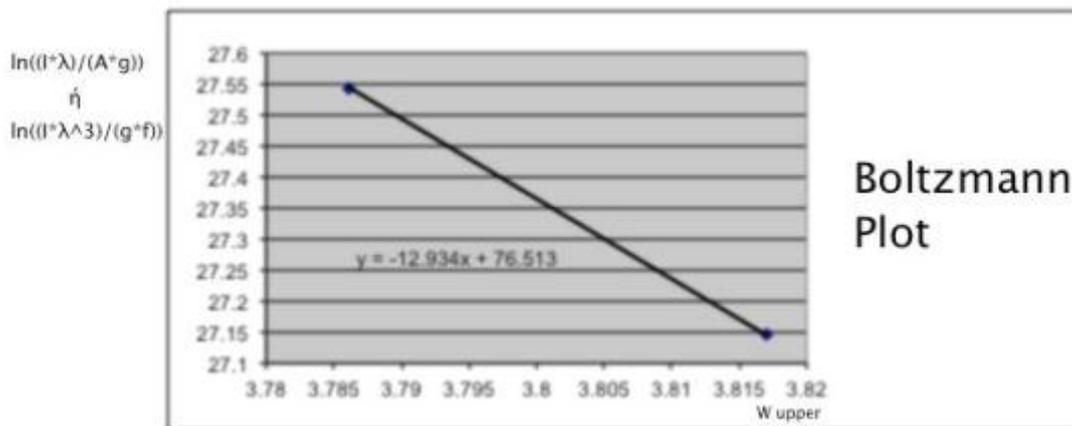
Εξισώνοντας την εξίσωση [4.7] με την εξίσωση [4.8] προκύπτει:

$$I = \left( h * c * g * A * \frac{N_{total}}{4 * \pi * \lambda * z} \right) * \exp \left( - \frac{W}{k * T_e} \right) \quad [4.9]$$

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση [4.9] έχουμε:

$$\ln \left( \frac{I * \lambda}{A * g} \right) = - \frac{W}{k * T_e} + \ln \left( \frac{h * c * N_{total}}{4 * \pi * z} \right) \quad [4.10]$$

Για δεδομένα είδη, ο τελευταίος όρος της εξίσωσης [4.10] είναι σταθερός και έτσι καταγράφοντας τον όρο  $\ln \left( \frac{I * \lambda}{A * g} \right)$  ή εναλλακτικά τον όρο  $\ln \left( \frac{I * \lambda^3}{g * f} \right)$  ως προς την ενέργεια της άνω κατάστασης  $W_{upper}$  για μια συγκεκριμένη κορυφή του φάσματος εκπομπής θα λάβουμε μία ευθεία γραμμή (εικ. (4.10)), η κλίση της οποίας θα ανταποκρίνεται στο μέγεθος  $\left( - \frac{1}{k * T_e} \right)$  από όπου μπορούμε να υπολογίσουμε την θερμοκρασία των ηλεκτρονίων  $T_e$  και ως εκ τούτου και την θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος. [61, 62, 63]



*Εικόνα (4.10): Παράδειγμα υπολογισμού θερμοκρασίας πλάσματος με χρήση Boltzmann Plot.*

# 5

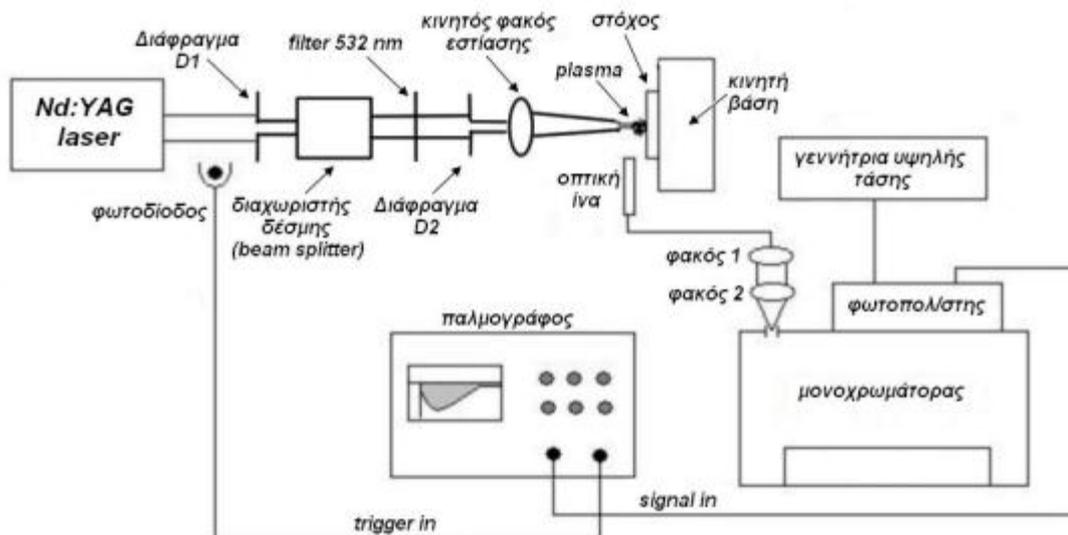
## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

### 5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση όλων των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων που λάβαν χώρα στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας. Περιγράφεται αναλυτικά η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διαδικασία της εγχάραξης (*scribing*) των λεπτών υμενίων καθώς και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την στοιχειακή ανάλυση αυτών με τη μέθοδο *LIPS* (*Laser Induced Plasma Spectroscopy*). Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση των πειραμάτων αναπτύχθηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, στο εργαστήριο Τεχνικών και Εφαρμογών laser.

### 5.2 Περιγραφή της διάταξης Scribing

Στην παράγραφο αυτή γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης για την εγχάραξη με laser λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , για φωτοβολταϊκά στοιχεία δεύτερης γενιάς. Για την εγχάραξη των υμενίων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη η οποία φαίνεται στην *Εικόνα (5.1)*.



*Εικόνα (5.1): Διαγραμματική παράσταση της διάταξης εγχάραξης.*

Η παραπάνω διάταξη μπορεί να χωριστεί σε δύο υποσυστήματα:

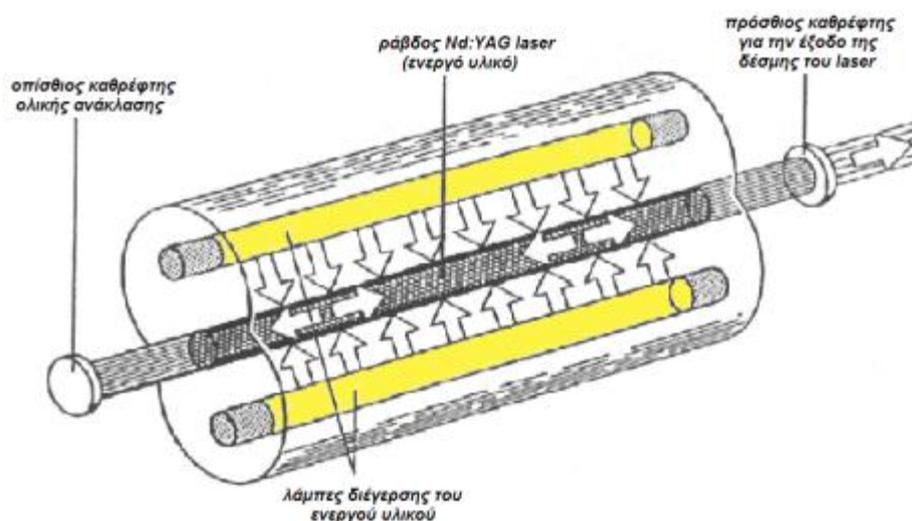
1. Υποσύστημα [1]: Περιλαμβάνει το Nd:YAG laser και οπτικά εξαρτήματα όπως διαφράγματα, διαχωριστή δέσμης, φίλτρα, φακούς εστίασης, τα οποία διαμορφώνουν την δέσμη του laser μέρι αυτή να φτάσει στον στόχο.
2. Υποσύστημα [2]: Περιλαμβάνει οπτική ίνα, φωτοδίοδο, μονοχρωμάτορα, παλμογράφο και φωτοπολλαπλασιαστή,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

## 5.2.1 Υποσύστημα [1]

### 5.2.1.1 Το Nd : YAG laser

Το laser που χρησιμοποιείται για την εγχάραξη των λεπτών υμενίων είναι ένα Nd:YAG laser της εταιρίας Quantel. Είναι laser στερεάς κατάστασης που λειτουργεί παλμικά, με παλμούς διάρκειας 10 ns. Το ενεργό μέσο του ταλαντωτή αποτελείται από ένα κρύσταλλο μέσα στον οποίο ιόντα  $\text{Nd}^{3+}$  είναι ενσωματωμένα σε μία ράβδο (κρυσταλλικής μορφής) υτρίου – αλουμινίου τύπου γρανίτη (Yttrium – Aluminum – Garnet,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG), σε αναλογία περίπου 1%.

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού Nd:YAG laser βασίζεται σε έναν ηλεκτρικό ταλαντωτή (oscillator). Εκεί λαμβάνει χώρα η διέγερση ενός κρυστάλλου, από φως που παράγεται από ειδικές λυχνίες (flash – lamps), όπως φαίνεται στην *Εικόνα (5.2)*.



*Εικόνα (5.2): Σχηματική παράσταση του εσωτερικού ενός Nd:YAG laser. [32]*

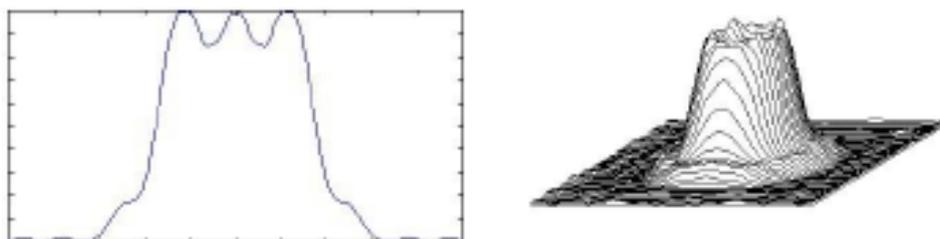
Ακολουθεί η εξαναγκασμένη πορεία των παραγόμενων φωτονίων μέσα από τον κρύσταλλο (ενεργό μέσο) και παράγεται αναστροφή πληθυσμών. Ένας ηλεκτροοπτικός διακόπτης που βρίσκεται στο αντήχειο και αποτελείται από το συνδυασμό ενός πολωτή και ενός αναλυτή εμποδίζει τη δράση του laser μέχρι η αναστροφή πληθυσμών να φτάσει τη μέγιστη τιμή της. Όταν αυτό επιτευχθεί, ένας ηλεκτρικός παλμός (Q – switch), γυρίζει το επίπεδο πόλωσης του αναλυτή και επιτρέπει την δράση laser. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός ισχυρού γιγαντοπαλμού laser με πάρα πολύ μεγάλη ένταση με χρονική διάρκεια περίπου 10 ns.

Το μήκος κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας του laser είναι 1064 nm. Με τη χρήση κρυστάλλων με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, είναι δυνατός ο υποδιπλασιασμός (532 nm) και ο υποτριπλασιασμός (355 nm) του μήκους κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας. Το επιθυμητό μήκος κύματος που εξέρχεται από τη συσκευή επιτυγχάνεται χειροκίνητα, ρυθμίζοντας κατάλληλα τη θέση των κατόπτρων εντός της συσκευής. Για την εγχάραξη των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη χρησιμοποιήθηκε το μήκος κύματος 355 nm.

Για ένα σταθερό μήκος κύματος, μεταβάλλοντας τη γωνιακή θέση των κρυστάλλων αυτών, είναι δυνατή η μεταβολή της ενέργειας του παλμού laser. [60]

### 5.2.1.2 Οπτικά εξαρτήματα

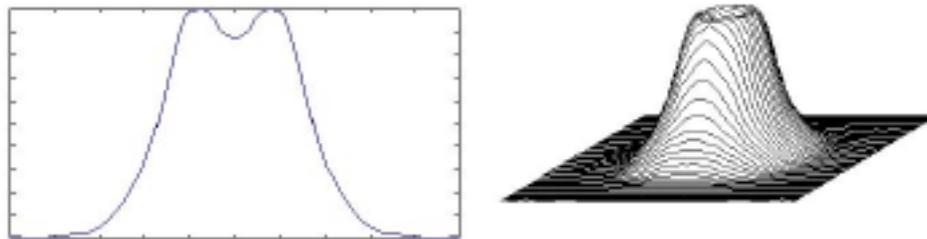
Η δέσμη όταν εξέρχεται από το laser δεν είναι ομοιόμορφη. Παρουσιάζει σημεία στα οποία η ενέργεια είναι μεγαλύτερη, “hot spots”, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα(5.3)*. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αποδόμηση του υλικού να μην γίνεται ομοιόμορφα, αλλά να σχηματίζονται κραττήρες.



*Εικόνα (5.3): Το προφίλ της δέσμης όταν εξέρχεται από το Nd:YAG laser. [69]*

Με στόχο να διαμορφώσουμε το προφίλ της δέσμης και να ομαλοποιήσουμε τις ανομοιομορφίες που παρουσιάζει, χρησιμοποιήσαμε μία διάταξη αποτελούμενη από

διαφράγματα, φακούς και φίλτρα έτσι ώστε τελικά να έχουμε ένα προφίλ κοντά σε αυτό της *Εικόνας* (5.4).



*Εικόνας (5.4): Το ομογενοποιημένο προφίλ της δέσμης. [69]*

Η διάταξη που αναπτύξαμε για το σκοπό αυτό φαίνεται στην *Εικόνα* (5.1) και περιλαμβάνει δύο (2) διαφράγματα, D1 και D2, ένα διαχωριστή δέσμης (beam splitter), ένα φίλτρο του μήκους κύματος 532 nm (532 nm filter) και ένα κινητό φακό εστίασης της δέσμης laser.

Η δέσμη του laser διέρχεται αρχικά από το διάφραγμα D1, όπως φαίνεται και στη *Εικόνα* (5.5). Με τη χρήση αυτού του διαφράγματος αποκόπτουμε τις περιφερειακές περιοχές της δέσμης, των οποίων η ενέργεια είναι αρκετά χαμηλότερη και απομονώνουμε αυτές που η ενέργεια είναι μέγιστη. Ακόμα, διαμορφώνουμε τη διάμετρο της δέσμης στην διάμετρο που επιθυμούμε κάθε φορά, συνήθως στα 6 mm.



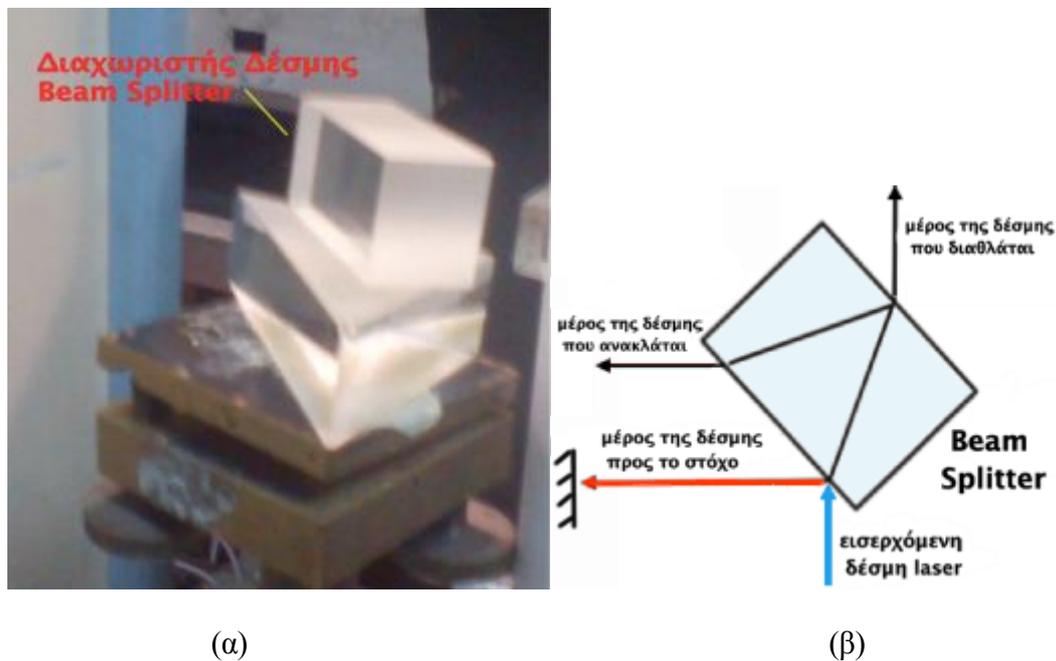
*Εικόνα (5.5): Το διάφραγμα D1 της πειραματικής διάταξης.*

Στη συνέχεια, η δέσμη του laser διέρχεται από το διαχωριστή δέσμης (beam splitter). Ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε τον διαχωριστή δέσμης (*εικ.* (5.6)(α)) είναι ο εξής: Με σκοπό την επίτευξη σταθερής ενέργειας δέσμης, εργαστήκαμε σε μεγάλες για τα δεδομένα του scribing ενέργειες laser. Η ιδιότητα του διαχωριστή δέσμης είναι ότι ανακλά και διαθλά αντίστοιχα μέρος της εισερχόμενης σε αυτό δέσμης. Με αυτό τον



τρόπο, μειώνουμε αισθητά την ενέργεια της δέσμης του laser στα επιθυμητά επίπεδα, χωρίς να αλλοιώνουμε τη μορφή της.

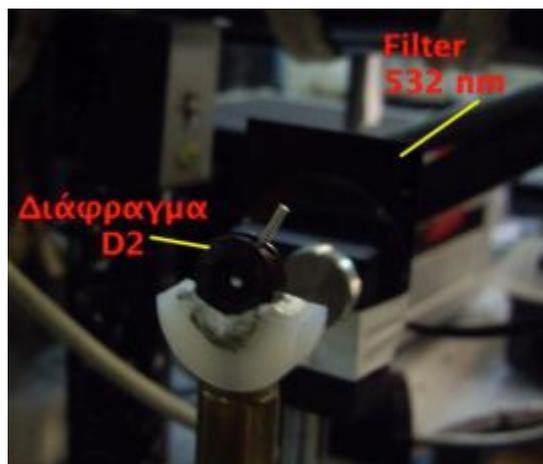
Στο πείραμά μας, με τη χρήση του διαχωριστή δέσμης, εκμεταλλευτήκαμε μόλις το 10 % της ενέργειας της αρχικής δέσμης laser, για να πραγματοποιήσουμε την εγχάραξη των λεπτών υμενίων. Ο διαχωριστής δέσμης που χρησιμοποιήσαμε και η αρχή λειτουργίας του φαίνονται στην *Εικόνα (5.6)(β)*.



**Εικόνα (5.6):** (α) Ο διαχωριστής δέσμης της πειραματικής διάταξης, (β) Η λειτουργία του διαχωριστή δέσμης.

Τοποθετήσαμε ένα διαχωριστή αρκετά παχύ, ώστε να χρησιμοποιήσουμε για την εγχάραξη το μέρος της αρχική δέσμης με τη μικρότερη ενέργεια, το οποίο ανακλάται προς τη διεύθυνση του στόχου, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (κόκκινο βέλος). Τα μέρη της αρχικής δέσμης με τις μεγαλύτερες ενέργειες χρησιμοποιήθηκαν για άλλους σκοπούς του εργαστηρίου (π.χ. εναπόθεση λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της PLD). Με αυτό τον τρόπο, μπορούσαμε ταυτόχρονα να διεξάγουμε συνδυασμό πειραμάτων, χωρίς να χρειάζεται να αλλάζουμε κάθε φορά τη διάταξη.

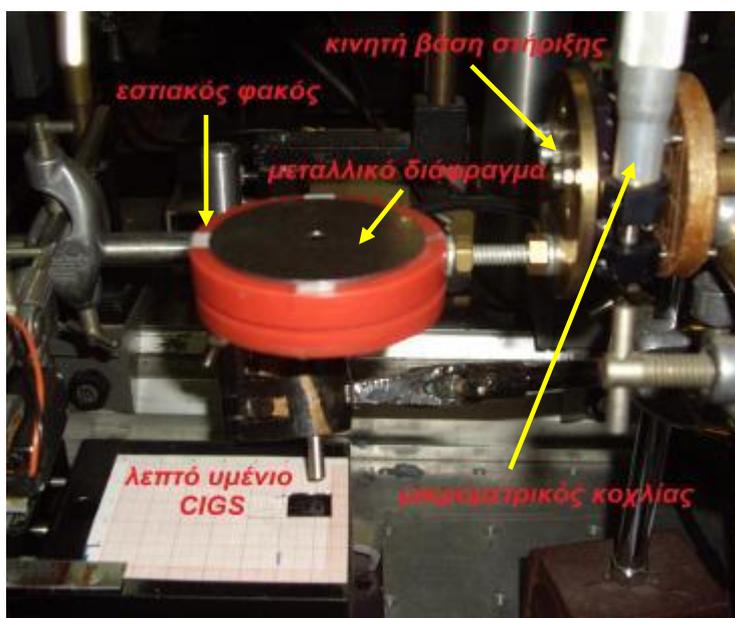
Έπειτα, η δέσμη διέρχεται από ένα φίλτρο (filter 532 nm) με το οποίο αποκόπτουμε τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας κοντά στα 532 nm και από το διάφραγμα D2 (εικ. (5.7)), το οποίο χρησιμεύει για μειώσουμε και άλλο την διάμετρο της δέσμης, φτάνοντάς την περίπου στα 2 mm.



*Εικόνα (5.7): Διάφραγμα D2 και filter 532 nm της πειραματικής διάταξης.*

Στη συνέχεια, η δέσμη διέρχεται από τον φακό εστίασης, ο οποίος έχει τοποθετηθεί πάνω σε κινητή βάση με μικρομετρικό κοχλίας (εικ. (5.8)). Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να κινούμε το φακό κάθετα προς τον άξονα που βρίσκεται τοποθετημένος ο στόχος.

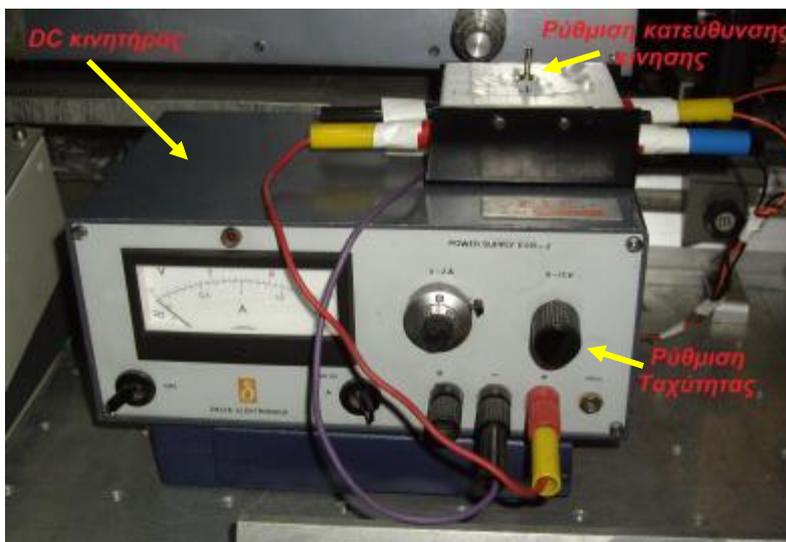
Κάθε φορά που μεταβάλλεται η ενέργεια του laser ή το πάχος του στόχου, μεταβάλλεται αντίστοιχα και η εστιακή απόσταση του φακού. Τοποθετώντας τον φακό εστίασης στην κινητή βάση με τον μικρομετρικό κοχλίας, επιτυγχάνουμε εύκολα και με ακρίβεια την επανατοποθέτησή του στην κατάλληλη κάθε φορά θέση, ώστε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



*Εικόνα (5.8): Φακός εστίασης, μικρομετρικός κοχλίας κίνησης της βάσης στήριξης του φακού και μεταλλικό διάφραγμα.*

Πάνω στον φακό εστίασης τοποθετήσαμε ένα μεταλλικό διάφραγμα, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (5.8)*. Σκοπός αυτού του διαφράγματος είναι να αποκόψει τυχόν ανακλάσεις τις δέσμης του laser να εισέλθουν στον φακό και να δημιουργήσουν ανομοιομορφίες κατά την εγχάραξη.

Τέλος, η δέσμη καταλήγει στην επιφάνεια του στόχου, ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω σε μία κινητή βάση. Η κίνηση της βάσης επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός DC κινητήρα που φαίνεται στην *Εικόνα (5.9)*.



*Εικόνα (5.9):* DC κινητήρας της πειραματικής διάταξης για κίνηση της βάσης τοποθέτησης του στόχου.

Ο κινητήρας περιστρέφει τροχό, ο οποίος μέσω ενός υμάντα είναι συνδεδεμένος με μικρομετρικό κοχλία που κινεί τη βάση. Η βάση έχει τη δυνατότητα να κινείται αριστερά ή δεξιά, μέσω του διακόπτη που φαίνεται στην *Εικόνα (5.9)*. Ο διακόπτης αλλάζει την πολικότητα του ρεύματος και κινεί δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα αντίστοιχα τον υμάντα, οπότε και ρυθμίζει τη διεύθυνση της κίνησης. Η ρύθμιση της ταχύτητας της βάσης γίνεται αυξομειώνοντας την τάση του κινητήρα, μέσω του ρυθμιστή τάσης.

## 5.2.2 Υποσύστημα [2]

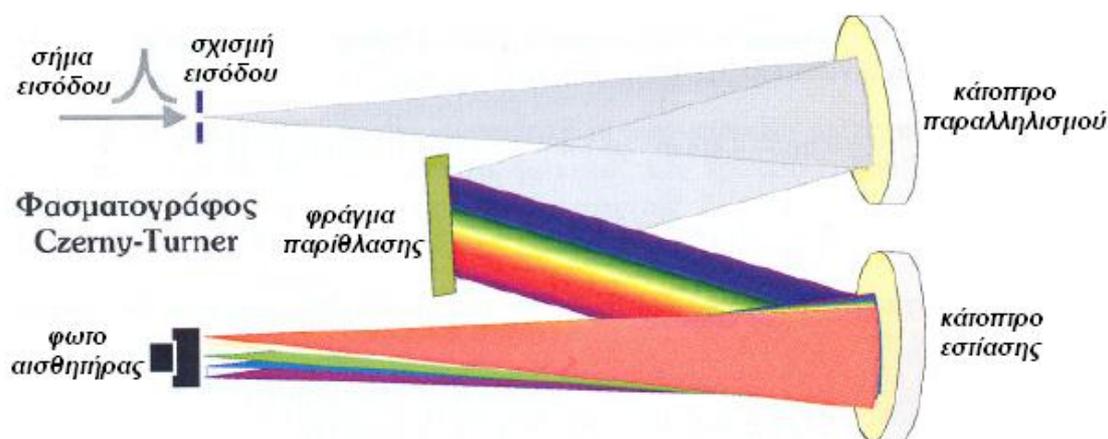
### 5.2.2.1 Φασματόμετρο ή Μονοχρωμάτορας

Το πιο σημαντικό όργανο είναι ο μονοχρωμάτορας ή φασματόμετρο τύπου Czerny – Turner, με φράγμα περίθλασης (grating). Είναι της εταιρείας Jobin – Yvon με

εστιακή απόσταση  $f = 600 \text{ mm}$ . Το όργανο αυτό είναι σχεδιασμένο για να αναλύει την ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Αυτό επιτυγχάνεται με ένα ανακλαστικό φράγμα περίθλασης που αποτελεί και το κεντρικό στοιχείο της διάταξης.

Όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (5.10)* τα μέρη ενός μονοχρωμάτορα είναι:

- Μία σχισμή εισόδου της δέσμης του φωτός
- Ένα πρώτο κοίλο κάτοπτρο, κάτοπτρο παραλληλισμού, που διαμορφώνει κατάλληλα τη δέσμη του φωτός
- Ένα φράγμα περίθλασης που αναλύει το φως στα επιμέρους μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται
- Ένα δεύτερο κοίλο κάτοπτρο, συγκεντρωτικός ανακλαστήρας, που διαμορφώνει κατάλληλα τη δέσμη, έτσι ώστε να μπορεί να εξέλθει από τη σχισμή εξόδου μόνο το επιθυμητό μήκος κύματος
- Μία σχισμή εξόδου



*Εικόνα (5.10): Αρχή λειτουργίας φράγματος περίθλασης τύπου Czerny – turner. [32]*

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

Το φράγμα περίθλασης είναι μία πλάκα, συνήθως επικαλυμμένη με κατάλληλο

υλικό, που έχει ανακλαστικές ιδιότητες και είναι χαραγμένη με ειδικό τρόπο. Στηρίζεται πάνω σε μία περιστροφικά κινούμενη βάση. Υπάρχουν κάποια κατασκευαστικά δεδομένα για κάθε φράγμα, τα οποία καθορίζουν τη διασπορά και τη διαχωριστική ικανότητά του βάσει των παρακάτω σχέσεων:

$$m * \lambda = d * (\sin \alpha + \sin \beta)$$

Όπου,

**m**: είναι ένας ακέραιος αριθμός μήκων κύματος, η τάξη ακτινοβολίας

**d**: η απόσταση μεταξύ δύο χαραγών

**$\alpha$** : η γωνία πρόσπτωσης

**$\beta$** : η γωνία ανάκλασης (ενίσχυση ακτινοβολίας)

και

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = N \times m$$

Όπου,

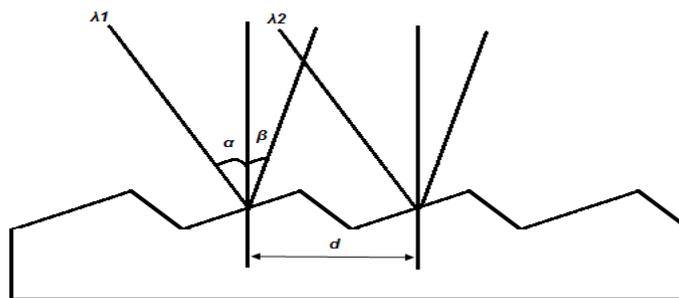
**R**: η διαχωριστική ικανότητα του φράγματος

**N**: ο συνολικός αριθμός των χαραγών

**$\lambda$** : ο μέσος όρος των μηκών κύματος των δύο γειτονικών φασματικών γραμμών

**$\delta\lambda$** : η διαφορά μήκους κύματος των δύο γειτονικών φασματικών γραμμών

Όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (5.11)*, η ανάλυση της ακτινοβολίας οφείλεται στο φαινόμενο της περίθλασης. Θεωρώντας, για λόγους ευκολίας, ότι η εισερχόμενη δέσμη αποτελείται από μόνο δύο (**2**) μήκη κύματος  **$\lambda_1$**  και  **$\lambda_2$** , καθώς αυτή προσπίπτει στο φράγμα, η γωνιακή διασπορά των διαφορετικών μηκών κύματος γίνεται με περίθλαση. [60]



*Εικόνα (5.11): Διαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού περίθλασης σε φράγμα ανάκλασης. [60]*

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

Η εξερχόμενη δέσμη από το μονοχρωμάτορα περιέχει πάντα μικρές ποσότητες ακτινοβολίας σε μήκη κύματος διαφορετικά από το επιλεγμένο. Αυτό είναι αποτέλεσμα ανακλάσεων που συμβαίνουν σε διάφορα μέρη του μονοχρωμάτορα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξαλειφθεί με τη χρήση διπλού φασματομέτρου, το οποίο αποτελείται από δύο απλά που είναι τοποθετημένα το ένα μπροστά από το άλλο και ενώνονται μέσω μίας κοινής σχισμής. [36]

### 5.2.2.2 Ευθυγράμμιση Μονοχρωμάτορα

Τα κρίσιμα σημεία λειτουργίας ενός μονοχρωμάτορα είναι η απεικόνιση του φωτός στο φράγμα περίθλασης και το πλάτος της σχισμής εισόδου.

Για να λειτουργεί ικανοποιητικά ένας φασματογράφος θα πρέπει η κάλυψη του εισερχόμενου, από την σχισμή εισόδου, φωτός πάνω στην επιφάνεια του φράγματος να είναι η μεγαλύτερη δυνατή. Από την απεικόνιση αυτή κρίνεται αν και πόσο είναι ικανό το σύστημα να διαχωρίσει δύο διπλανές φασματικές γραμμές (διακριτότητα μονοχρωμάτορα).

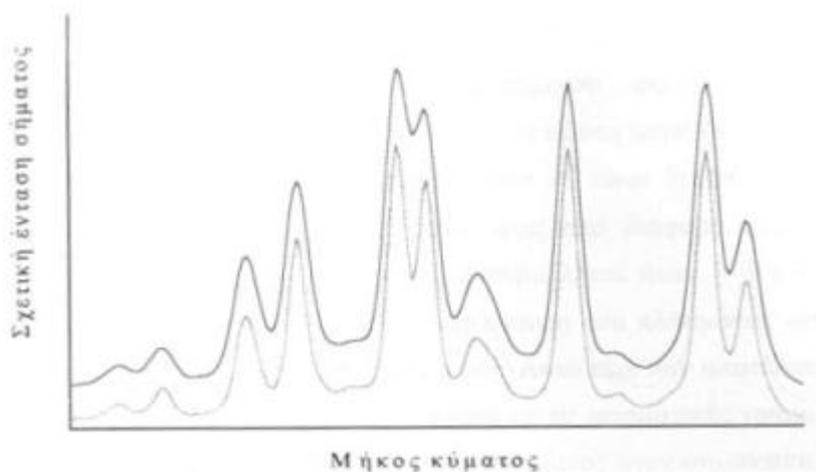
Η βασική ρύθμιση για την σωστή γεωμετρία της δέσμης φωτός μέσα στον μονοχρωμάτορα γίνεται με τη χρήση ενός laser ηλίου – νέου (He – Ne). Ο μονοχρωμάτορας ρυθμίζεται στα 633,5 nm, όπου είναι το μήκος κύματος που εκπέμπει ένα laser He – Ne, και οι σχισμές εισόδου και εξόδου ανοίγονται στα 500 μm ώστε να περνάει μεγάλη ποσότητα φωτός. Η ακτίνα του laser He – Ne περνάει από τη σχισμή εξόδου και χτυπάει στο κέντρο του συγκεντρωτικού κατόπτρου. Στη συνέχεια, κατευθύνεται στο κέντρο του φράγματος, από εκεί στο κέντρο του κατόπτρου ευθυγράμμισης και βγαίνει από την σχισμή εισόδου και η εξερχόμενη δέσμη τοποθετείται στην έξοδο της οπτικής ίνας.

Αυτό που μας ενδιαφέρει είναι το κάτοπτρο ευθυγράμμισης να καλύπτεται πλήρως με φως (έχει διαστάσεις 10 x 10 cm), ώστε στέλνοντάς το στο φράγμα να φωτίζει όσο γίνεται περισσότερες γραμμές (grooves) του. Όσο περισσότερες γραμμές φωτίζονται, τόσο αυξάνεται η διακριτική του ικανότητα, δηλαδή η ικανότητα να

διαχωρίζει όλο και πιο κοντινές μεταξύ τους φασματικές γραμμές. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή της εστιακής απόστασης και της θέσης του φακού που μεταφέρει το φως από την έξοδο της οπτικής ίνας στην σχισμή εισόδου του φασματογράφου.

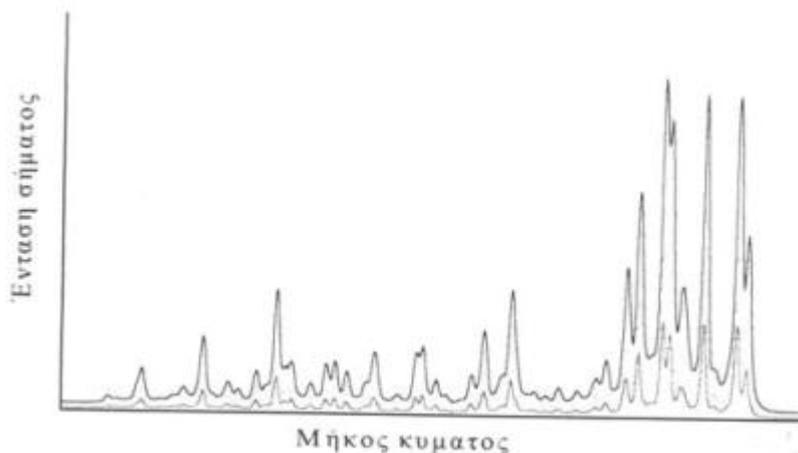
Ο ρόλος της σχισμής εισόδου είναι να ρυθμίσει κάθε φορά πόσο φως θα εισέρχεται στο φράγμα για ανάλυση. Όσο μικρότερη είναι η σχισμή εισόδου τόσο καλύτερα αναλύεται στα επιμέρη μήκη κύματος. Το πλάτος των φασματικών γραμμών μικραίνει, δηλαδή οι γραμμές γίνονται πιο λεπτές, με συνέπεια να ξεχωρίζουν καλύτερα τα όρια τους. Μειώνοντας όμως το πλάτος της σχισμής εισόδου η ένταση του σήματος μειώνεται με αποτέλεσμα κάποιες φασματικές γραμμές να εξασθενούν μέχρι εξαφάνισής τους. Μελετώντας το σήμα συναρτήσει του πλάτους της σχισμής εισόδου παρατηρείται μία περιοχή τιμών για την οποία και η ένταση του σήματος είναι αρκετή ώστε να εξάγονται ασφαλή συμπεράσματα και η διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου είναι η καλύτερη δυνατή. Από ένα σημείο και μετά η μείωση του πλάτους έχει αντίθετα αποτελέσματα. [60]

Στην *Εικόνα (5.12)* και *Εικόνα (5.13)* που ακολουθούν φαίνεται η επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στις δύο παραμέτρους.



**Εικόνα (5.12):** Επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στην ευκρίνεια του φάσματος.

Στην *Εικόνα (5.12)*, όσο μικραίνει η σχισμή εισόδου, τόσο λεπταίνουν οι φασματικές γραμμές και η μεταξύ τους επικάλυψη.



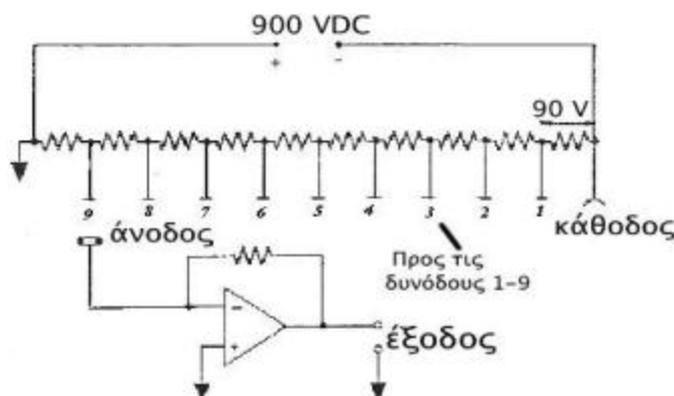
**Εικόνα (5.13):** Επίδραση του πλάτους της σχισμής εισόδου στην ένταση του φάσματος.

Στην *Εικόνα (5.13)*, όσο μικραίνει η σχισμή εισόδου μειώνεται και η ένταση των φασματικών γραμμών.

### 5.2.2.3 Φωτοπολλαπλασιαστής

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

Ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι ένα όργανο πολύ σημαντικό στη φασματοσκοπία. Στην *Εικόνα (5.14)* φαίνονται τα βασικά μέρη ενός φωτοπολλαπλασιαστή.



**Εικόνα (5.14):** Διαγραμματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των ηλεκτρικών κυκλωμάτων ενός φωτοπολλαπλασιαστή. [36]

Η φωτοευαίσθητη κάθοδος του οργάνου έχει την ιδιότητα να εκπέμπει



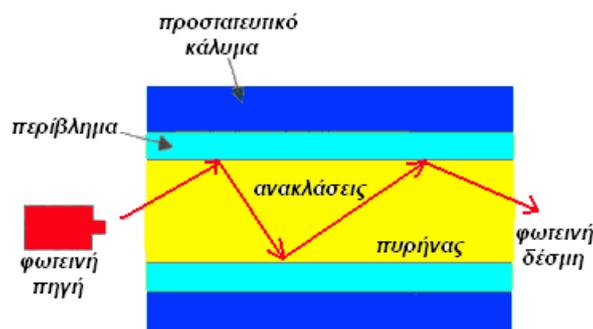
ηλεκτρόνια κάθε φορά που πάνω της προσπίπτει ένα φωτόνιο. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε ηλεκτρικό πεδίο τέτοιο, που οδηγούν σε διαδοχικά ηλεκτρόδια (δύνοδοι) και έχουν την ιδιότητα να εκπέμπουν αρκετά ηλεκτρόνια για κάθε ένα ηλεκτρόνιο που προσπίπτει σε αυτά. Η δύνοδος (1) βρίσκεται σε δυναμικό 90 Volt σε σχέση με την κάθοδο, η δύνοδος (2) βρίσκεται σε δυναμικό 90 Volt σε σχέση με την δύνοδο (1) κ.ο.κ. Με αυτόν τον τρόπο, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την κάθοδο πολλαπλασιάζονται στην πρώτη δύνοδο. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την πρώτη δύνοδο πολλαπλασιάζονται από τη δεύτερη κ.ο.κ. Στο τέλος της διαδρομής των ηλεκτρονίων, για κάθε φωτόνιο που έφτασε στην κάθοδο του οργάνου παράγονται από  $10^6$  έως και  $10^7$  ηλεκτρόνια, τα οποία οδηγούνται στην άνοδο. Όπως είναι προφανές, το οπτικό σήμα έχει πια μετατραπεί σε ηλεκτρικό, που μπορεί να μετρηθεί και να ενισχυθεί περισσότερο, εάν υπάρχει ανάγκη.

Οι φωτοπολλαπλασιαστές είναι πολύ ευαίσθητοι στην υπεριώδη και την ορατή ακτινοβολία και έχουν πολύ μικρούς χρόνους απόκρισης. Επειδή η έκθεση σε έντονο φως μπορεί να καταστρέψει το όργανο, είναι σκόπιμο να προφυλλάσσονται με κατάλληλα καλύμματα. [36]

#### 5.2.2.4 Η οπτική ίνα

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

Οι μονότροπες οπτικές ίνες έχουν συνήθως διάμετρο πυρήνα περίπου 8 – 10  $\mu\text{m}$ , ενώ οι πολύτροπες 50 – 100  $\mu\text{m}$ . Οι μονότροπες οπτικές ίνες, σε αντίθεση με τις πολύτροπες, δεν διαχέουν τη δέσμη φωτός αλλά απαιτούν συγκέντρωση φωτός μεγάλης έντασης σε πυρήνα μικρής διαμέτρου, γεγονός που απαιτεί τη χρήση Laser. Δηλαδή, η διάμετρος του πυρήνα να είναι στο ίδιο επίπεδο του μήκους κύματος του εκπεμπόμενου οπτικού σήματος. Η δομή των αγωγών φωτός που χρησιμοποιούνται ως οπτικές ίνες φαίνεται στην *Εικόνα (5.15)*.

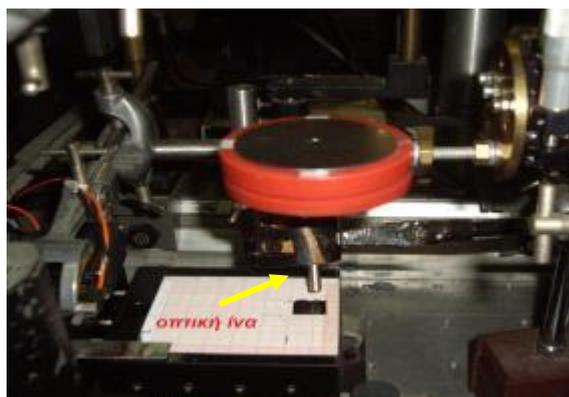


*Εικόνα (5.15): Σχηματική παράσταση της οπτικής ίνας.*

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

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

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε μονότροπη ίνα από χαλαζία (quartz), η οποία φαίνεται στην *Εικόνα (5.16)*. Η ίνα τοποθετείται κοντά στην βάση πάνω στην οποία τοποθετείται ο στόχος και κοιτάει απευθείας το πλάσμα με στόχο να συλλέξει τον εκπεμπόμενο φθορισμό και να τον οδηγήσει στον μονοχρωμάτορα. [32]



*Εικόνα (5.16): Η οπτική ίνα της πειραματικής διάταξης.*

### 5.2.3 Διαδικασία εγχάραξης των λεπτών υμενίων $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$

Η διαδικασία εγχάραξης των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , με χρήση laser (laser scribing) περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Αρχικά βάζουμε σε λειτουργία το Nd:YAG laser για να ζεσταθεί.
- Στη συνέχεια, ευθυγραμμίζουμε το μονοχρωμάτορα και ανοίγουμε την τάση της γεννήτριας τροφοδοσίας για τον φωτοπολλαπλασιαστή σε τάση  $\leq 700$  Volts.
- Επιλέγουμε στο μονοχρωμάτορα το μήκος κύματος της δέσμης που θέλουμε να καταγράψουμε. Για τα υμένια του χαλκοπυρίτη, CIGS, τον ρυθμίζουμε στα 522nm, γιατί στην περιοχή αυτή εμφανίζονται τρεις (3) δυνατές γραμμές χαλκού (Cu).
- Συγχρονίζουμε τον παλμογράφο με το laser, μέσω της φωτοδιόδου.
- Ρυθμίζουμε τη δέσμη του laser έτσι ώστε να πέφτει κάθετα πάνω στο στόχο και ελέγχουμε για τυχόν ανακλάσεις της δέσμης.
- Καταγράφουμε και ρυθμίζουμε την ενέργεια του laser με τη βοήθεια ενός ενεργόμετρου.
- Βελτιστοποιούμε τη θέση της οπτικής ίνας για να έχουμε καλύτερο σήμα στον παλμογράφο.

(Για τη βελτιστοποίηση της θέσης της οπτικής ίνας χρησιμοποιούμε *bulk Cu*:

- Τοποθετείται ο στόχος Cu πάνω στην κινούμενη βάση και η δέσμη του laser προσπίπτοντας στην επιφάνεια του *bulk Cu*, την αποδομεί παράγοντας πλάσμα. Ο φθορισμός συλλέγεται από την οπτική ίνα και απεικονίζεται στην σχισμή του μονοχρωμάτορα, μέσω δύο φακών εστίασης.
- Ο μονοχρωμάτορας αναλύει το φως, μέσω του φράγματος περίθλασης και οδηγεί στην έξοδο την προεπιλεγμένου μήκος κύματος ακτινοβολία.
- Το οπτικό σήμα της εξερχόμενης από το μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας, διέρχεται από τον φωτοπολλαπλασιαστή, όπου μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ενισχύεται και καταλήγει στον παλμογράφο).
- Κινώντας τον εστιακό φακό, μέσω του μικρομετρικού κοχλία και παρατηρώντας το σήμα στον παλμογράφο, βρίσκουμε το σημείο εστίασης του φακού, το οποίο προκύπτει όταν μεγιστοποιείται η ένδειξη του παλμογράφου.
- Στην συνέχεια, τοποθετούμε το στόχο στον οποίο θέλουμε να πραγματοποιήσουμε εγχάραξη.

- Τέλος, ρυθμίζουμε την ταχύτητα κίνησης της βάσης και πραγματοποιούμε την εγχάραξη.

### 5.3 Περιγραφή της διάταξης στοιχειακής ανάλυσης με τη μέθοδο LIPS

Η στοιχειακή ανάλυση των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , καθώς και οι μετρήσεις για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας του εκπεμπόμενου πλάσματος, έγιναν με την μέθοδο *LIPS - Laser Induced Plasma Spectroscopy*.

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται η πειραματική διάταξη, είναι:

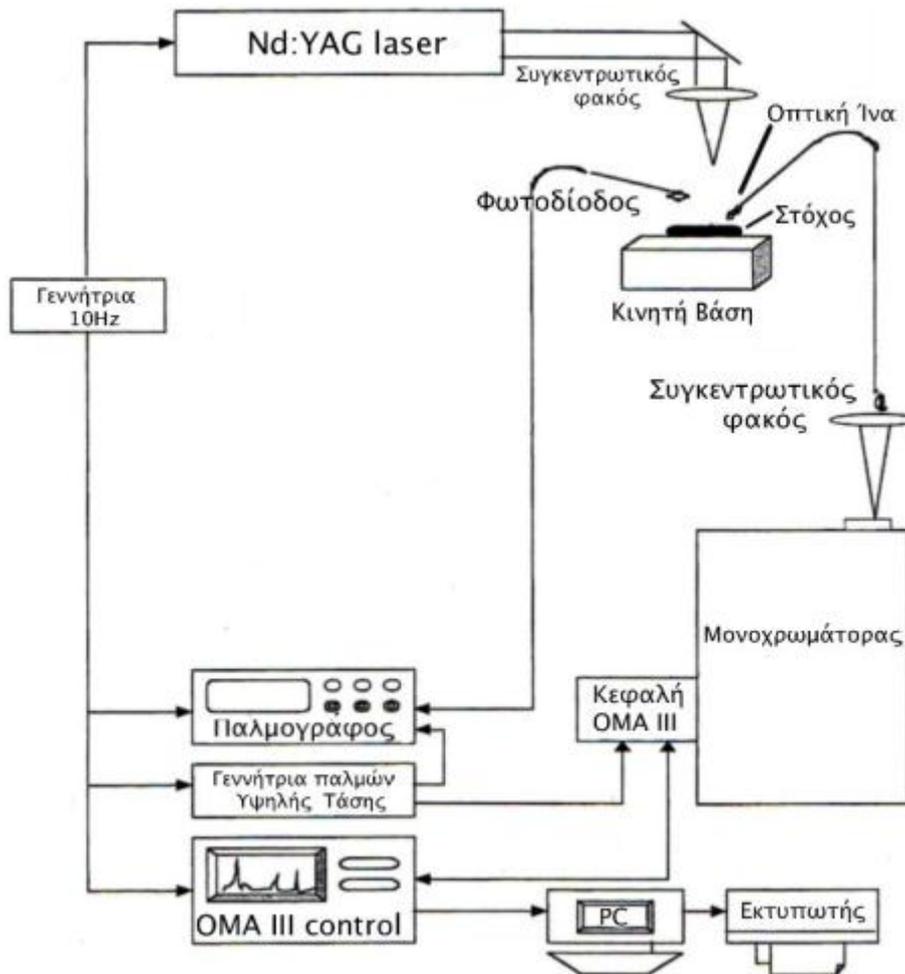
- Το Nd:YAG laser
- Το δείγμα που χρησιμοποιείται για στοιχειακή ανάλυση
- Το ανιχνευτικό σύστημα

Για τη στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιείται το Nd:YAG laser που περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο 5.2.1.1. Εκπέμπει ακτίνα μήκους κύματος 355 nm με συχνότητα 10 Hz, δηλαδή 10 παλμούς/sec.

Το δείγμα που χρησιμοποιείται τοποθετείται πάνω στην κινητή βάση και η δέσμη του laser εστιάζεται στο δείγμα, μέσω ενός κινητού φακού εστίασης.

Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο σύστημα ανάλυσης, ανίχνευσης και καταγραφής σήματος, που αποτελείται από ένα φασματόμετρο, έναν οπτικό πολυκαναλικό αναλυτή (OMA III), μία γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης, έναν παλμογράφο και από διάφορες περιφερειακές ηλεκτρονικές συσκευές (ηλεκτρονικές μονάδες παραγωγής και καθυστέρησης ηλεκτρικών παλμών, δύο ηλεκτρονικούς υπολογιστές και έναν εκτυπωτή) καθώς και από οπτικά εξαρτήματα όπως, φωτοδιόδους, φακούς, κάτοπτρα, πρίσματα και οπτικές ίνες.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την στοιχειακή ανάλυση των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη φαίνεται στην *Εικόνα (5.17)*.

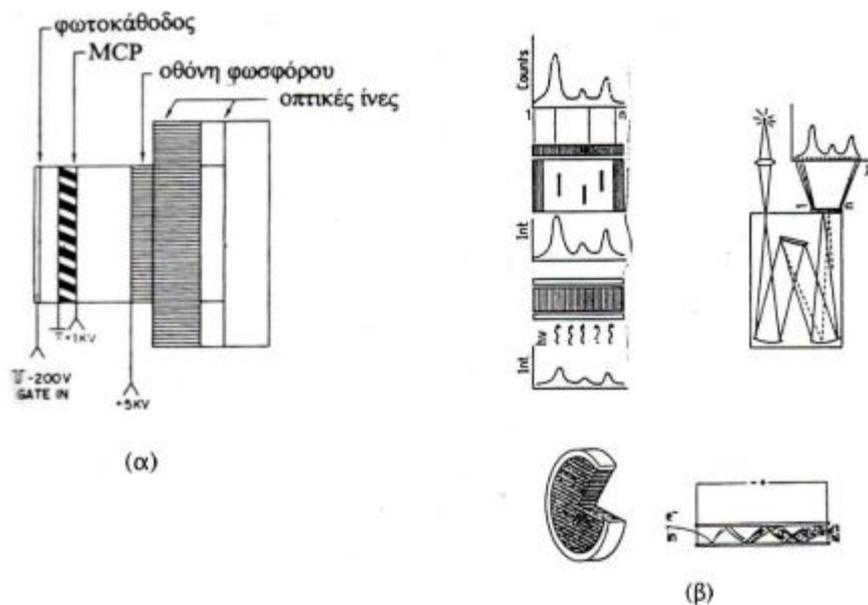


**Εικόνα (5.17):** Η πειραματική διάταξη στοιχειακής ανάλυσης με τη μέθοδο LIPS.

Ο οπτικός πολυκαναλικός αναλυτής, *OMA III* (*Optical Multichannel Analyser*), της εταιρίας EG&G PARC αποτελείται από την κεφαλή, μία ηλεκτρονική φωτογραφική πλάκα (linear photodiode array) και από έναν υπολογιστή, που την ελέγχει και χρησιμεύει τόσο για την ανίχνευση όσο και για την καταγραφή των δεδομένων.

Η κεφαλή του OMA III είναι μία φωτοευαίσθητη επιφάνεια, που έχει 1024 φωτοδιόδους και έχει τη δυνατότητα να καταγράφει μία φασματική περιοχή 20 nm περίπου με κάθε παλμό του laser. Είναι ένας γραμμικός ανιχνευτής που συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της ολοκλήρωσης και των ποικίλων χαρακτηριστικών μιας φωτογραφικής πλάκας με ηλεκτρονικές ενδείξεις.

Στην *Εικόνα (5.18)* είναι σχεδιασμένη μία κεφαλή OMA III. Τα πιο σημαντικά του τμήματα είναι μία φωτοκάθοδος προσαρμοσμένη πίσω από ένα παράθυρο από SiO<sub>2</sub>, ένας ενισχυτής σε σχήμα πλακιδίου (Microchannel Plate, MCP), μία οθόνη φωσφόρου και μία γραμμική φωτοδίοδος τύπου “array”.



**Εικόνα (5.18):** (α) Κεφαλή του OMA III, (β) Αρχή λειτουργίας του OMA III. [60]

Ένα φάσμα εκπομπής αντιστοιχεί σε ένα σύνολο φωτονίων, διαφόρων μηκών κύματος και ενέργειας. Τα φωτόνια αυτά, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (5.18)(β)*, χτυπούν πάνω στην φωτοκάθοδο, η οποία με τη σειρά της ελευθερώνει ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται από την τάση που υπάρχει μεταξύ της φωτοκαθόδου και του MCP, διανύουν μία μικρή απόσταση που μεσολαβεί και τα περισσότερα εισέρχονται στο MCP. Το MCP είναι ένα σύνολο από πολύ λεπτούς, γυάλινους σωλήνες, που έχουν μερικώς αγωγίμα τοιχώματα. Μια διαφορά δυναμικού 700 V μεταξύ των άκρων των σωλήνων επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, τα οποία καθώς συγκρούονται με τα τοιχώματα προκαλούν δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων. Δηλαδή, γίνεται πολλαπλασιασμός των ηλεκτρονίων καθώς περνούν μέσα από το MCP.

Ανάμεσα στο MCP και στην οθόνη φωσφόρου, εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού της τάξεως των 5KV, οπότε τα εξερχόμενα ηλεκτρόνια από το MCP επιταχύνονται πάλι από το ηλεκτρικό πεδίο και καθώς προσπίπτουν πάνω στην οθόνη φωσφόρου παράγεται μία ενισχυμένη εικόνα του αρχικού φάσματος.

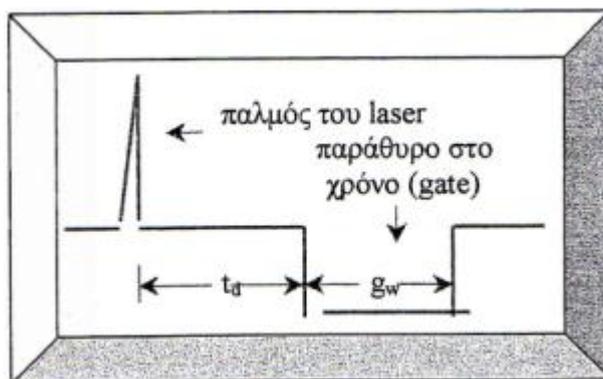
Το σήμα με τη μορφή φωτός μεταφέρεται μέσω οπτικών ινών σε μία γραμμική φωτοδίοδο τύπου “array”. Η δίοδος αυτή περιέχει 1024 φωτοευαίσθητα στοιχεία εκ των οποίων μόνο 730 μεταφέρουν πληροφορίες. Αυτό συμβαίνει επειδή η οθόνη του φωσφόρου είναι μεγαλύτερη από αυτή της MCP οπότε ένας αριθμός φωτοδίοδων στην αρχή και το τέλος δεν δέχονται φως.

Κάθε ένα φωτοευαίσθητο στοιχείο είναι συνδεδεμένο με ένα κανάλι ενός πολυκαναλικού αναλυτή, στο οποίο αποθηκεύεται ένα σήμα (counts number) ανάλογο της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η ενίσχυση του σήματος που γίνεται τελικά είναι της τάξεως του  $10^4$ .

Το Nd:YAG laser, ο πολυκαναλικός αναλυτής OMA III, η γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης και ο παλμογράφος συγχρονίζονται με συχνότητα 10 Hz μέσω μίας γεννήτριας ηλεκτρικών παλμών, ώστε να καθορίζεται ένας κοινός χρόνος έναρξης για να επιτυγχάνεται η διεξαγωγή των πειραμάτων με τη μέθοδο της ανάλυσης του φθορισμού στο χρόνο (Time – Resolved Spectroscopy). Με τη μέθοδο αυτή καταγράφεται το φάσμα μέσα σε «παράθυρο στο χρόνο» (time gate,  $t_g$ ). Αυτό σημαίνει ότι ο χρήστης μπορεί να επιλέξει τόσο τη χρονική στιγμή μετά τη διέγερση με τον οπτικό παλμό, δηλαδή το «χρόνο καθυστέρησης» (delay time,  $t_d$ ) όσο και τη διάρκεια του παραθύρου στο χρόνο, δηλαδή το «πλάτος παραθύρου» (gate width,  $g_w$ ). Το αποτέλεσμα είναι το φάσμα να καταγράφεται μόνο στο χρόνο που έχει οριστεί με το παράθυρο, ενώ στον υπόλοιπο χρόνο δεν λαμβάνεται κανένα σήμα. Τις ρυθμίσεις αυτές εξασφαλίζει η γεννήτρια παλμών Y/T, ενώ με τον παλμογράφο είναι δυνατόν να καθοριστεί η χρονική απόσταση του σήματος του laser από το παράθυρο.

Ανάμεσα στη φωτοκάθοδο και στο MCP βρίσκεται ένα ηλεκτρόδιο ελέγχου, που βρίσκεται σε δυναμικό -200V και δεν επιτρέπει στα εξερχόμενα από τη φωτοκάθοδο φωτοηλεκτρόνια να εισέλθουν στο MCP και να ενισχυθούν. Αποτελεί ένα φράγμα, που προκαλεί απόκλιση στην πορεία των ηλεκτρονίων. Ένας ηλεκτρικός παλμός, που εξουδετερώνει την αρνητική αυτή τάση, παράγεται από μία γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης. Η τάση, η χρονική καθυστέρηση (time delay) καθώς και το πλάτος, η χρονική διάρκεια του παλμού (gate width) ρυθμίζονται από κατάλληλα όργανα που βρίσκονται πάνω στη γεννήτρια. Αυτό δίνει τη δυνατότητα της δημιουργίας ενός παραθύρου στο χρόνο (gate) με ακρίβεια της τάξης των 5 ns με προεπιλεγμένη την χρονική στιγμή από την οποία θα αρχίσει η καταγραφή των δεδομένων και το χρονικό διάστημα που θα διαρκέσει.

Η *Εικόνα (5.19)* που ακολουθεί δείχνει τα σήματα που φτάνουν στην οθόνη του παλμογράφου και την έντασή τους σε συνάρτηση με το χρόνο.



*Εικόνα (5.19): Μεγέθη που μετρώνται με τον παλμογράφο, όπου  $t_d$  είναι ο χρόνος καθυστέρησης και  $g_w$  είναι το πλάτος του παραθύρου. [36]*

Ο παλμογράφος δείχνει τα δύο σήματα, του παλμού του laser και του παραθύρου στο χρόνο. Επειδή ο συγχρονισμός γίνεται από την ίδια γεννήτρια για όλες τις υπομονάδες και ο χρόνος μεταφοράς των σημάτων μέσα σε αυτές είναι διαφορετικός, ο χρόνος καθυστέρησης, που επιλέγεται πάνω στη γεννήτρια παλμών δεν είναι ο πραγματικός ανάμεσα στον παλμό του laser και στο επιθυμητό παράθυρο. Ο παλμογράφος δείχνει τις πραγματικές χρονικές στιγμές, που φτάνουν τα δύο αυτά σήματα. Η διαφορά τους είναι ο πραγματικός χρόνος καθυστέρησης μεταξύ των δύο σημάτων, που είναι σημαντικός για τις μετρήσεις.

Ο OMA III παρέχει την δυνατότητα καταγραφής φασμάτων με τέσσερις τρόπους, το Live, το Live-B, το Acc και το Acc-B. Το Live είναι φάσμα που προκύπτει από έναν παλμό laser (μία σάρωση – καταγραφή). Με το Live-B εμφανίζεται στην οθόνη ένα φάσμα Live από το οποίο έχει αφαιρεθεί ένα αποθηκευμένο φάσμα με τον ηλεκτρικό θόρυβο, το λεγόμενο υπόστρωμα (background). Το Acc είναι το φάσμα που προκύπτει με το άθροισμα ενός συνόλου φασμάτων Live. Με το Acc-B εμφανίζεται στην οθόνη το άθροισμα ενός συνόλου φασμάτων Live-B. Προεπιλέγεται το πλήθος του συνόλου καθώς και ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η άθροιση των φασμάτων.

Το τελικό φάσμα εμφανίζεται στην οθόνη του OMA III και από εκεί είναι δυνατόν να εκτυπωθεί, να αποθηκευτεί σε δισκέτα και να μεταφερθεί από την σειριακή έξοδο RS232 σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για επεξεργασία με διάφορα προγράμματα όπως Excel, Origin κ.α. [36]



Στην *Εικόνα (5.20)* φαίνεται ο OMA III της πειραματικής διάταξης.



*Εικόνα (5.20):* Ο πολυκαναλικός αναλυτής OMA III της πειραματικής διάταξης.

### 5.3.1 Τρόποι λήψης και επεξεργασίας των φασμάτων

Για τη λήψη των φασμάτων ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Αρχικά, βάζουμε σε λειτουργία το Nd:YAG laser για να ζεσταθεί. Για την στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιούμε μαγάλη ενέργεια παλμού laser, της τάξης των 15 – 20 mJ/pulse περίπου.

Στη συνέχεια, ελέγχουμε τη δέσμη του laser ώστε αυτή να προσπίπτει κάθετα στον στόχο στον οποίο θα πραγματοποιήσουμε στοιχειακή ανάλυση.

Έπειτα, επιλέγεται το μήκος κύματος του μονοχρωμάτορα ανάλογα με την περιοχή μήκους κύματος που θα εξεταστεί. Η οθόνη του OMA III έχει δυνατότητα καταγραφής 20 nm περίπου και η ακρίβεια είναι της τάξης του 0,1 nm. Αν ως  $\lambda$  συμβολίσουμε το επιλεγμένο μήκος κύματος του μονοχρωμάτορα, τότε η περιοχή που εμφανίζεται στην οθόνη κυμαίνεται από  $\{\lambda - 13\}$  nm έως  $\{\lambda + 7\}$  nm.

Μεταβάλλοντας τις ρυθμίσεις της «πύλης στο χρόνο» στην γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης, γίνεται επιλογή του χρόνου καθυστέρησης  $t_d$  και του πλάτους πύλης,  $g_w$ , ώστε να βελτιστοποιηθεί ο λόγος σήμα προς θόρυβο και η ένταση των γραμμών να αντιπροσωπεύει την περιοεκτικότητα των στοιχείων στο δείγμα.

Όταν το παράθυρο στο χρόνο, που δημιουργείται, ανοίγει τις αμέσως επόμενες στιγμές μετά τον παλμό laser, παρουσιάζονται δύο προβλήματα. Πρώτον, είναι πιθανό να μην έχει εξαερωθεί πλήρως η αποδομημένη μάζα και δεύτερον, το λαμβανόμενο φάσμα να έχει αυξημένο υπόστρωμα που οφείλεται στη συλλογή φωτός από άλλα φαινόμενα (non resonance background), έχοντας ως αποτέλεσμα την κάλυψη (overlap) σημαντικών φασματικών γραμμών. Εάν το παράθυρο ανοίξει πάρα πολύ αργά, τότε μπορεί ο φθορισμός κάποιου στοιχείου να έχει εξασθενήσει σημαντικά ή ακόμα και να έχει εκλείψει.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν γίνεται λήψη φασμάτων από δείγματα χαλκοπυρίτη, CIGS. Κατόπιν, τα φάσματα αυτά αναλύονται με στόχο την στοιχειακή ανάλυση των υμενίων και την μέτρηση της θερμοκρασίας του εκπεμπόμενου πλάσματος.

Στη συνέχεια, τοποθετούμε το δείγμα πάνω στην κινητή βάση. Η λήψη των φασμάτων γίνεται είτε με την επιλογή Live – B, είτε με Acc – B. Την πρώτη επιλογή την χρησιμοποιούμε μόνο κατά την προσπάθεια ανίχνευσης γραμμών και διερεύνησης μίας νέας φασματικής περιοχής. Κυρίως, χρησιμοποιείται η επιλογή Acc – B η οποία χρησιμεύει για την εξάλειψη διακυμάνσεων της έντασης των γραμμών, που μπορεί να οφείλονται σε ανομοιογένεια του δείγματος, αυξομειούμενη ένταση σε κάθε παλμό του laser και γενικά βελτίωση της στατιστικής.

Συγκεκριμένα, η διαδικασία λήψης των φασμάτων με τον OMA III είναι η εξής:

- Προγραμματίζεται ο OMA III ώστε να προσθέτει αλγεβρικά συνήθως 200 φάσματα (scans) και να εμφανίζει στην οθόνη το αποτέλεσμα
- Λαμβάνεται ένα φάσμα μόνο με τον ηλεκτρονικό θόρυβο και αποθηκεύεται σαν υπόστρωμα (background)
- Λαμβάνεται ένα φάσμα με την επιλογή Acc – B που αντιπροσωπεύει τον ηλεκτρονικό θόρυβο 200 σαρώσεων, ο οποίος αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και αποθηκεύεται σε μία προσωρινή μνήμη R1
- Λαμβάνεται ένα φάσμα με την ίδια επιλογή, 200 σαρώσεις από το δείγμα και αποθηκεύεται και αυτό σε μία προσωρινή μνήμη R2
- Το προς επεξεργασία φάσμα F# προκύπτει από την διαφορά των δύο παραπάνω, δηλαδή  $F\# = R2 - R1$
- Στη συνέχεια ακολουθεί εκτύπωση του φάσματος μέσω εκτυπωτή ή το φάσμα αποθηκεύεται στη δισκέτα του OMA III και τα δεδομένα μεταφέρονται από την

σειριακή έξοδο RS232, μέσω του προγράμματος Hyper Terminal, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για επεξεργασία τους.

Με την τεχνική αυτή μειώνεται η επίδραση που έχει στο σήμα ο συνεχώς αυξανόμενος ηλεκτρονικός θόρυβος.

### 5.3.2 Επεξεργασία των φασμάτων

Το πρώτο στάδιο επεξεργασίας ενός φάσματος, δείγματος γνωστής ή ακόμα και άγνωστης σύστασης είναι η εντόπιση των περιοχών μήκους κύματος, οι οποίες περιέχουν δυνατές φασματικές γραμμές. Αφού προσδιορισθούν οι περιοχές, ακολουθεί προσπάθεια ταυτοποίησης των γραμμών αυτών.

Η προς ανάλυση φασματική γραμμή (κορυφή) πρέπει να ικανοποιεί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Να έχει καθαρό σήμα, μεγάλης έντασης και να είναι οξεία
2. Να μην έχει κοντά της γραμμές άλλων στοιχείων μεγάλης έντασης, ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα επικαλύψεων
3. Να μην είναι σε μήκος κύματος όπου παρατηρούνται φαινόμενα αυτοαπορρόφησης.

Η ταυτοποίηση των φασματικών γραμμών γίνεται σε τρία βασικά στάδια:

➤ **Στάδιο 1<sup>ο</sup>** : Προσεγγιστικός προσδιορισμός μέσω του OMA III

Η δυνατότητα αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι το σήμα, το οποίο αποθηκεύεται στο κανάλι Νο 652 του πολυκαναλικού αναλυτή αντιστοιχεί (βρέθηκε πειραματικά) σε προσπίπτουσα ακτινοβολία μήκους κύματος ίδιου με αυτό της ένδειξης του μονοχρωμάτορα. Τοποθετώντας το μέγιστο της φασματικής γραμμής στο κανάλι αυτό είναι δυνατό να βρεθεί το μήκος κύματος με προσέγγιση μερικών δεκάτων του nm (μερικά Å). Βέβαια, ο προσδιορισμός αυτός δεν επαρκεί για την ταυτοποίηση μίας γραμμής και ιδιαίτερα όταν στο δείγμα περιέχεται πληθώρα στοιχείων ή υπάρχουν πολλές φασματικές γραμμές παραπλήσιου μήκους κύματος οπότε υπάρχει το ενδεχόμενο αλληλοεπικάλυψης. Συνεπώς, με τη μέθοδο αυτή γίνεται μια πρώτη εκτίμηση, η οποία επιβάλλεται να διερευνηθεί περαιτέρω.

➤ Στάδιο 2<sup>ο</sup>: Χρήση κατάλληλων πινάκων φασμάτων εκπομπής

Στο διαδύκτιο υπάρχουν πίνακες, όπου αναφέρονται μία πληθώρα μηκών κύματος των πιο έντονων και χαρακτηριστικών γραμμών όλων των γνωστών στοιχείων τόσο σε ιοντική όσο και ατομική μορφή. Με τους πίνακες αυτούς είναι δυνατή η εντόπιση των στοιχείων στα οποία πιθανόν να ανήκουν οι πιο δυνατές γραμμές που βρέθηκαν στο 1<sup>ο</sup> στάδιο. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις είναι δυνατόν, για το μήκος κύματος μίας γραμμής που έχει βρεθεί στο 1<sup>ο</sup> στάδιο, να αντιστοιχούν δύο ή και παραπάνω φασματικές γραμμές ενός ή διαφορετικών στοιχείων. Γίνεται λοιπόν αντιληπτή, η ανάγκη επιβεβαίωσης ή απόρριψης των συμπερασμάτων που προκύπτουν από το 2<sup>ο</sup> στάδιο.

➤ Στάδιο 3<sup>ο</sup>: Ταυτοποίηση των στοιχείων με τη βοήθεια φασμάτων αναφοράς καθαρών στοιχείων

Στο στάδιο αυτό είναι πολύ σημαντικό να υπάρχουν φάσματα αναφοράς καθαρών στοιχείων. Λαμβάνοντας φάσματα των πιθανών συστατικών του δείγματος στην ίδια περιοχή μήκους κύματος είναι δυνατή η αξιόπιστη πλέον ταυτοποίηση των γραμμών δια μέσου του ακριβούς υπολογισμού του μήκους κύματος.

Στα πειράματα που έγιναν, χρησιμοποιήθηκαν ως φάσματα αναφοράς, φάσματα καθαρού χαλκού, bulk Cu.

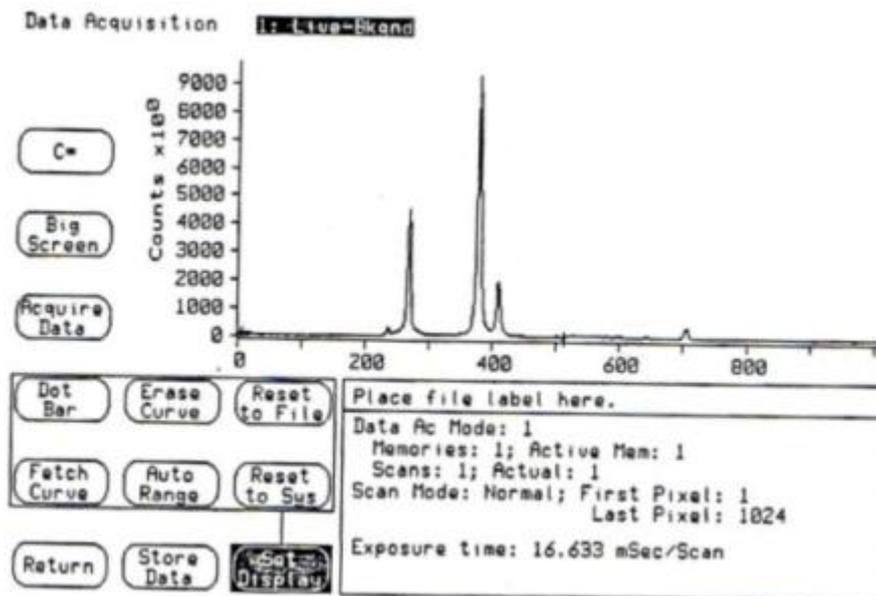
Μετά τη διαδικασία της ταυτοποίησης ακολουθεί βαθμονόμηση του οριζόντιου άξονα των φασμάτων, δηλαδή η μετατροπή του από αριθμό καναλιών (1024 pixels) σε μήκος κύματος.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται δύο φασματικές γραμμές, των οποίων είναι γνωστά τα μήκη κύματος από πίνακες με σιγουριά ή από φάσματα αναφοράς. Για την βαθμονόμηση του άξονα χρησιμοποιήσαμε δύο φασματικές γραμμές χαλκού, Cu, των οποίων γνωρίζαμε το μήκος κύματος εκπομπής. Λόγω της γραμμικότητας του πολυκαναλικού αναλυτή OMA III παρέχεται η δυνατότητα μέσω ενός γραμμικού συστήματος να αντιστοιχίζεται το κανάλι, στο οποίο εμφανίζεται κάθε φασματική γραμμή, στο σωστό μήκος κύματος.

Η ακρίβεια της μεθόδου αυτής βαθμονόμησης του άξονα μήκους κύματος εξαρτάται από την απόσταση που έχουν οι δύο φασματικές γραμμές, που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταξύ τους απόσταση, τόσο πιο ακριβής θα είναι η βαθμονόμηση, βάσει της οποίας είναι δυνατή η

ταυτοποίηση και άλλων γραμμών ή απλά η επιβεβαίωση των είδη ταυτοποιημένων στην ίδια περιοχή του φάσματος (στην ίδια οθόνη του OMA III). [36]

Στην *Εικόνα (5.21)* που ακολουθεί, φαίνεται η μορφή ενός φάσματος εκπομπής όπως αυτό εμφανίζεται στην οθόνη του πολυκαναλικού αναλυτή OMA III.



*Εικόνα (5.21):* Μέτρηση φάσματος όπως αυτό εμφανίζεται στην οθόνη του OMA III.



# 6

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

### 6.1 Πειραματικά αποτελέσματα δομής και μορφολογίας των λεπτών υμενίων

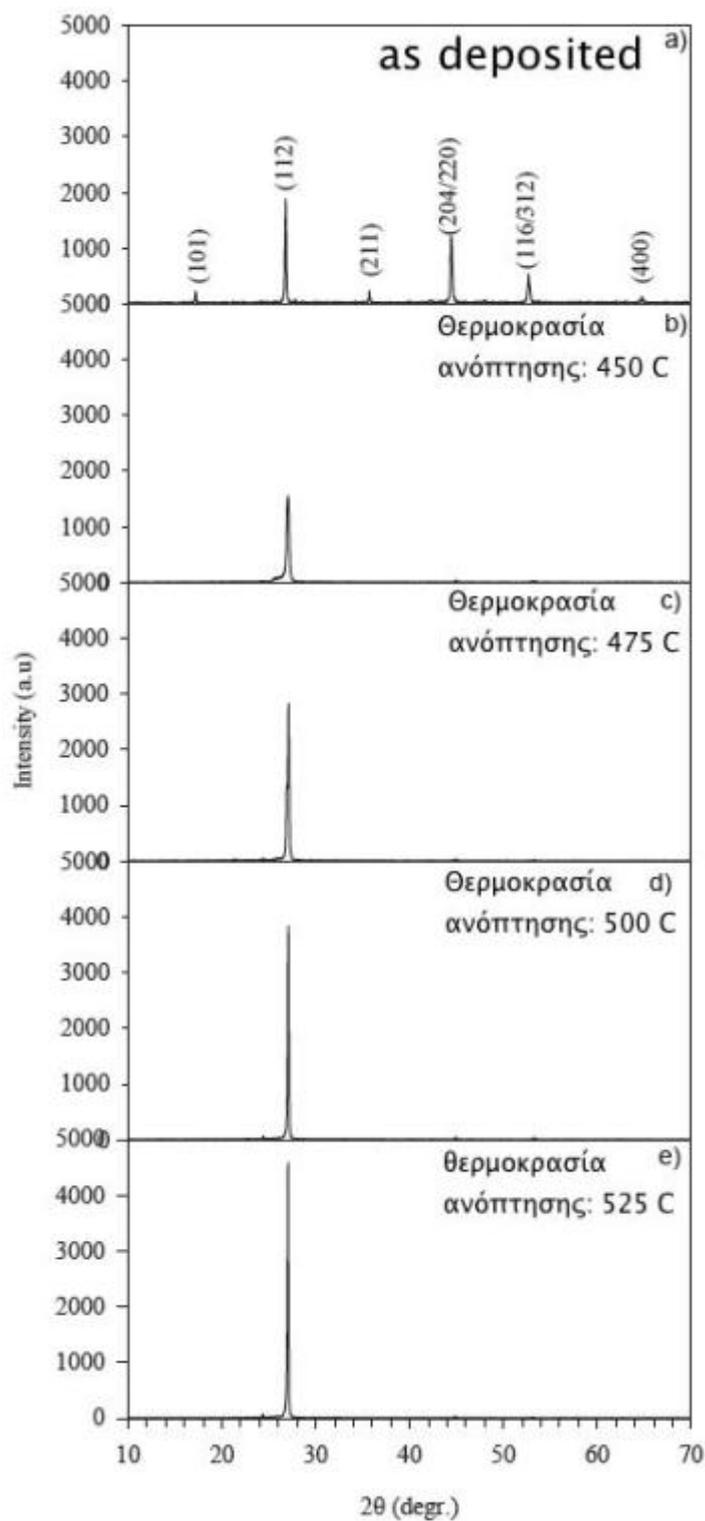
Στην παράγραφο αυτή, παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα του δομικού χαρακτηρισμού των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο *e – beam evaporation*. Λήφθηκαν XRD φάσματα από τα οποία εξετάσαμε εάν τα υμένια που αναπτύχθηκαν είχαν κρυσταλλική ή άμορφη δομή, τον προσανατολισμό που παρουσίαζαν κ.λ.π.

Θέλοντας να εξετάσουμε την επίδραση νέων υλικών στη σύσταση του χαλκοπυρίτη, αντικαταστήσαμε σταδιακά το σελήνιο (Se) με τελλούριο (Te), σύμφωνα με τον στοιχειομετρικό τύπο  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  για  $x \in [0,1]$  με βήμα 0,2. Έτσι, παράχθηκαν λεπτά υμένια με έξι (6) διαφορετικές συστάσεις, ενώ και κάθε σύσταση ακολούθησε θερμική επεξεργασία των λεπτών υμενίων και συγκεκριμένα ανόπτηση σε τέσσερις (4) διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στις Εικόνες (6.1) - (6.6) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα XRD των δειγμάτων  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ . Σε κάθε εικόνα παρουσιάζονται πέντε (5) φάσματα λεπτών υμενίων ίδιας σύστασης: Το πρώτο κατά σειρά φάσμα ανταποκρίνεται σε λεπτά υμένια, όπως αυτά εναποτέθηκαν (*as deposited*), ενώ τα υπόλοιπα, αφορούν στα υμένια που έχουν υποβληθεί σε διαδικασία ανόπτησης σε διαφορετικές (αυξανόμενες) θερμοκρασίες.

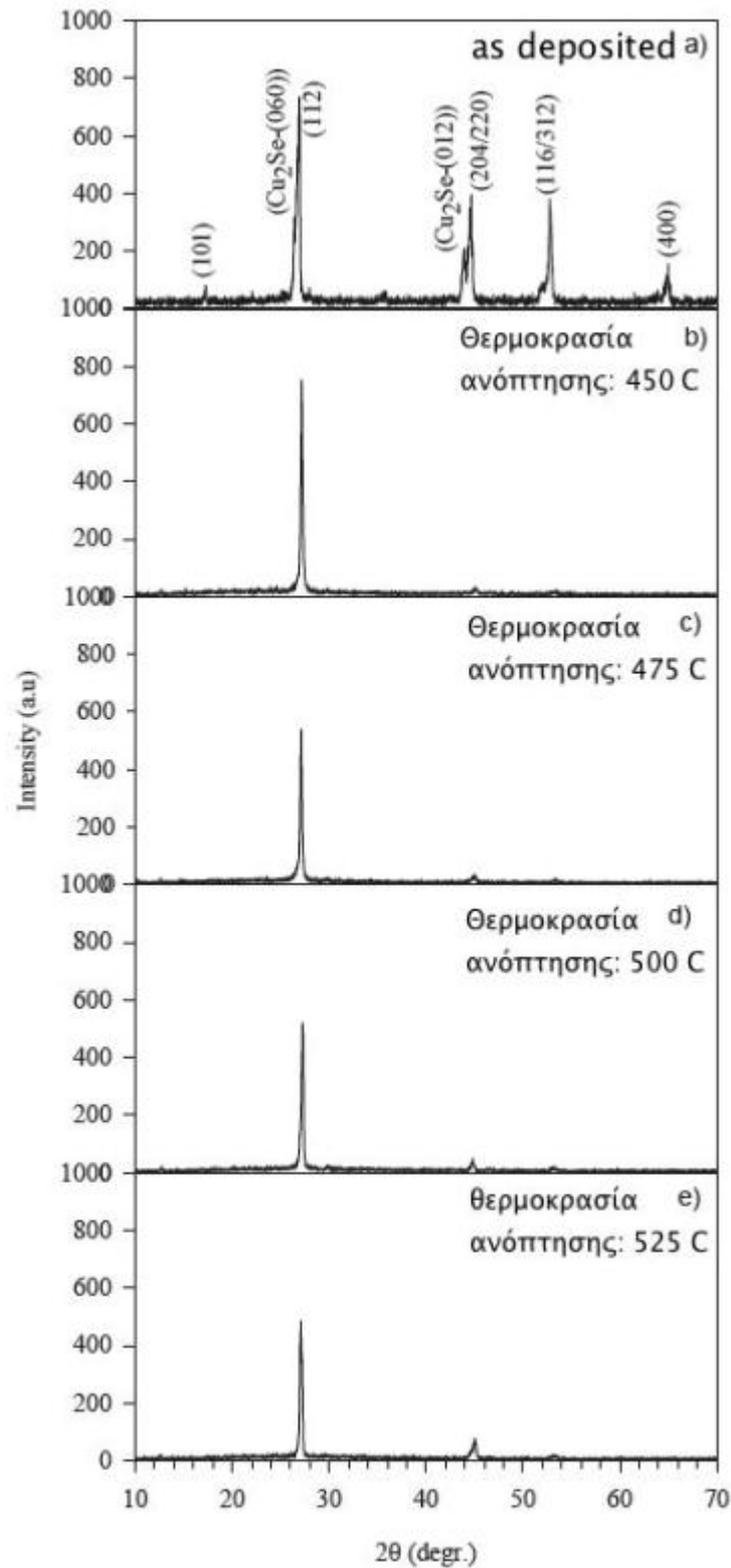
Ο άξονας X εκφράζει τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης laser, ενώ ο άξονας Y αντιπροσωπεύει την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας X.

Η φάση εξέλιξης των λεπτών υμενίων μελετήθηκε αναλύοντας τα XRD φάσματα μεταξύ των γωνιών των  $10^0$  και  $70^0$  με βήμα  $0.2^0$ , έτσι ώστε να βρεθούν όλοι οι κρυσταλλικοί προσανατολισμοί των υμενίων.

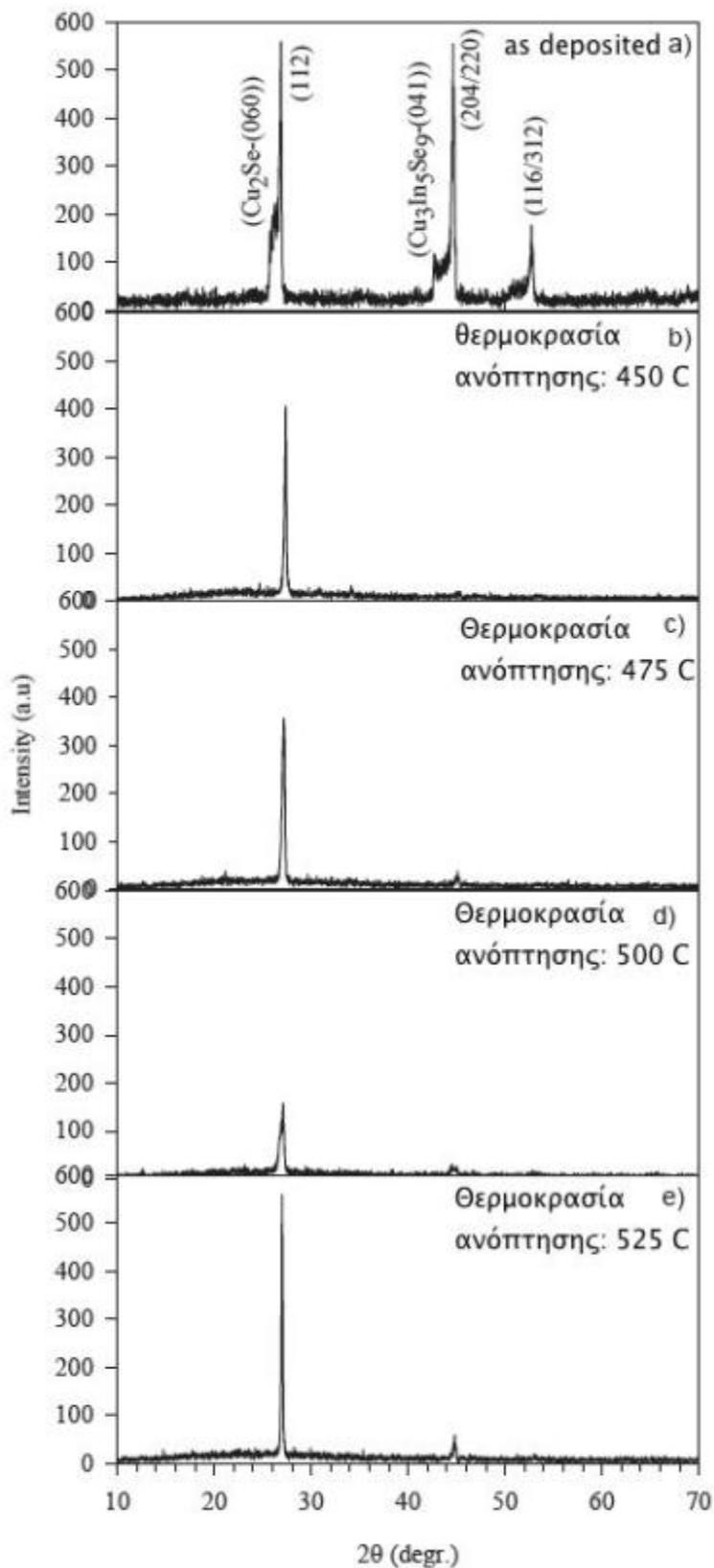


**Εικόνα (6.1):** Φάσματα λεπτών υμενίων  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  για  $x=0$ , a) *as deposited*, b) θερμοκρασία ανόπτησης  $450^\circ\text{C}$ , c) θερμοκρασία ανόπτησης  $475^\circ\text{C}$ , d) θερμοκρασία ανόπτησης  $500^\circ\text{C}$ , e) θερμοκρασία ανόπτησης  $525^\circ\text{C}$ .

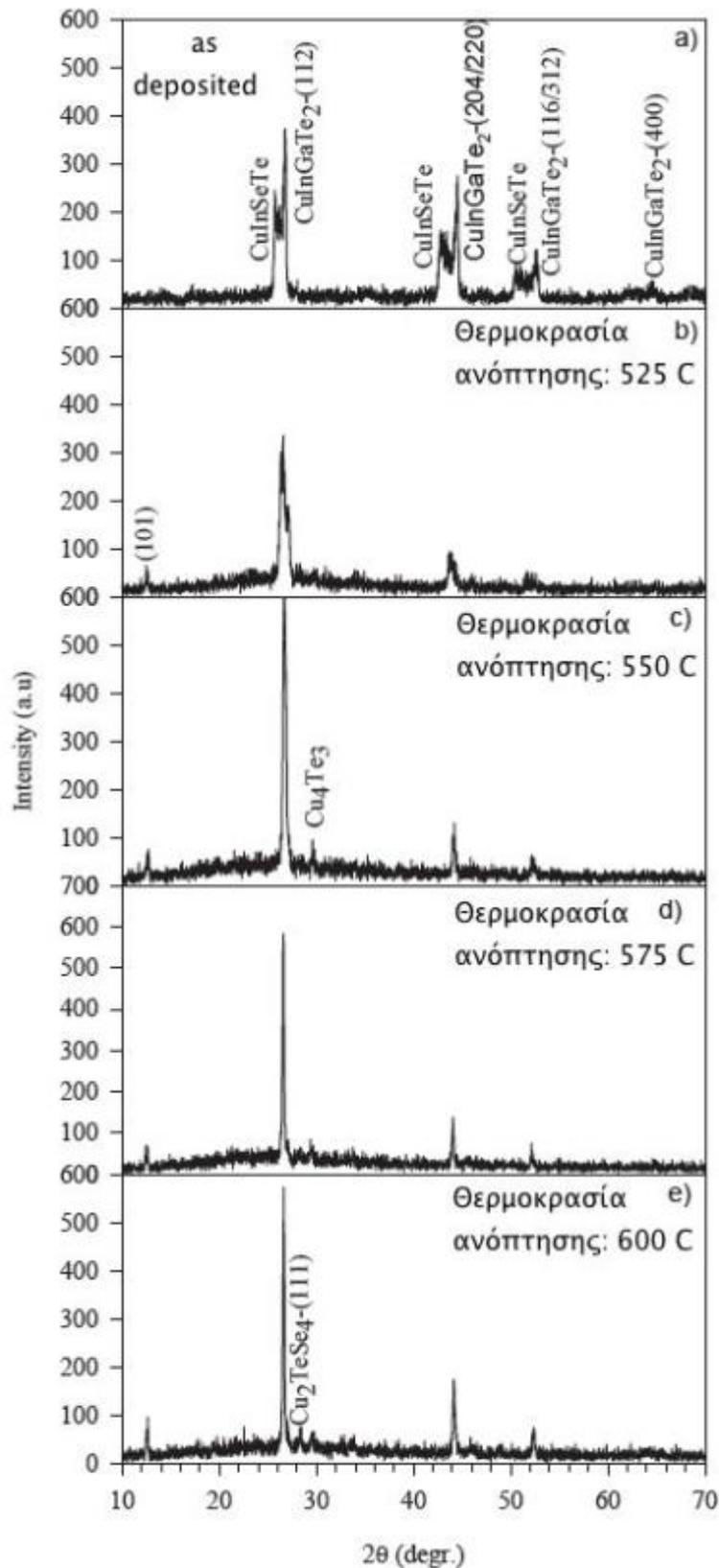




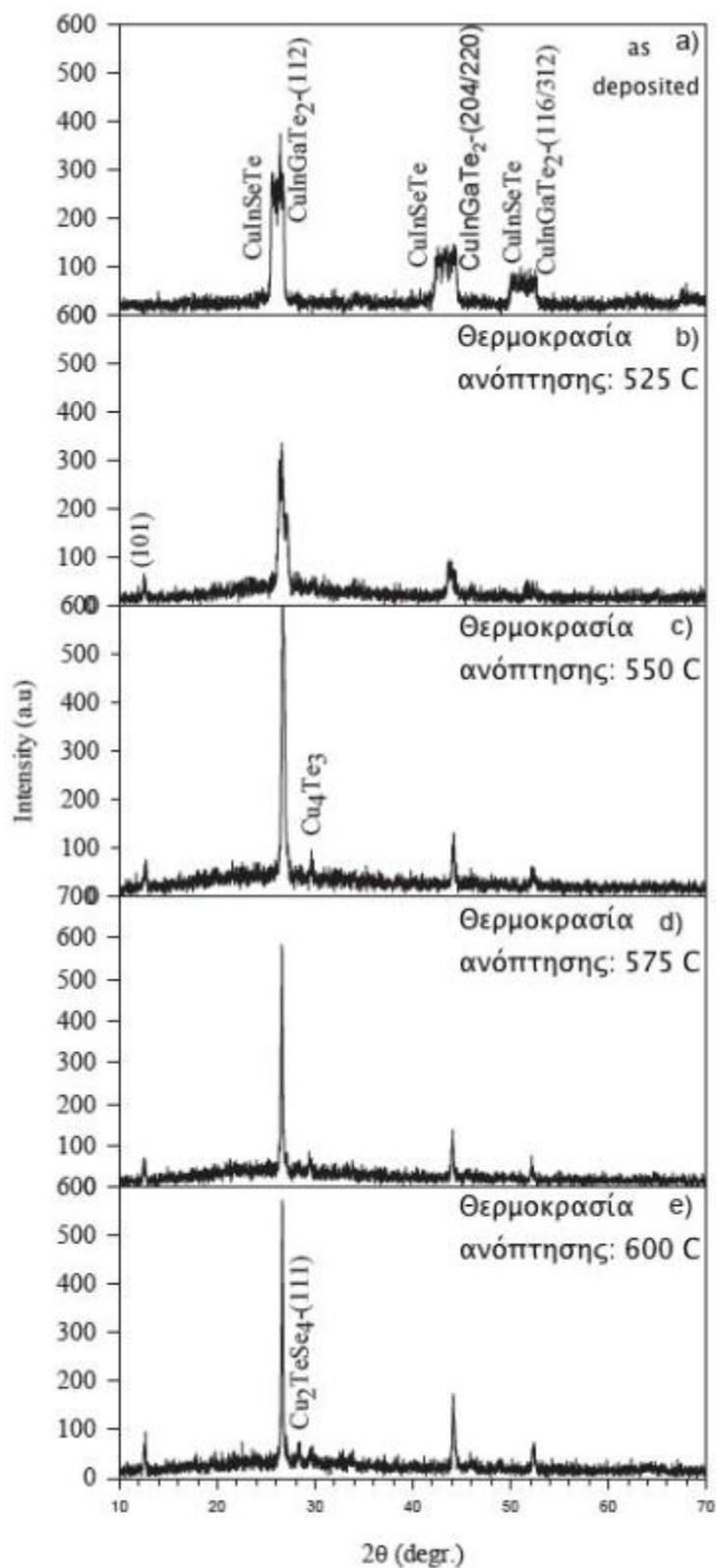
**Εικόνα (6.2):** Φάσματα λεπτών υμενίων  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  για  $x=0,2$ , a) *as deposited*, b) θερμοκρασία ανόπτησης  $450^\circ\text{C}$ , c) θερμοκρασία ανόπτησης  $475^\circ\text{C}$ , d) θερμοκρασία ανόπτησης  $500^\circ\text{C}$ , e) θερμοκρασία ανόπτησης  $525^\circ\text{C}$ .



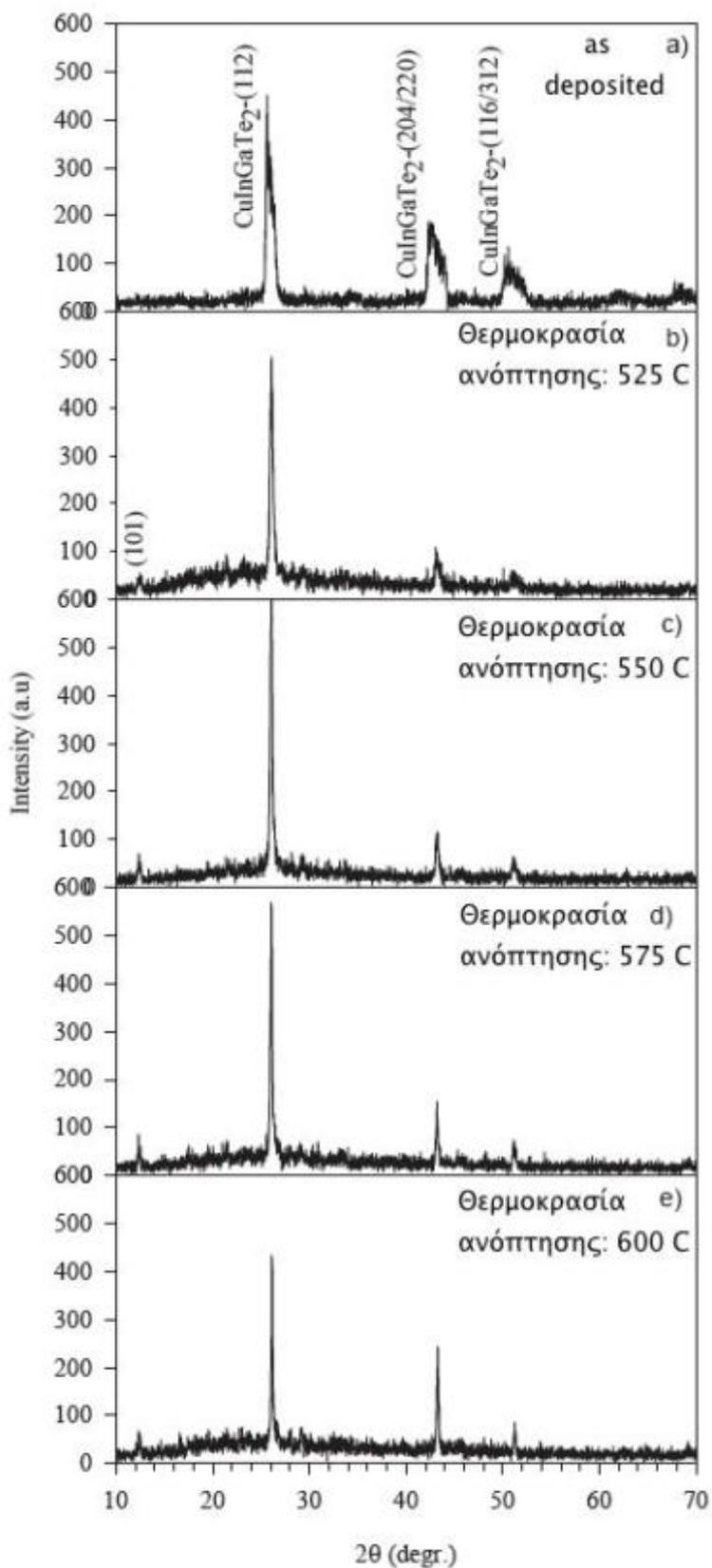
**Εικόνα (6.3):** Φάσματα λεπτών υμενίων  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  για  $x=0.4$ , a) as deposited, b) θερμοκρασία ανόπτησης  $450^\circ\text{C}$ , c) θερμοκρασία ανόπτησης  $475^\circ\text{C}$ , d) θερμοκρασία ανόπτησης  $500^\circ\text{C}$ , e) θερμοκρασία ανόπτησης  $525^\circ\text{C}$ .



**Εικόνα (6.4):** Φάσματα λεπτών υμενίων  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  για  $x=0.6$ , a) *as deposited*, b) θερμοκρασία ανόπτησης  $525\text{ }^\circ\text{C}$ , c) θερμοκρασία ανόπτησης  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , d) θερμοκρασία ανόπτησης  $575\text{ }^\circ\text{C}$ , e) θερμοκρασία ανόπτησης  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Εικόνα (6.5):** Φάσματα λεπτών υμενίων  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  για  $x=0.8$ , a) as deposited, b) θερμοκρασία ανόπτησης 525 °C, c) θερμοκρασία ανόπτησης 550 °C, d) θερμοκρασία ανόπτησης 575 °C, e) θερμοκρασία ανόπτησης 600 °C.



**Εικόνα (6.6):** Φάσματα λεπτών υμενίων  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  για  $x=1$ , a) *as deposited*, b) θερμοκρασία ανόπτησης 525 °C, c) θερμοκρασία ανόπτησης 550 °C, d) θερμοκρασία ανόπτησης 575 °C, e) θερμοκρασία ανόπτησης 600 °C.

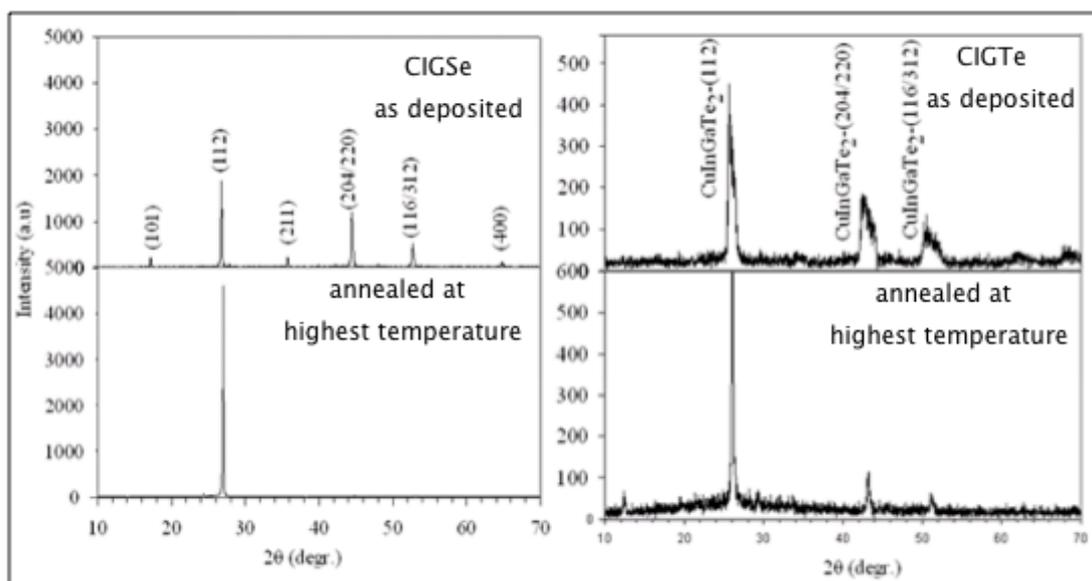
Συγκρίναμε τα φάσματα XRD με φάσματα από τη βιβλιογραφία, ώστε να διαπιστώσουμε εάν τα υμένια έχουν πραγματικά τη δομή χαλκοπυρίτη.

Από τα παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα λεπτά υμένια έχουν την κρυσταλλική δομή του χαλκοπυρίτη και η διεύθυνση (112) εμφανίζεται ως ο κυρίαρχος προσανατολισμός. Επίσης, φαίνεται ότι το υπόστρωμα γυαλιού δεν έχει καμία επίδραση στην κρυσταλλική μορφή των υμενίων, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες ανόπτησης όπως 600 °C.

Για  $x=0$  παρουσιάζονται διάφορες κατευθύνσεις κρυστάλλωσης, οι οποίες όσο αυξάνουμε τη θερμοκρασία ανόπτησης εξαφανίζονται και έχουμε καλύτερη κρυστάλλωση προς μία κατεύθυνση (112). Δηλαδή τείνουμε σε μορφή μονοκρυστάλλου.

Ακόμα, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των υμενίων σε Te, δηλαδή από CIGSe σε CIGTe, τα λεπτά υμένια παρουσιάζουν άμορφη φάση, η οποία δεν παρουσιαζόταν πριν και ελατώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης. Παρόλα αυτά, ο κυρίαρχος προσανατολισμός (112) παραμένει και κάποιοι επιπλέον προσανατολισμοί με διευθύνσεις (204/220) και (116/312) ανιχνεύονται για όλες τις θερμοκρασίες ανόπτησης.

Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι για όλες τις συστάσεις των δειγμάτων (δηλαδή από CIGSe έως και CIGTe), με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης βελτιώνεται και η κρυσταλλικότητα των υμενίων (εικ. (6.7)). Όμως, η αντικατάσταση του Se από Te οδηγεί σε μία ελαφρά μείωση της ποιότητας των υμενίων.



**Εικόνα (6.7):** Φάσματα λεπτών υμενίων CIGSe και CIGTe, όπως αυτά εναποτέθηκαν και υπέστησαν θερμική επεξεργασία στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες ανόπτησης, αντίστοιχα.

Βασιζόμενοι στον τύπο των Debye – Scherrer, υπολογίσαμε το μέσο μέγεθος των κόκκων.

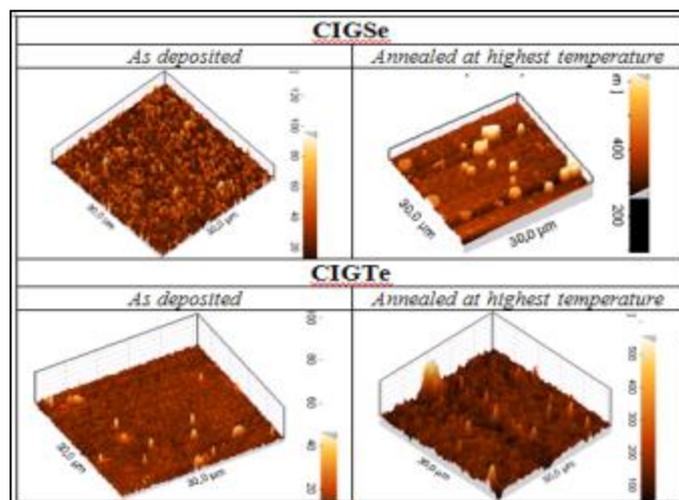
$$d = \frac{0.94 \cdot \lambda}{(FWHM) \cdot \cos \theta_B}$$

Όπου:

- **d**: το μέσο μέγεθος των κόκκων
- **λ**: το μήκος κύματος της ακτινοβολίας  $\text{Cu}_{K\alpha}$  στα 1.54 Å
- **FWHM**: Full Width at Half Maximum της κορυφής (112)
- **$\theta_B$** : η γωνία Bragg

Το μέγεθος των κόκκων διαπιστώθηκε ότι αυξάνεται από 52,08 nm σε 64,67 για τα υμένια CIGSe και από 83,12 nm σε 91,06 nm για αυτά του CIGTe. Οι υπολογισμοί του FWHM των κορυφών (112) στα φάσματα του XRD παρουσιάζουν μείωση όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης, γεγονός που φανερώνει ότι η κρυσταλλική φύση των CIGSe και CIGTe αντίστοιχα, βελτιώνεται με τη θερμική τους επεξεργασία σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ομοίως, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για το μέγεθος των κόκκων (αυξάνεται το μέγεθός τους με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης), ενώ οι κόκκοι του CIGTe που σχηματίζονται, είναι μεγαλύτεροι από αυτούς του CIGSe.

Τέλος, από μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε με το *A.F.M.* διαπιστώσαμε ότι η επιφάνεια των λεπτών υμενίων, όπως αυτά εναποτέθηκαν, είναι ομοιόμορφη και σχεδόν λεία. Ωστόσο, έπειτα από τη θερμική τους επεξεργασία, η μορφολογία της επιφάνειας αλλάζει: Η τραχύτητα της επιφάνειας των λεπτών υμενίων αυξάνεται δραματικά, ενώ παρατηρείται συμπύκνωση των κόκκων και ο σχηματισμός νησίδων, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (6.8)*.



**Εικόνα (6.8):** Η επιφάνεια λεπτών υμενίων CIGSe και CIGTe, όπως αυτά εναποτέθηκαν και υπέστησαν θερμική επεξεργασία στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες ανόπτησης, αντίστοιχα.

## 6.2 Πειραματικά αποτελέσματα οπτικών μετρήσεων – Υπολογισμός ενεργειακού διακένου λεπτών υμενίων με τη μέθοδο του Tauc Plot

Στην παράγραφο αυτή, παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο του *Tauc Plot*.

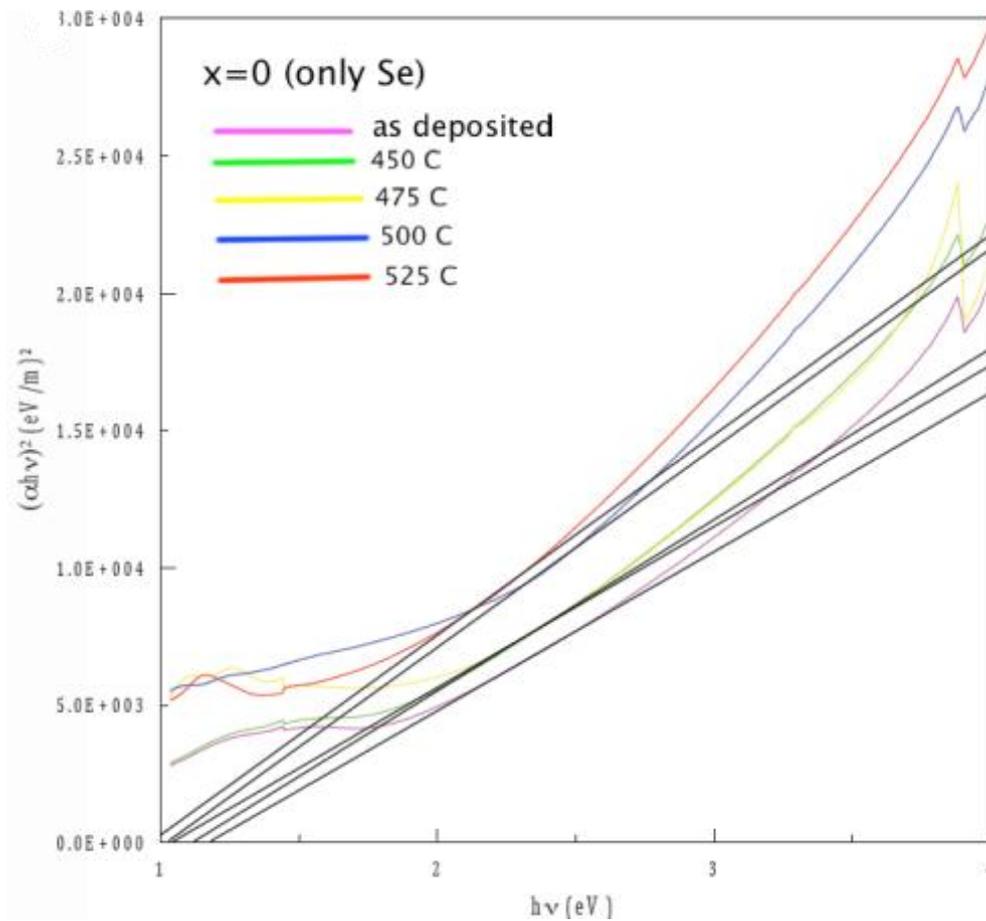
Στο φασματόμετρο, λήφθηκαν φάσματα διαπερατότητας των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , με στόχο τον υπολογισμό της διαπερατότητας αυτών,  $T\%$  (transmittance). Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, είχαν διαφορετική συστασή μεταξύ τους. Για κάθε διαφορετική σύσταση έχουν υποβληθεί σε μετρήσεις τα λεπτά υμένια, όπως αυτά εναποτέθηκαν, καθώς επίσης και αυτά που υπέστησαν θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης (από  $450^\circ\text{C}$  έως  $600^\circ\text{C}$ ).

Έπειτα, από τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων διαπερατότητας των λεπτών υμενίων, υπολογίστηκε το ενεργειακό διάκενο αυτών,  $E_g$ . Για τον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του *Tauc Plot*, η οποία έχει αναλυθεί εκτενώς στην παράγραφο 4.4.

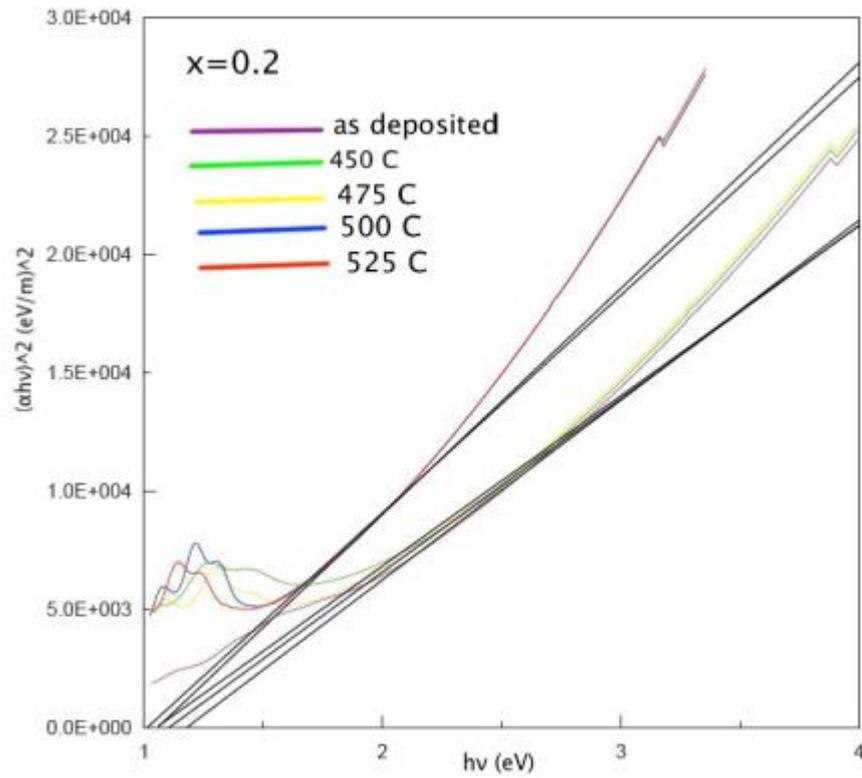
Στις Εικόνες (6.9) έως (6.14) που ακολουθούν, φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ενεργειακού διακένου, των λεπτών υμενίων  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  (από  $x=0$



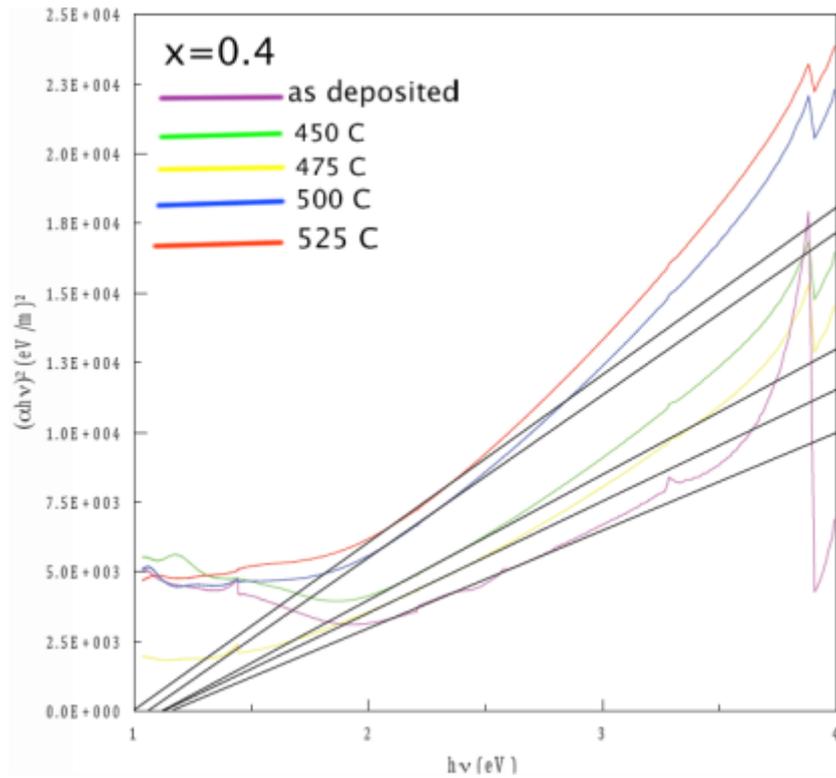
έως και  $x=1$  αντίστοιχα, με βήμα 0,2). Κάθε εικόνα αφορά σε ίδιας σύστασης λεπτά υμένια, τα οποία έχουν υποστεί ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες..



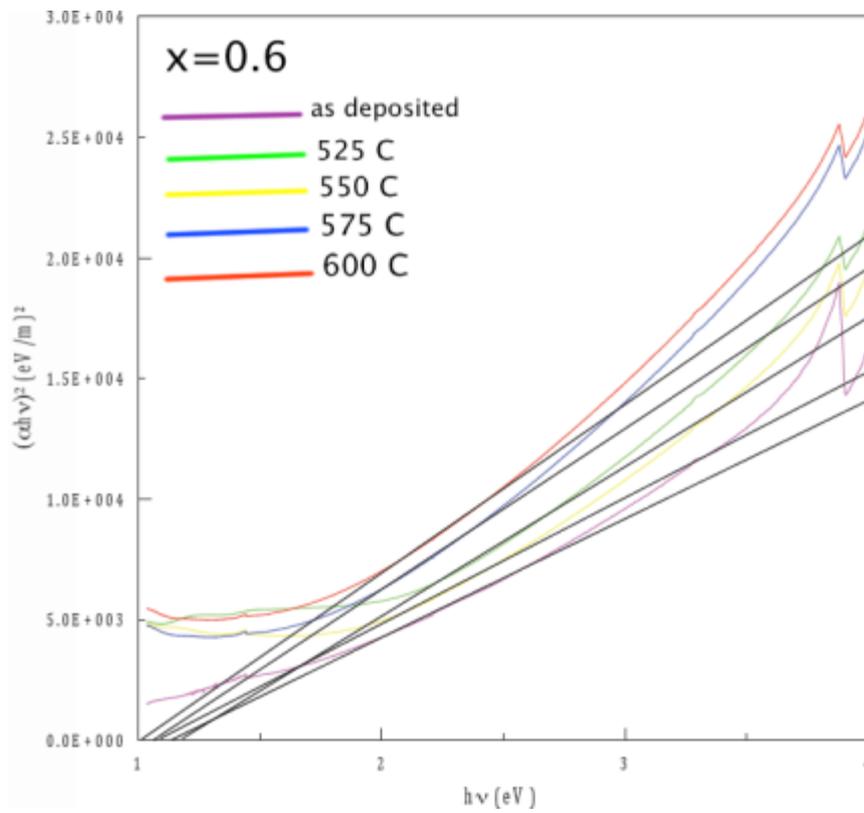
**Εικόνα (6.9):** Ενεργειακό διάκενο για σύσταση  $x=0$  και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης.



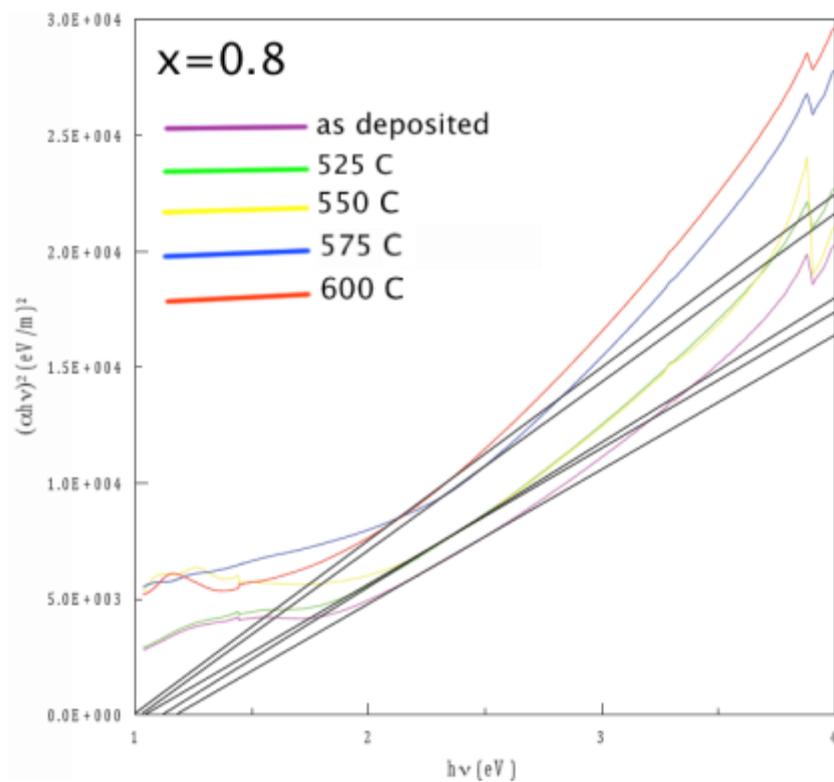
*Εικόνα (6.10): Ενεργειακό διάκενο για σύσταση  $x=0.2$  και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης.*



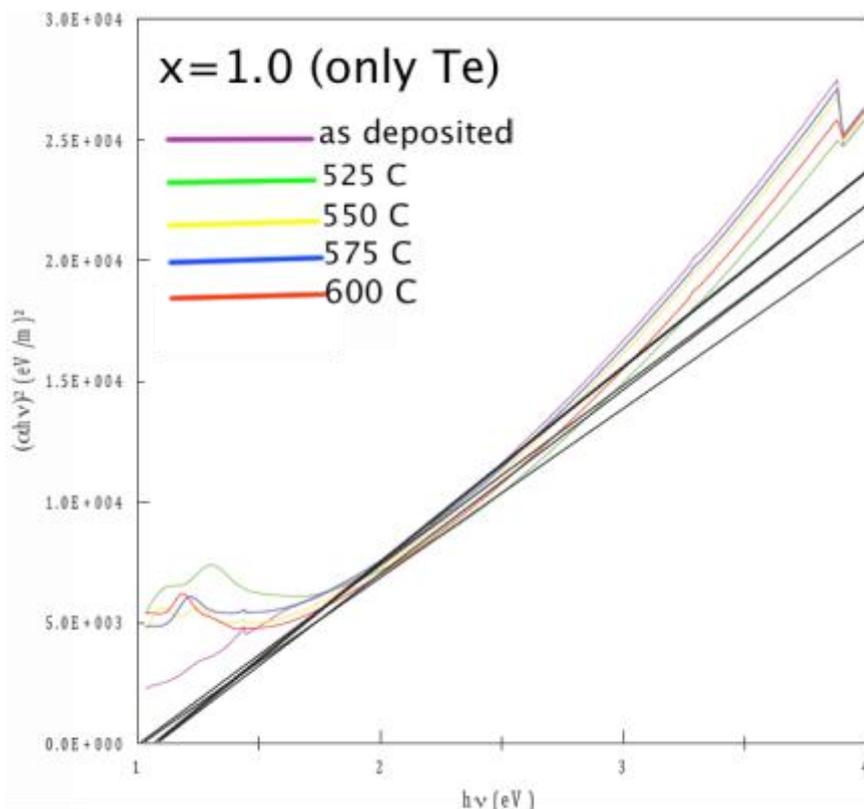
*Εικόνα (6.11): Ενεργειακό διάκενο για σύσταση  $x=0.4$  και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης.*



*Εικόνα (6.12):* Ενεργειακό διάκενο για σύσταση  $x=0.6$  και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης.



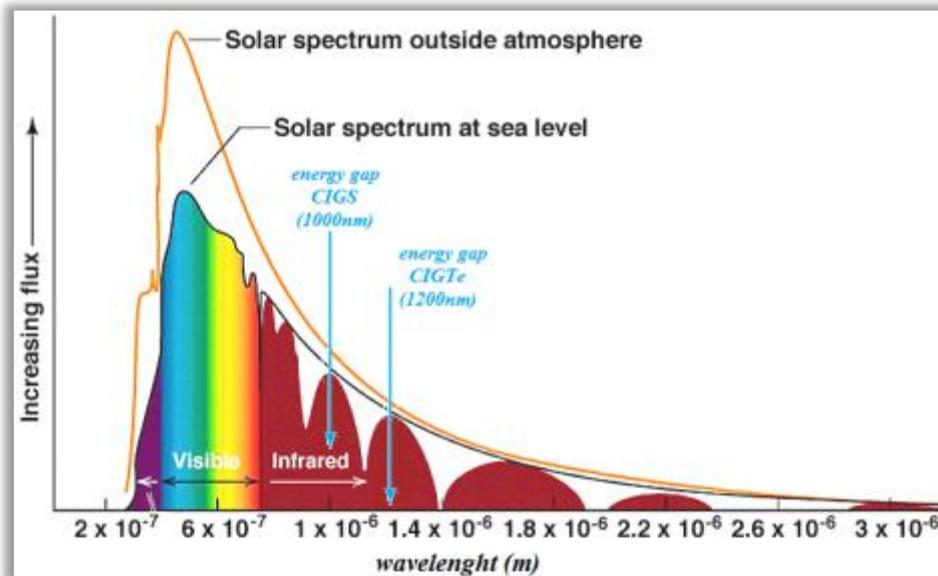
*Εικόνα (6.13):* Ενεργειακό διάκενο για σύσταση  $x=0.8$  και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης.



**Εικόνα (6.14):** Ενεργειακό διάκενο για σύσταση  $x=1.0$  και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπιστώνεται ότι το ενεργειακό διάκενο,  $E_g$ , των λεπτών υμενίων, λαμβάνει τιμές από  $1.21 - 1$  eV. Για κάθε σύσταση, φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης προκαλεί μία ελεφριά μείωση του ενεργειακού διακένου. Ακόμα, παρατηρείται ότι η σταδιακή αντικατάσταση του Se από Te, τα υμένα παρουσιάζουν μικρότερο ενεργειακό διάκενο,  $E_g$ .

Η μείωση του ενεργειακού διακένου που παρατηρείται είτε με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης, είτε με αύξηση της περιεκτικότητας των υμενίων σε Te, έχει ως αποτέλεσμα η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας να ξεκινά από μεγαλύτερα μήκη κύματος στο υπέρυθρο. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα τα υμένα του χαλκοπυρίτη να απορροφούν μεγαλύτερο εύρος της ηλιακής ακτινοβολίας (εικ. (6.15)).



**Εικόνα (6.15):** Φάσμα απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας

Συμπερασματικά, γίνεται αντιληπτό ότι το ενεργειακό διάκενο των υμενίων εξαρτάται σημαντικά από τον λόγο  $\frac{Se}{Se+Te}$ , αλλά και από την θερμοκρασία ανόπτησης για σταθερή σύσταση.

### 6.3 Πειραματικά αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης χαλκοπυρίτη, $CuInGaSe_{(1-x)}Te_x$ , με τη μέθοδο του LIPS

Μελετήσαμε δείγματα λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $CuInGaSe_{(1-x)}Te_x$ , τα οποία έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο *e – beam evaporation*. Στόχος μας ήταν η μελέτη της στοιχειομετρίας των υμενίων, δηλαδή κατά πόσο είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα τα στοιχεία (Cu, Ga, In, Te, Se) από τα οποία αποτελούνται τα υμένια χαλκοπυρίτη πάνω σε κάθε υμένιο.

Εξετάσαμε υμένια με σταθερή σύσταση μεταξύ τους (ίδιο x) και τα οποία είχαν ανοπτηθεί σε διαφορετική θερμοκρασία, με στόχο να δούμε εάν και πόσο επηρεάζει η θερμοκρασία ανόπτησης τη στοιχειομετρία των υμενίων. Ακόμα, μελετήσαμε υμένια που είχαν διαφορετική μεταξύ τους σύσταση (διαφορετικό x) και δεν είχαν υποστεί ανόπτηση, ώστε να ερευνησουμε αν επηρεάζεται η στοιχειομετρία των υπόλοιπων συστατικών (Cu, In, Ga) από την διαφορετική αναλογία του λόγου  $Se/(Se+Te)$ .

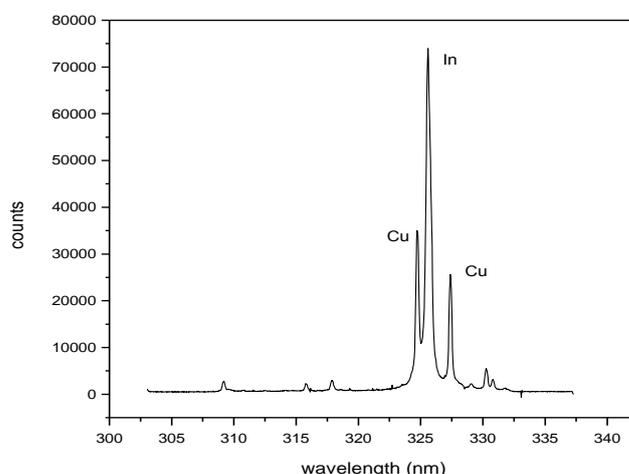
Η στοιχειακή ανάλυση των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $CuInGaSe_{(1-x)}Te_x$ , έγινε με τη μέθοδο του LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy).

Αρχικά, εντοπίσαμε περιοχές του φάσματος όπου εμφανίζονται τουλάχιστον δύο στοιχεία (δηλαδή, δύο δυνατές φασματικές γραμμές των στοιχείων) σε εύρος 20 nm, όσο και το παράθυρο του πολυκαναλικού αναλυτή OMA III, ώστε να μπορούμε να τα συγκρίνουμε μεταξύ τους.

Από την βιβλιογραφία, βρήκαμε ότι στην περιοχή από 302 – 320 nm εμφανίζονται από μία δυνατή γραμμή Cu, In, Te, στην περιοχή 320 – 340 nm δύο δυνατές γραμμές Cu και μία In και στην περιοχή 401 – 417 nm από μία δυνατή γραμμή Cu, In, Ga. Δεν βρήκαμε περιοχές στις οποίες εμφανίζονται φασματικές γραμμές Se.

Στην συνέχεια, πήραμε φάσματα σε αυτές τις περιοχές για να ελέγξουμε αν μπορούμε να ανιχνεύσουμε τις συγκεκριμένες φασματικές γραμμές με τον OMA III. Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχουν περιοχές στις οποίες να μπορούμε να ανιχνεύσουμε φασματικές γραμμές Te και φασματικές γραμμές Se, καθότι αυτές εμφανίζονταν σε μήκη κύματος της υπεριώδους περιοχής και χρειάζονται ειδικές συσκευές για να ανιχνευθούν (ειδική οπτική ίνα για τη συλλογή του σήματος του φθορισμού κ.λ.π.) Οπότε, στα πειράματα που πραγματοποιήσαμε, συγκρίναμε την στοιχειομετρία των λόγων In/Cu και In/Ga των δειγμάτων που εξετάσαμε.

Η περιοχή του φάσματος 310 – 330 nm στην οποία ανιχνεύσαμε δύο (2) γραμμές Cu και μία (1) In φαίνεται στην *Εικόνα (6.16)*. Συγκεκριμένα, οι γραμμές που ανιχνεύσαμε είναι για το In: 325.6087 nm και για τον Cu: 324.7537 nm (αριστερά) και Cu: 327.3954 nm (δεξιά).



*Εικόνα (6.16): Περιοχή του φάσματος όπου εμφανίζονται δύο γραμμές Cu και μία In.*

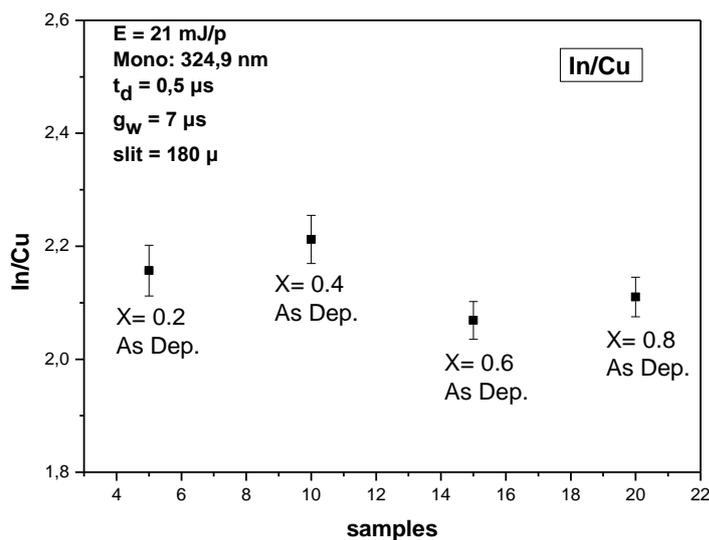
Έπειτα, στην περιοχή αυτή μετρήσαμε την σύσταση σε τέσσερα (4) δείγματα χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ . Χρησιμοποιήσαμε δείγματα τα οποία είχαν διαφορετική σύσταση μεταξύ ( $x=0.2, x=0.4, x=0.6, x=0.8$ ) τους και δεν είχαν υποστεί ανόπτηση.

Για να διερευνήσουμε εάν στα εν λόγω δείγματα μεταβάλλεται η στοιχειομετρία τους σε σχέση με τη σύσταση, συγκρίναμε το λόγο  $\text{In}/\text{Cu}$  (ο λόγος του αριθμού των counts κάθε στοιχείου για κάθε φάσμα) στα τέσσερα δείγματα. Ο αριθμός των counts προκύπτει από την κορυφή της φασματικής γραμμής κάθε στοιχείου.

Για το σκοπό αυτό εργαστήκαμε ως εξής:

- Αρχικά, ρυθμίσαμε το μονοχρωμάτορα στα 324,9 nm έτσι ώστε να εμφανίζονται στην οθόνη του OMA III και οι τρεις (3) φασματικές γραμμές.
- Ρυθμίσαμε το φως που εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα να είναι πολύ λίγο, κλείνοντας τα slit στα 180  $\mu\text{m}$ , ώστε να έχουμε πιο λεπτές γραμμές και να ξεχωρίζουν μεταξύ τους στο φάσμα.
- Επειδή μικραίνοντας το slit του μονοχρωμάτορα χάνουμε σε φως που πηγαίνει προς ανάλυση, ρυθμίσαμε τον χρόνο καθυστέρησης (delay time) στα  $t_d = 0.5 \mu\text{s}$  μόλις και τη διάρκεια του παραθύρου στο χρόνο, το πλάτος παραθύρου (gate width), στα  $g_w = 7 \mu\text{s}$ .
- Τέλος, ρυθμίσαμε στην ενέργεια του laser στα 21mJ/pulse, αρκετά για να έχουμε ολική αποδόμηση του υμενίου του χαλκοπυρίτη.

Τοποθετήσαμε τα δείγματα στην κινητή βάση και πήραμε από ένα φάσμα. Τα φάσματα αυτά τα επεξεργαστήκαμε με το πρόγραμμα ORIGIN και προέκυψαν οι λόγοι  $\text{In}/\text{Cu}$  για κάθε δείγμα, όπως φαίνονται στην *Εικόνα(6.17)*. Για τον υπολογισμό του λόγου  $\text{In}/\text{Cu}$  σε κάθε δείγμα, χρησιμοποιήσαμε τον αριθμό των counts του In και τον αριθμό των counts του αριστερού Cu, όπως και στην *Εικόνα (6.16)*.

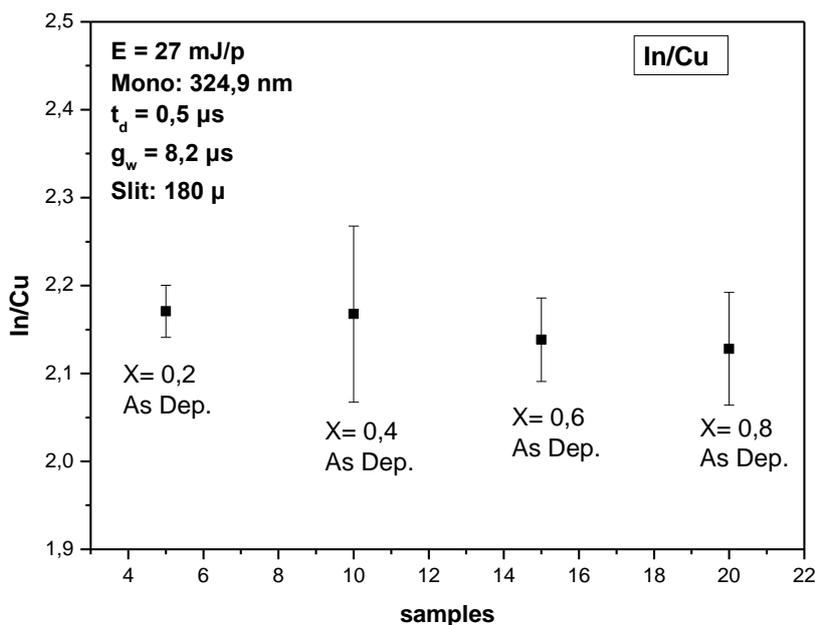


**Εικόνα (6.17):** Αποτελέσματα στοιχειομετρίας In/Cu για τέσσερα δείγματα χαλκοπυρίτη με διαφορετική μεταξύ τους σύσταση.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, παρατηρούμε ότι ο λόγος των counts In/Cu σε κάθε δείγμα είναι περίπου ο ίδιος και ίσος με 2.1. Αυτό σημαίνει ότι και τα τέσσερα (4) δείγματα έχουν σχεδόν (στα όρια του στατιστικού σφάλματος) την ίδια στοιχειομετρία, ανεξάρτητα από την σύστασή τους.

Στη συνέχεια, με σκοπό να πάρουμε πιο αξιόπιστα αποτελέσματα για την σύσταση των υμενίων χαλκοπυρίτη, επαναλάβαμε τις μετρήσεις στα ίδια δείγματα λαμβάνοντας φάσματα από τέσσερις διαφορετικές περιοχές του κάθε υμενίου. Με αυτόν τον τρόπο λάβαμε μια πιο αντιπροσωπευτική εικόνα για τη σύσταση του κάθε υμενίου ξεχωριστά. Υπολογίσαμε και πάλι το μέσο όρο των counts του In και του Cu για κάθε δείγμα και φτιάξαμε τους λόγους In/Cu. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στην *Εικόνα (6.18)*.





**Εικόνα (6.18):** Αποτελέσματα στοιχειομετρίας In/Cu για τέσσερα δείγματα χαλκοπυρίτη με διαφορετική μεταξύ τους σύσταση, που προκύπτει από το μέσο όρο 4 φασμάτων για κάθε δείγμα.

Είναι εμφανές ότι και στα τέσσερα (4) δείγματα, ο λόγος του In/Cu παραμένει σταθερός και περίπου ίσος με 2.1. Το αποτέλεσμα αυτό συμπίπτει και με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που προέκυψαν από τους λόγους των counts ενός μόνο φάσματος για κάθε δείγμα. Οπότε, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η στοιχειομετρία στους χαλκοπυρίτες διαφορετικής σύστασης (δηλαδή διαφορετικού λόγου  $Se/(Se + Te)$ ) είναι σταθερή.

Έπειτα, χρησιμοποιήσαμε τέσσερα (4) δείγματα χαλκοπυρίτη, με περιεκτικότητα μόνο σε Te ( $x=1$ , CIGTe) και τα οποία έχουν μεταξύ τους έχουν υποστεί επεξεργασία σε διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης.

Επειδή, ο Cu, το In και το Ga έχουν πολύ διαφορετικές θερμοκρασίες τήξης και εξαέρωσης (melting and evaporation temperatures) μεταξύ τους, θελήσαμε να μελετήσουμε την επίδραση που ενδεχομένως έχει η θερμοκρασία ανόπτησης στην στοιχειομετρία των υμενίων.

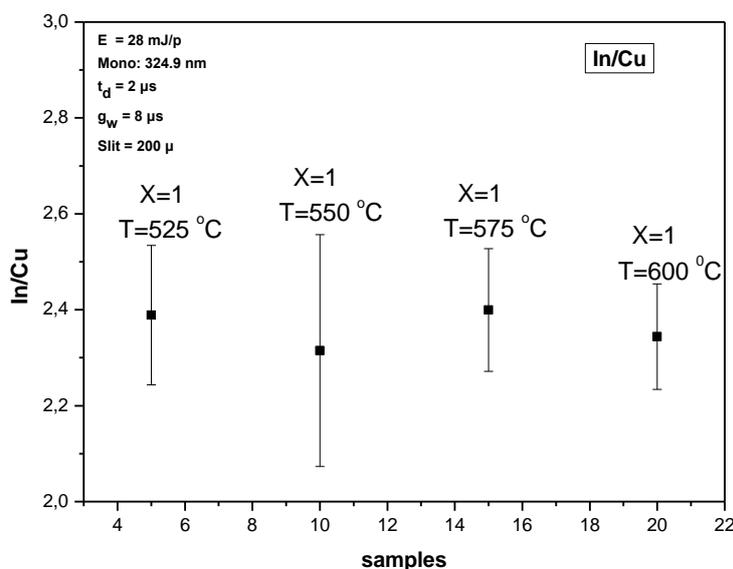
Τα τέσσερα δείγματα έχουν υποστεί ανόπτηση σε θερμοκρασίες 525 °C, 550 °C, 575 °C και 600 °C. Αρχικά, συγκρίναμε τους λόγους In/Cu. Ρυθμίσαμε τον

μονοχρωμάτορα στα 324,9 nm, τα slits στα 200  $\mu\text{m}$ , την ενέργεια του laser υπολογίστηκε  $E=28 \text{ mJ/pulse}$  και το πλάτος του παραθύρου  $g_w=8 \text{ }\mu\text{s}$ .

Στις μετρήσεις που πήραμε, αυξήσαμε τον χρόνο καθυστέρησης,  $t_d=2 \text{ }\mu\text{s}$ , δηλαδή σε μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με αυτή που εργαστήκαμε στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Η αλλαγή αυτής της ρύθμισης έγινε γιατί σε μετρήσεις που πραγματοποιούνται με τη μέθοδο LIPS, όταν έχουμε στοιχεία με μεγάλες διαφορές στις θερμοκρασίες τήξης ή εξαέρωσης, το πιο δύστηκτο υλικό (Cu) παραμένει περισσότερη ώρα με τη μορφή σταγονιδίων μέσα στο πλάσμα, σε σχέση με το πιο εύτηκτο υλικό (In). Άρα, για να έχουμε πιο αντικειμενικό λόγο In/Cu, αυξήσαμε το χρόνο καθυστέρησης (delay time,  $t_d=2\mu\text{s}$ ), για να δώσουμε την ευκαιρία στο Cu να εξαερωθεί και αυτό μέσα στο πλάσμα. Το σήμα που βλέπουμε στον OMA III οφείλεται στον ιονισμό των σωματιδίων. Όταν τα σταγονίδια του Cu εξαερωθούν, στην συνέχεια ιονίζονται κι έχουμε σήμα.

Διεξήγαμε από πέντε (5) μετρήσεις (φάσματα) σε κάθε δείγμα, σε διαφορετικές θέσεις του υμενίου και εργαστήκαμε όπως προηγουμένως για τον υπολογισμό των λόγων In/Cu.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στην *Εικόνα (6.19)*.



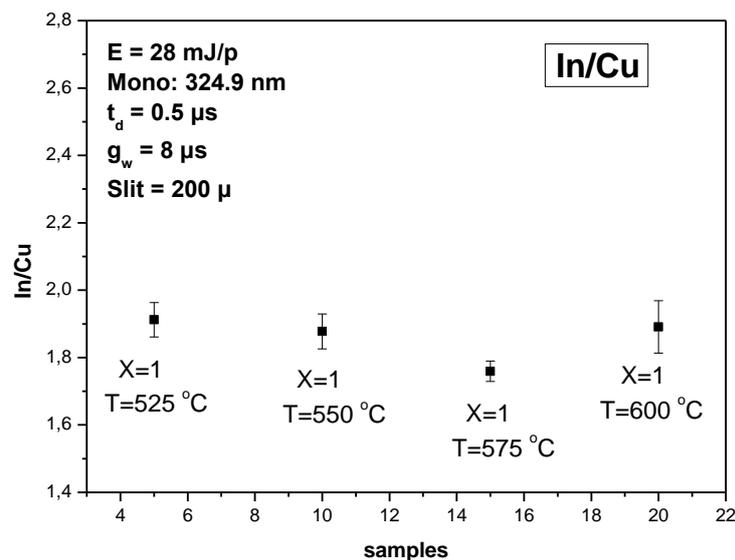
*Εικόνα (6.19):* Αποτελέσματα στοιχειομετρίας In/Cu για τέσσερα δείγματα χαλκοπυρίτη με σταθερή μεταξύ τους σύσταση ( $x=1$ ) και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης, που προκύπτει από το μέσο όρο 5 φασμάτων για κάθε δείγμα. Χρόνος καθυστέρησης  $t_d=2 \text{ }\mu\text{s}$ .

Από τα αποτελέσματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο λόγος In/Cu είναι σταθερός και περίπου ίσος με 2.4 και για τα (4) τέσσερα υμένια, ανεξάρτητα από την θερμοκρασία στην οποία υπέστησαν ανόπτηση.

Στην συνέχεια, μελετήσαμε και πάλι τα δείγματα χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , για ίδια σύσταση ( $x=1$ ) και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης ( $525^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $575^\circ\text{C}$  και  $600^\circ\text{C}$ ).

Διατηρήσαμε το μονοχρωμάτορα στα  $324,9\text{ nm}$ , το  $g_w=8\ \mu\text{s}$ , το slit:  $200\ \mu\text{m}$  και την ενέργεια του laser  $E = 28\ \text{mJ/pulse}$ . Αυτήν την φορά μεταβάλαμε τον χρόνο καθυστέρησης (delay time) ίσο με  $t_d=0.5\ \mu\text{s}$ . Σκοπός αυτής της αλλαγής είναι να μελετήσουμε αν επηρεάζεται ο λόγος In/Cu σε σχέση με το χρόνο καθυστέρησης.

Πήραμε και πάλι από πέντε (5) μετρήσεις σε κάθε υμένιο, σε διαφορετικές θέσεις αυτού. Από τις μετρήσεις αυτές, υπολογίσαμε για κάθε δείγμα, τους μέσους όρους των counts κάθε στοιχείου και κατ' επέκταση τους λόγους In/Cu για κάθε δείγμα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το νέο χρόνο καθυστέρησης φαίνονται στην *Εικόνα(6.20)*.



**Εικόνα (6.20):** Αποτελέσματα στοιχειομετρίας In/Cu για τέσσερα δείγματα χαλκοπυρίτη με σταθερή μεταξύ τους σύσταση ( $x=1$ ) και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης, που προκύπτει από το μέσο όρο 5 φασμάτων για κάθε δείγμα. Χρόνος καθυστέρησης  $t_d=0.5\ \mu\text{s}$ .

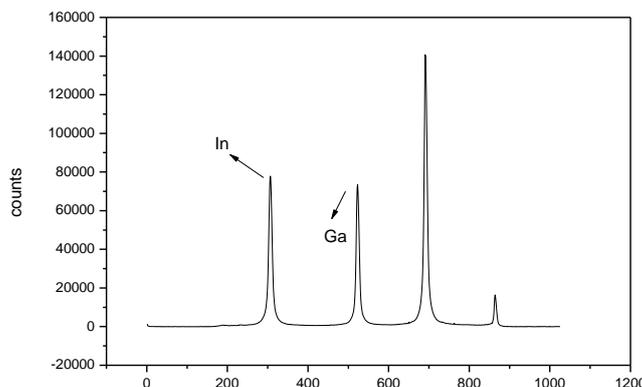
Από το ανωτέρω γράφημα καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι και εδώ η στοιχειομετρία των δειγμάτων (ο λόγος In/Cu) παραμένει σταθερή και περίπου ίση με

1.9, ανεξάρτητα από την διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης των δειγμάτων. Οπότε συμπεραίνουμε ότι η στοιχειομετρία των υμενίων είναι σταθερή και ανεξάρτητη του χρόνου καθυστέρησης  $t_d$ .

Ωστόσο, παρατηρούμε ότι για  $t_d=0.5$   $\mu\text{s}$  ο λόγος  $\text{In/Cu} = 1.9$ , ενώ για  $t_d=2$   $\mu\text{s}$  ο λόγος  $\text{In/Cu} = 2.4$ . Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το σήμα του Cu είναι πιο έντονο για μικρούς χρόνους καθυστέρησης. Όταν το laser αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των υμενίων, διεγείρει τα σωματίδια, με αποτέλεσμα αυτά να αποκτούν κινητική ενέργεια που δίνεται από τη σχέση  $E = \frac{1}{2} m u^2$ . Από αυτήν προκύπτει ότι τα σωματίδια αποκτούν ταχύτητα ίση με  $u = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ . Όμως τα άτομα του Cu είναι πιο ελαφριά ( $A_r = 63,546$  gr/mol) από αυτά του In ( $A_r = 114,818$  gr/mol). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ταχύτητα των σωματιδίων Cu να είναι μεγαλύτερη από αυτή των σωματιδίων In. Συνεπώς, τα σωματίδια του Cu απομακρύνονται πιο γρήγορα από αυτά του In, οπότε όσο πιο μικρός είναι ο χρόνος καθυστέρησης, τόσο πιο μεγάλο είναι το σήμα του Cu.

Με τον ίδιο τρόπο εργαστήκαμε για να υπολογίσουμε τον λόγο  $\text{In/Ga}$  σε τέσσερα (4) δείγματα χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , τα οποία έχουν την ίδια σύσταση ( $x=0.6$ ) και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης μεταξύ τους ( $525$  °C,  $550$  °C,  $575$  °C,  $600$  °C).

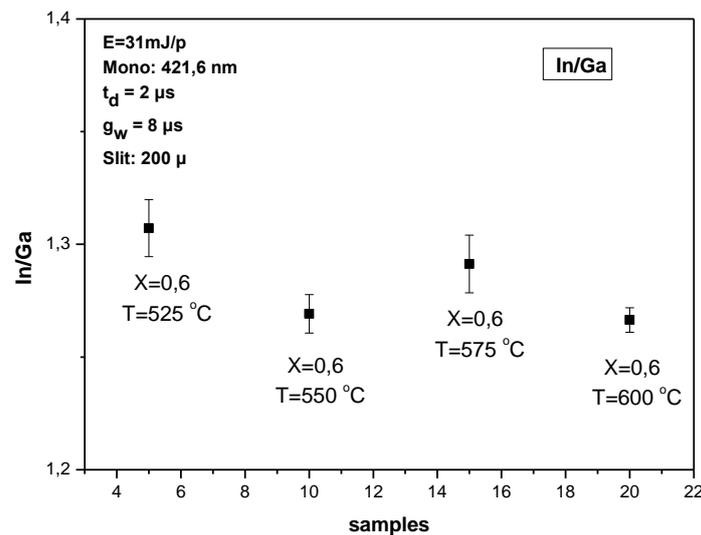
Μεταβήκαμε στην περιοχή  $405 - 425$  nm όπου εμφανίζονται μία φασματική γραμμή In στα  $410,1765$  nm και μία γραμμή Ga στα  $417,2039$  nm. Η περιοχή του φάσματος στην οποία ανιχνεύσαμε τις προαναφερόμενες φασματικές γραμμές φαίνεται στην *Εικόνα (6.21)*.



**Εικόνα (6.21):** Περιοχή του φάσματος όπου εμφανίζονται μία γραμμή Ga και μία In.

Ρυθμίσαμε τον μονοχρωμάτορα στα 421.6 nm. Η ενέργεια του laser μετρήθηκε στα  $E=31$  mJ/pulse και το slit: 200 $\mu$ m. Το πλάτος του παραθύρου το ρυθμίσαμε  $g_w=8$   $\mu$ s, ενώ το χρόνο καθυστέρησης  $t_d=2$   $\mu$ s. Σε κάθε δείγμα πήραμε από πέντε (5) μετρήσεις, έτσι ώστε να έχουμε όσο το δυνατόν πιο αντικειμενικά αποτελέσματα. Για κάθε δείγμα, υπολογίσαμε τους μέσους όρους των counts των μετρήσεων για κάθε στοιχείο κι έπειτα τους λόγους In/Ga για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στην *Εικόνα (6.22)*.



**Εικόνα (6.22):** Αποτελέσματα στοιχειομετρίας In/Ga για τέσσερα δείγματα χαλκοπυρίτη με σταθερή μεταξύ τους σύσταση ( $\chi=0.6$ ) και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης, που προκύπτει από το μέσο όρο 5 φασμάτων για κάθε δείγμα.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η στοιχειομετρία ή ο λόγος In/Ga στα τέσσερα (4) δείγματα χαλκοπυρίτη ίδιας σύστασης και διαφορετικής θερμοκρασίας ανόπτησης είναι σταθερός (στα όρια του στατιστικού σφάλματος) και ίσος με 1.28 περίπου.

#### Συμπεράσματα μετρήσεων στοιχειομετρίας λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη

Αρχικά, συγκρίναμε τον λόγο In/Cu σε δείγματα χαλκοπυρίτη διαφορετικής σύστασης  $\chi \in \{0.2 - 0.8\}$  τα οποία δεν είχαν υποστεί ανόπτηση. Από τα αποτελέσματα καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η στοιχειομετρία είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το διαφορετικό λόγο Se/(Se+Te).

Στην συνέχεια, συγκρίναμε τον λόγο In/Cu σε δείγματα χαλκοπυρίτη σταθερής σύστασης,  $x=1$ , και διαφορετικής θερμοκρασίας ανόπτησης για διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης ( $t_d=0.5 \mu\text{s}$  και  $t_d=2 \mu\text{s}$ ). Διαπιστώθηκε και πάλι ότι η στοιχειομετρία των δειγμάτων παραμένει σταθερή.

Τέλος, συγκρίναμε τον λόγο In/Ga σε τέσσερα δείγματα χαλκοπυρίτη σταθερής σύστασης  $x=0.6$  και διαφορετικής θερμοκρασίας ανόπτησης και επιβεβαιώθηκε πάλι η σταθερότητα της στοιχειομετρίας των υμενίων στα όρια του στατιστικού σφάλματος.

#### 6.4 Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης θερμοκρασίας εκπεμπόμενου πλάσματος με τη μέθοδο του LIPS

Μετρήσαμε και υπολογίσαμε τη θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος σε λεπτά υμένα χαλκοπυρίτη *CIGS*, σε *bulk Cu*, και σε *foil Cu*, συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης  $t_d$  (delay time),.

Τα φάσματα, από τα οποία με κατάλληλη επεξεργασία υπολογίσαμε την θερμοκρασία του πλάσματος, τα πήραμε με την μέθοδο του LIPS χρησιμοποιώντας τον πολυκαναλικό αναλυτή OMA III.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας πλάσματος περιγράφεται στο παρακάτω παράδειγμα υπολογισμού θερμοκρασίας σε *bulk Cu* για  $t_d = 0.5 \mu\text{s}$ .

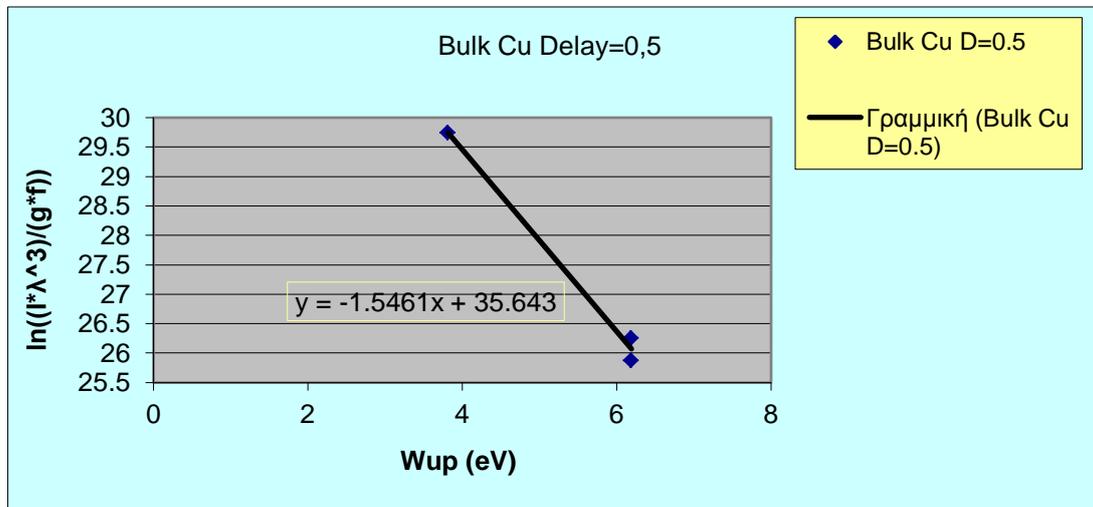
Αρχικά, ρυθμίσαμε τον OMA III σε μία περιοχή του φάσματος στην οποία να εμφανίζονται τουλάχιστον τρεις (3) δυνατές φασματικές γραμμές Cu. Μία τέτοια περιοχή είναι από 505 – 525 nm στην οποία ανιχνεύσαμε τις γραμμές, Cu<sub>1</sub>: 510.55 nm, Cu<sub>2</sub>: 515.32 nm, Cu<sub>3</sub>: 521.99 nm.

Από το φάσμα που πήραμε με τη μέθοδο του LIPS, μετρήσαμε την ένταση (I) των τριών αυτών γραμμών. Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας πλάσματος ακολουθήσαμε την μέθοδο του *Boltzmann*, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.5.4.

Από την βιβλιογραφία βρήκαμε για κάθε γραμμή Cu τις μεταβλητές,  $\log(gf)$  και  $W_{up}$ . Στην συνέχεια σχεδιάζουμε τη γραφική παράσταση του λόγου  $\ln\left(\frac{I\lambda^3}{gf}\right)$  συναρτήσει του  $W_{up}$ . Από την κλίση της ευθείας που προκύπτει, η οποία ισούται με το λόγο  $-\frac{1}{kT_e}$ ,

υπολογίζουμε την θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος με κατάλληλη μετατροπή των μονάδων.

Στην *Εικόνα (6.23)* που ακολουθεί φαίνεται η διαδικασία υπολογισμού της θερμοκρασίας πλάσματος του Bulk Cu για  $t_d = 0.5$   $\mu\text{s}$  μέσω του Boltzmann Plot. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η θερμοκρασία του πλάσματος,  $T_e = 7508,37$  K.



*Εικόνα (6.23): Υπολογισμός θερμοκρασίας πλάσματος μέσω του Boltzmann Plot.*

Αρχικά, μετρήσαμε την θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος συναρτήσει του  $t_d$ , σε δείγμα bulk Cu και σε λεπτό υμένιο χαλκοπυρίτη CIGS. Πήραμε μετρήσεις για τρεις διαφορετικές τιμές του χρόνου καθυστέρησης,  $t_d=0.5$   $\mu\text{s}$ ,  $t_d=2.5$   $\mu\text{s}$ ,  $t_d=4.5$   $\mu\text{s}$ .

Ρυθμίσαμε το μονοχρωμάτορα στα 519 nm, γιατί στην περιοχή αυτή ανιχνεύουμε τις τρεις δυνατές φασματικές γραμμές του Cu ( $\text{Cu}_1$ : 510.55 nm,  $\text{Cu}_2$ : 515.32 nm,  $\text{Cu}_3$ : 521.99 nm) στο φάσμα εκπομπής του bulk Cu, αλλά και στο φάσμα εκπομπής του λεπτού υμενίου CIGS.

Η ενέργεια του laser ρυθμίστηκε στα 27 mJ/pulse, το πλάτος του παραθύρου  $g_w=8$   $\mu\text{s}$  και το slit του μονοχρωμάτορα στα 200  $\mu\text{m}$ , ώστε να είναι ευδιάκριτες μεταξύ τους οι φασματικές γραμμές. Έπειτα, τοποθετήσαμε στην κινητή βάση πρώτα το δείγμα του bulk Cu και ύστερα το δείγμα CIGS και πήραμε από ένα φάσμα εκπομπής για κάθε χρόνο καθυστέρησης  $t_d$ .

Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με χρήση του προγράμματος ORIGIN. Από τα φάσματα εκπομπής, υπολογίσαμε την ένταση  $I$  των γραμμών Cu, μετρώντας τον

αριθμό των counts στο μέγιστο της κάθε γραμμής και εν συνεχεία τη θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος με την διαδικασία που περιγράψαμε πιο πάνω.

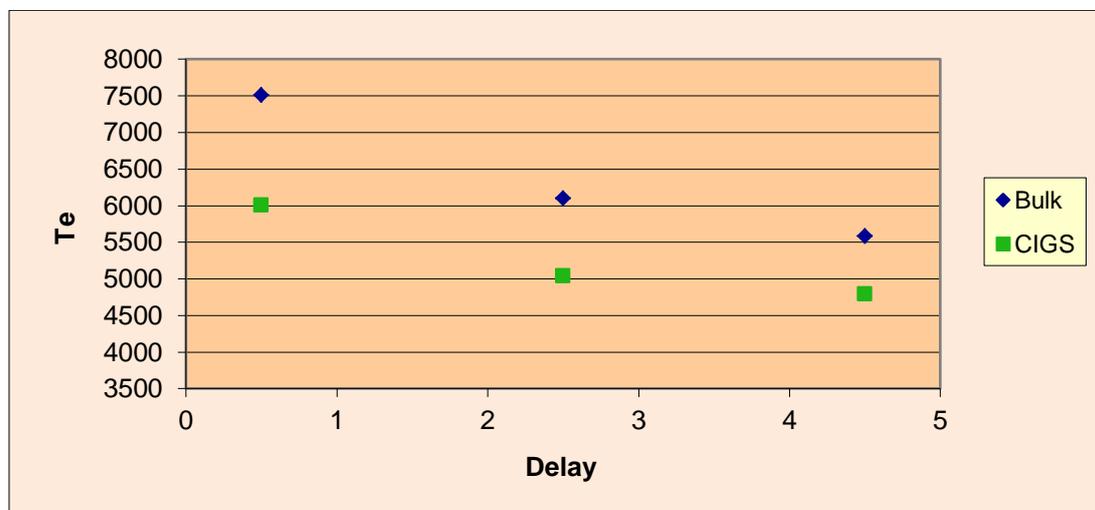
Τα αποτελέσματα του υπολογισμού της θερμοκρασίας του πλάσματος, συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης  $t_d$ , για το δείγμα bulk Cu και CIGS φαίνονται στον Πίνακα (6.1).

Delay [ $\mu$ s]	[Kelvin]	Te CIGS [Kelvin]
0.5	7508.37	6005.53
2.5	6097.32	5039.59
4.5	5584.68	4790.05

**Πίνακας (6.1):** Θερμοκρασία εκπεμπόμενου πλάσματος σε bulk Cu και CIGS συναρτήσει του delay time,  $t_d$ .

Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία του πλάσματος μειώνεται σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως αναμενόταν. Ακόμα, διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία του πλάσματος του υμενίου CIGS, είναι περίπου κατά 1000 K μικρότερη για κάθε  $t_d$ , σε σχέση με την θερμοκρασία του πλάσματος του bulk Cu. Τέλος, σημειώνεται ότι η θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος είναι πολύ μεγάλη, επισημαίνοντας ότι η θερμοκρασία στην επιφάνεια του ηλίου είναι περίπου 6273 K.

Στην *Εικόνα (6.24)* φαίνεται η θερμοκρασία (Te) συναρτήσει του delay time.



**Εικόνα (6.24):** Θερμοκρασία εκπεμπόμενου πλάσματος συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης,  $t_d$ , σε δείγματα bulk Cu και CIGS.



Στην συνέχεια μεταβήκαμε σε άλλη περιοχή του φάσματος, 406 – 427 nm, με στόχο να μετρήσουμε και πάλι την θερμοκρασία του πλάσματος σε bulk Cu και CIGS συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης.

Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται πέντε (5) δυνατές φασματικές γραμμές Cu, Cu<sub>1</sub>: 406.26 nm, Cu<sub>2</sub>: 417.77 nm, Cu<sub>3</sub>: 424.89 nm, Cu<sub>4</sub>: 425.94 nm, Cu<sub>5</sub>:427.51 nm. Στα φάσματα που λήφθηκαν από το δείγμα του bulk Cu, ανιχνεύσαμε όλες τις προαναφερόμενες φασματικές γραμμές. Ωστόσο, στο υμένιο του χαλκοπυρίτη δεν στάθηκε εφικτό να ανιχνεύσουμε και τις πέντε αυτές γραμμές του Cu. Αυτό συμβαίνει γιατί στη συγκεκριμένη φασματική περιοχή εμφανίζονται δύο (2) πιο δυνατές γραμμές In και Ga, οι οποίες επικαλύπτουν το φάσμα εκπομπής των γραμμών Cu.

Επομένως, στην περιοχή αυτή μετρήσαμε μόνο την θερμοκρασία του bulk Cu συναρτήσει του  $t_d$ . Πήραμε μετρήσεις για τρεις (3) χρόνους καθυστέρησης:  $t_d=1.5$   $\mu\text{s}$ ,  $t_d=2.5\mu\text{s}$  και  $t_d=4.5$   $\mu\text{s}$ . Η ενέργεια του laser ρυθμίστηκε στα 30 mJ/pulse, ο μονοχρωμάτορας στα 421,6 nm, το slit του μονοχρωμάτορα στα 200  $\mu\text{m}$  και το παράθυρο στο χρόνο  $g_w=8$   $\mu\text{s}$ .

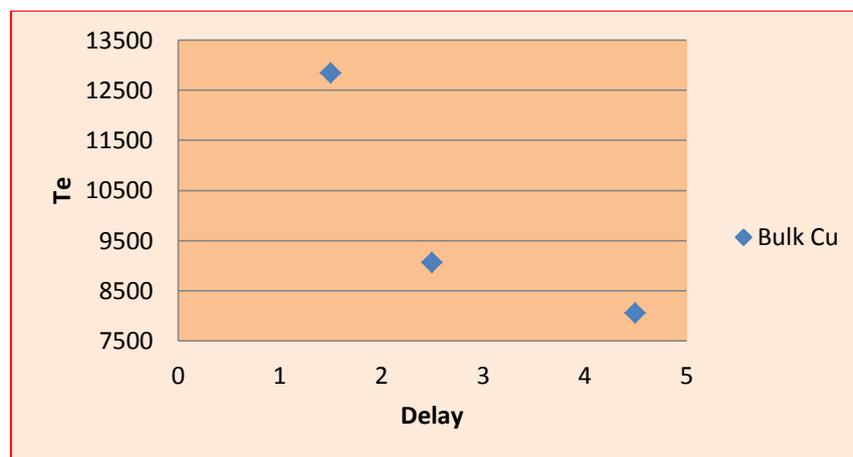
Τα αποτελέσματα του υπολογισμού της θερμοκρασίας του πλάσματος, συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης  $t_d$ , για το δείγμα bulk Cu φαίνονται στον Πίνακα(6.2).

Delay [ $\mu\text{s}$ ]	Te Bulk Cu [Kelvin]
1,5	12847,16
2,5	9066,46
4,5	8049,3

**Πίνακας (6.2):** Θερμοκρασία εκπεμπόμενου πλάσματος bulk Cu συναρτήσει του delay time,  $t_d$ .

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος καθυστέρησης, τόσο μειώνεται η θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος.

Στην *Εικόνα (6.25)* φαίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του πλάσματος bulk Cu συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης.



**Εικόνα (6.25):** Θερμοκρασία εκπεμπόμενου πλάσματος συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης,  $t_d$  σε δείγμα bulk Cu.

Στην συνέχεια των πειραμάτων, συγκρίναμε την θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος μεταξύ δείγματος bulk Cu και foil Cu για να δούμε εάν και πως επηρεάζεται η θερμοκρασία του πλάσματος από το πάχος του δείγματος.

Για τις μετρήσεις αυτές εργαστήκαμε στη φασματική περιοχή 324 – 334 nm στην οποία έχουμε τέσσερις (4) πολύ δυνατές φασματικές γραμμές Cu, Cu<sub>1</sub>: 324.75nm, Cu<sub>2</sub>:327.39 nm, Cu<sub>3</sub>: 329.05 nm και Cu<sub>4</sub>: 330.79 nm.

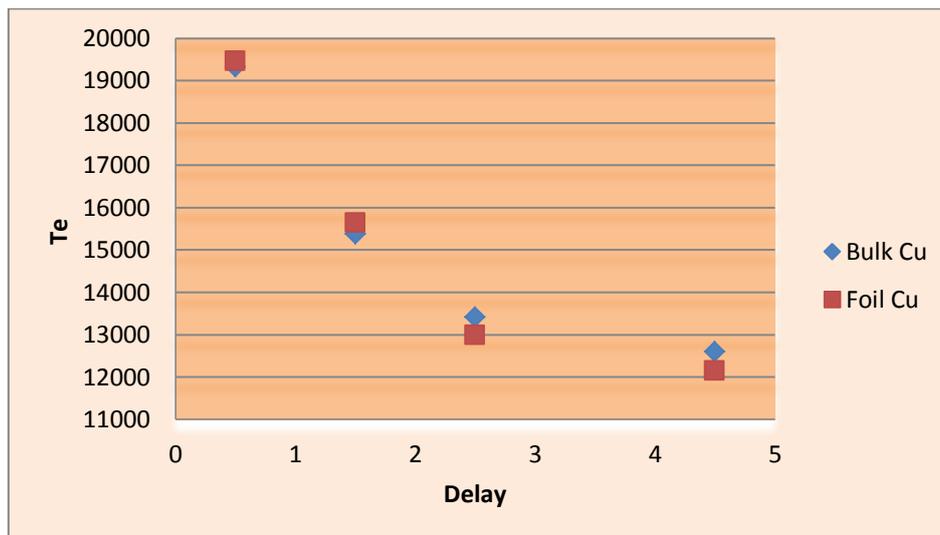
Ρυθμίσαμε το μονοχρωμάτορα στα 330.8 nm, το πλάτος παραθύρου  $g_w=8$   $\mu$ s, το slit του μονοχρωμάτορα στα 180  $\mu$ m, η ενέργεια του laser μετρήθηκε 29mJ/pulse και λάβαμε μετρήσεις για τέσσερις (4) διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης, 0.5 $\mu$ s, 1.5 $\mu$ s, 2.5  $\mu$ s και 4.5 $\mu$ s. Τοποθετήσαμε στην κινητή βάση πρώτα το δείγμα του bulk Cu και ύστερα το δείγμα foil Cu και πήραμε από ένα φάσμα εκπομπής για κάθε χρόνο καθυστέρησης,  $t_d$ .

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού της θερμοκρασίας του πλάσματος, συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης  $t_d$ , για το δείγμα bulk Cu και foil Cu φαίνονται στον Πίνακα (6.3).

Delay [ $\mu$ s]	Te Bulk Cu [Kelvin]	Te Foil Cu [Kelvin]
0,5	19318,85	19464,61
1,5	15379,83	15643,03
2,5	13411,15	12988,02
4,5	12600,34	12144,26

**Πίνακας (6.3):** Θερμοκρασία εκπεμπόμενου πλάσματος σε bulk Cu και foil Cu συναρτήσει του delay time ( $t_d$ )

Στην *Εικόνα (6.26)* φαίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του πλάσματος bulk Cu και foil Cu συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης.



*Εικόνα (6.26):* Θερμοκρασία εκπεμπόμενου πλάσματος συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης,  $t_d$ , σε δείγματα bulk Cu και foil Cu.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προκύπτει ότι η θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος μειώνεται συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης. Ακόμα, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην θερμοκρασία του πλάσματος bulk Cu και foil Cu. Άρα, το μέγεθος του στόχου (bulk – foil) δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην θερμοκρασία του εκπεμπόμενου πλάσματος.

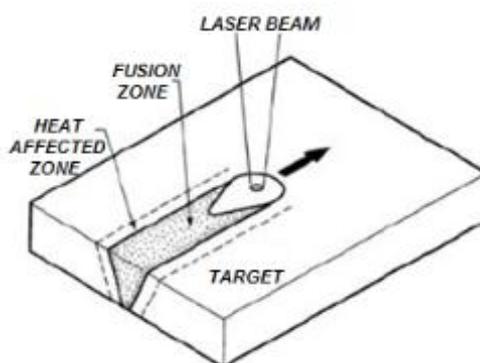
## 6.5 Πειραματικά αποτελέσματα εγχάραξης λεπτών υμενίων $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , Scribing P2

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εγχάραξης με laser (scribing P2) των λεπτών υμενίων χαλκοπυρίτη,  $\text{CuInGaSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ . Τα υμένια, πάνω στα οποία πραγματοποιήσαμε το κανάλι P2, έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο e – beam evaporation πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού (SLG).

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

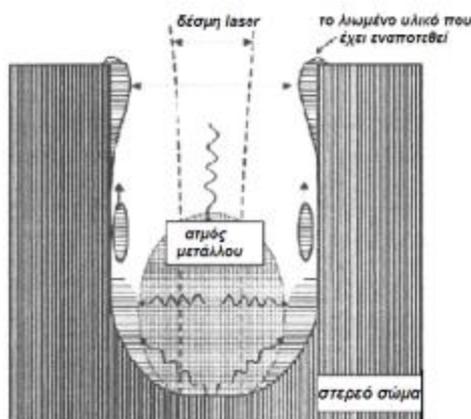
επιδιώκεται όσο το δυνατό μείωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (Heat Affected Zone H.A.Z.) στα πλαϊνά του κάθε καναλιού (εικ. (6.27)), ώστε να μην αλλοιώνεται το υλικό του απορροφητή.

Για να επιτευχθούν οι προαναφερόμενες προδιαγραφές, προσπαθήσαμε το σχήμα της δέσμης να είναι στρογγυλό και με ομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας. Επίσης, υπολογίσαμε την αλληλοεπικάλυψη των αποδομούμενων περιοχών (overlap) να μην υπερβαίνει το 30%, ρυθμίζοντας την ταχύτητα κίνησης του δείγματος κατά την διάρκεια του scribing. Η μικρή αλληλοεπικάλυψη σε συνδυασμό με μικρές τιμές ενεργειών laser, βοηθά στην αντιμετώπιση του φαινομένου της H.A.Z.



**Εικόνα (6.27):** Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (Heat Affected Zone - H.A.Z.)

Ένα άλλο στοιχείο που έχει παρατηρηθεί και θέλουμε να αποφύγουμε, είναι μία αποκόλληση – ανασήκωση του υμενίου στις άκρες της αποδομημένης περιοχής. Καθώς η δέσμη του laser προσπίπτει στο στερεό υλικό, δημιουργείται ατμός μετάλλου, ο οποίος ανεβαίνει προς τα πάνω και επικάθεται στις άκρες. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία και φαίνεται στην *Εικόνα (6.28)*.

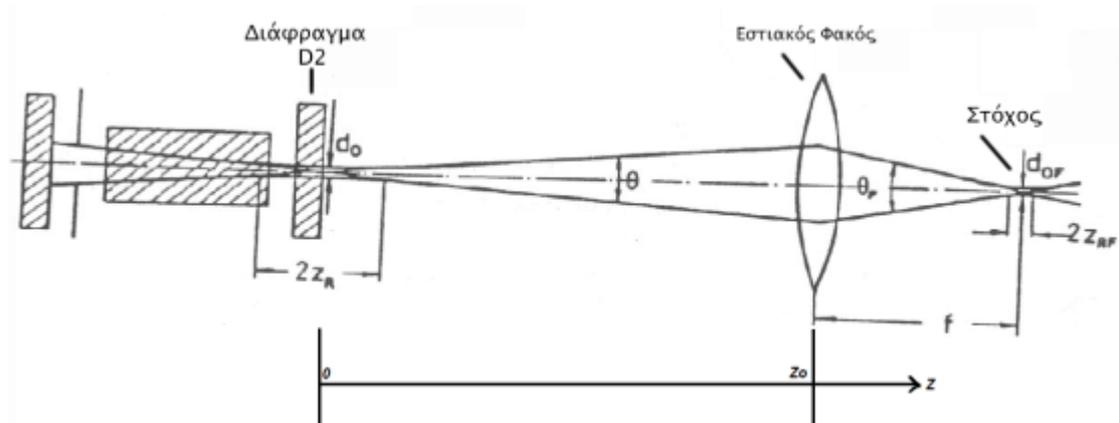


**Εικόνα (6.28):** Σχηματική αναπαράσταση της επικάθισης των ατμών του μετάλλου στις άκρες της τομής.

Τέλος, κατά την εγχάραξη στόχος είναι να μην “τρώμε” υλικό του υποστρώματος γυαλιού, καθότι σε πραγματικές συνθήκες το υπόστρωμα θα είναι λεπτό υμένιο μολυβδαινίου, αλλά και να μην έχουμε υπολοιπίματα χαλκοπυρίτη στο κανάλι, τα οποία θα δημιουργούν προβλήματα στην ροή του ρεύματος μεταξύ των ηλιακών κυψελών, όπως προαναφέραμε. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων μεταβάλαμε διάφορες παραμέτρους με στόχο να πετύχουμε το πιο στενό και “καθαρό” κανάλι. Μία βασική παράμετρος είναι η ενέργεια του laser. Εκτελέσαμε εγχαράξεις σε διαφορετικές ενέργειες, με στόχο να βρούμε τη βέλτιστη τιμή ώστε να έχουμε πλήρη αποδόμηση, χωρίς καψίματα και να μην εμφανίζεται σε μεγάλη έκταση η Η.Α.Ζ. Επίσης, ρυθμίσαμε την ταχύτητα κίνησης της βάσης ώστε να έχουμε επικάλυψη περί τα 30% και να μην εμφανίζονται υπολείματα χαλκοπυρίτη στο κανάλι.

Ακόμα, μεταβάλλαμε την διάμετρο των διαφραγμάτων D1 και D2. Στόχος ήταν να μελετήσουμε την επιρροή της γεωμετρίας της δέσμης στη μορφολογία της αποδομημένης περιοχής, το πλάτος του καναλιού και την Η.Α.Ζ. . Τέλος, μεταβάλλαμε το ύψος του φακού εστίασης από τον στόχο, για να βρούμε τη βέλτιστη εστιακή απόσταση και να πετύχουμε μικρότερο κανάλι.

Η πειραματική διάταξη με το διάφραγμα D2, τον εστιακό φακό και το στόχο φαίνεται στην **Εικόνα (6.29)** που ακολουθεί.



**Εικόνα (6.29):** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης με το διάφραγμα D2 και τον εστιακό φακό.

Η παραπάνω διάταξη, διέπεται από την σχέση:

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

όπου,

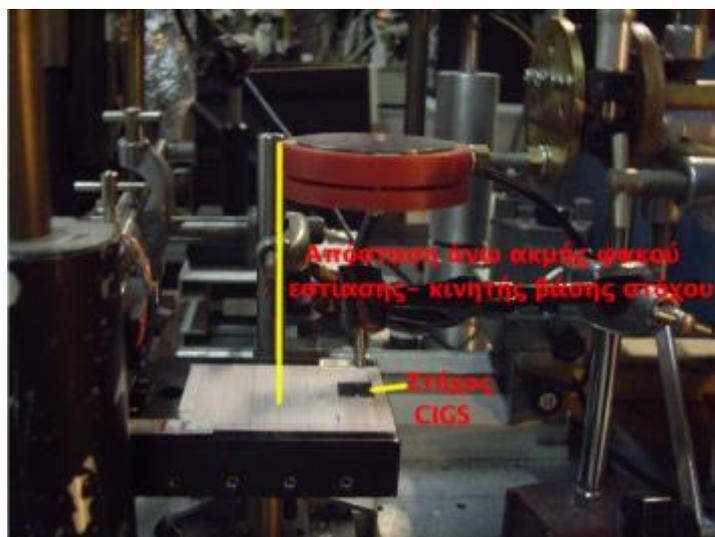
- $d_{of}$ : η διάμετρος της αποδομούμενης περιοχής
- $d_o$ : η διάμετρος του διαφράγματος D2
- $f$ : η εστιακή απόσταση του συγκεντρωτικού φακού
- $z_o$ : η απόσταση από το διάφραγμα D2 μέχρι το φακό εστίασης.

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι όσο πιο πολύ αυξάνουμε την απόσταση μεταξύ του διαφράγματος και εστιακού φακού, σε συνδυασμό με τη μείωση της διαμέτρου του διαφράγματος, τόσο πιο μικρή θα γίνει η διάμετρος της αποδομούμενης περιοχής. Ταυτόχρονα, επιτυγχάνεται και όσο το δυνατό μεγαλύτερη ομοιομορφία της δέσμης του laser που φτάνει τελικά στο στόχο, καθώς κρατάμε το μέρος της δέσμης με την μεγαλύτερη ενέργεια και αποκόπτουμε τις περιοχές της με τις μικρότερες ενέργειες.

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

Ακόμα, μεταβάλλαμε την απόσταση μεταξύ φακού εστίασης – στόχου. Όπως παρατηρήθηκε, όσο πιο μεγάλη είναι αυτή η απόσταση, τόσο αυξάνεται η διάμετρος και η ανομοιομορφία της αποδομούμενης περιοχής.

Την απόσταση του φακού εστίασης από τον στόχο την μετρούσαμε από την άνω ακμή του φακού έως την κινητή βάση πάνω στην οποία τοποθετούμε τον στόχο, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (6.30)* που ακολουθεί.



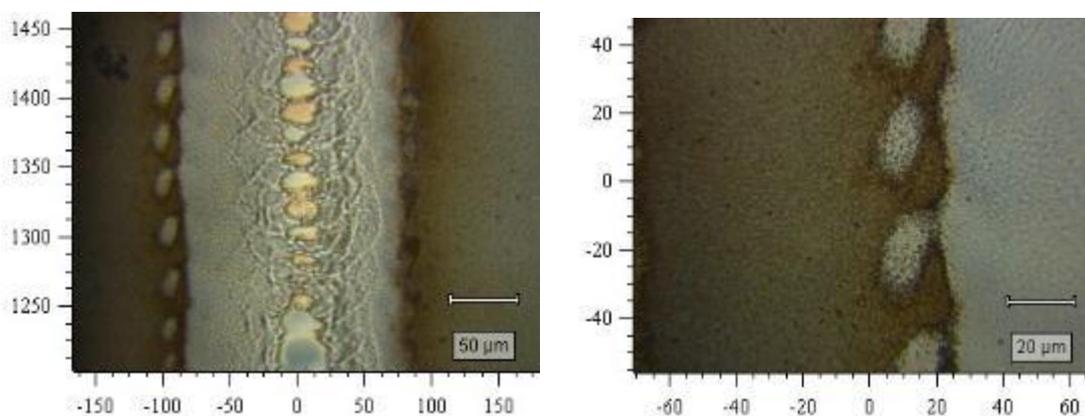
*Εικόνα (6.30): Απόσταση άνω ακμής φακού εστίασης – βάσης τοποθέτησης στόχου της πειραματικής διάταξης.*

Στην αρχή των πειραμάτων βρίσκουμε κάθε φορά την εστιακή απόσταση. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε bulk Cu. Ρυθμίσαμε τον μονοχρωμάτορα στα 522 nm όπου ξέρουμε ότι εμφανίζονται τρεις δυνατές φασματικές γραμμές Cu. Με την οπτική ίνα συλλέγουμε το φάσμα εκπομπής του Cu, το οποίο εμφανίζεται στον παλμογράφο και με δοκιμές βρίσκουμε την κατάλληλη εστιακή απόσταση, όταν μεγιστοποιείται το εκπεμπόμενο σήμα του Cu.

Αρχικά, ρυθμίσαμε την ενέργεια του laser στα 2.8 mJ/pulse. Πραγματοποιήσαμε δύο κανάλια, το ένα για ταχύτητα 4 volt και το άλλο για ταχύτητα 2 volt. Στόχος μας είναι να έχουμε όσο δυνατόν μικρότερο “overlap” και να έχουμε επιτύχει πλήρη αποδόμηση του λεπτού υμενίου χαλκοπυρίτη. Αφήσαμε το διάφραγμα D1 τελείως ανοιχτό και το D2 το ρυθμίσαμε σε διάμετρο D2=2mm.

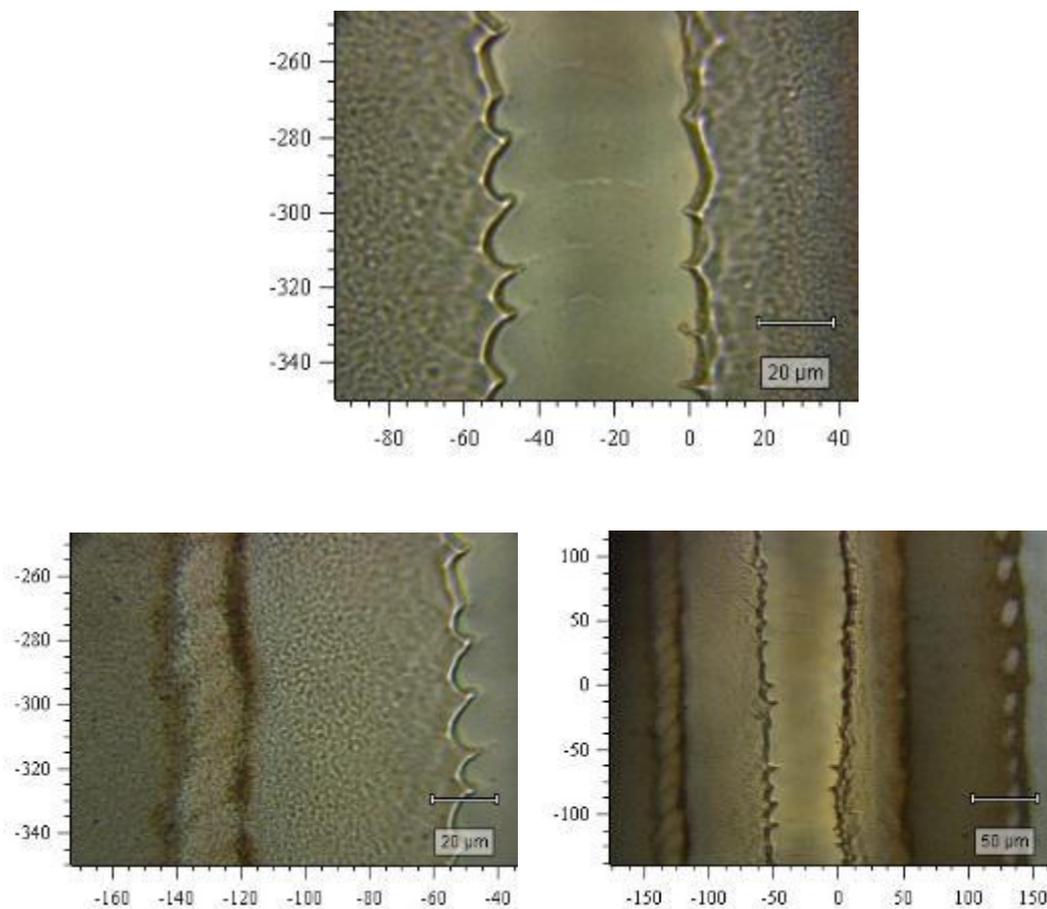
Τα κανάλια μελετήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο για να ελεγχθεί η ποιότητά τους (ομοιομορφία, καψίματα κ.λ.π.) και να μετρηθεί το πλάτος τους. Ακόμα, στο ατομικό μικροσκόπιο δυνάμεων *AFM* μελετήσαμε την μορφολογία τους. Το *AFM* μπορεί να σαρώνει περιοχή μέχρι και 50μm. Για το λόγο αυτό, στις εικόνες που ακολουθούν δεν φαίνεται όλη η αποδομημένη περιοχή, αλλά μόνο ένα μέρος της, αφού μας ενδιέφερε κυρίως η δομή των «τοιχωμάτων» του καναλιού και πως επηρεάζεται κάθε φορά η Η.Α.Ζ..

Στις εικόνες (6.31) και (6.32) που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα της εγχάραξης των λεπτών υμενίων για ενέργεια 2.8 mJ/p και ταχύτητες 4 volt και 2 volt αντίστοιχα, που λάβαμε από το οπτικό μικροσκόπιο.



**Εικόνα (6.31):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 2.8 mJ/p, και ταχύτητα 4 volt.

Από τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι για ταχύτητα 4 volt δεν έχει αποδομηθεί πλήρως η επιφάνεια του λεπτού υμενίου χαλκοπυρίτη. Ακόμα, παρουσιάζεται ένα παράλληλο κανάλι στα αριστερά του κυρίως καναλιού. Το πλάτος του είναι αρκετά μεγάλο, περί τα 150  $\mu\text{m}$  και απέχει πολύ από τον στόχο των 50  $\mu\text{m}$ . Τέλος, η δεξιά πλευρά του καναλιού φαίνεται να είναι πιο «καμμένη», γεγονός που μαρτυρά ότι σε αυτή την περιοχή έχουμε μεγαλύτερη συσσώρευση ενέργειας, λόγω της ανομοιομορφίας της δέσμης του laser.

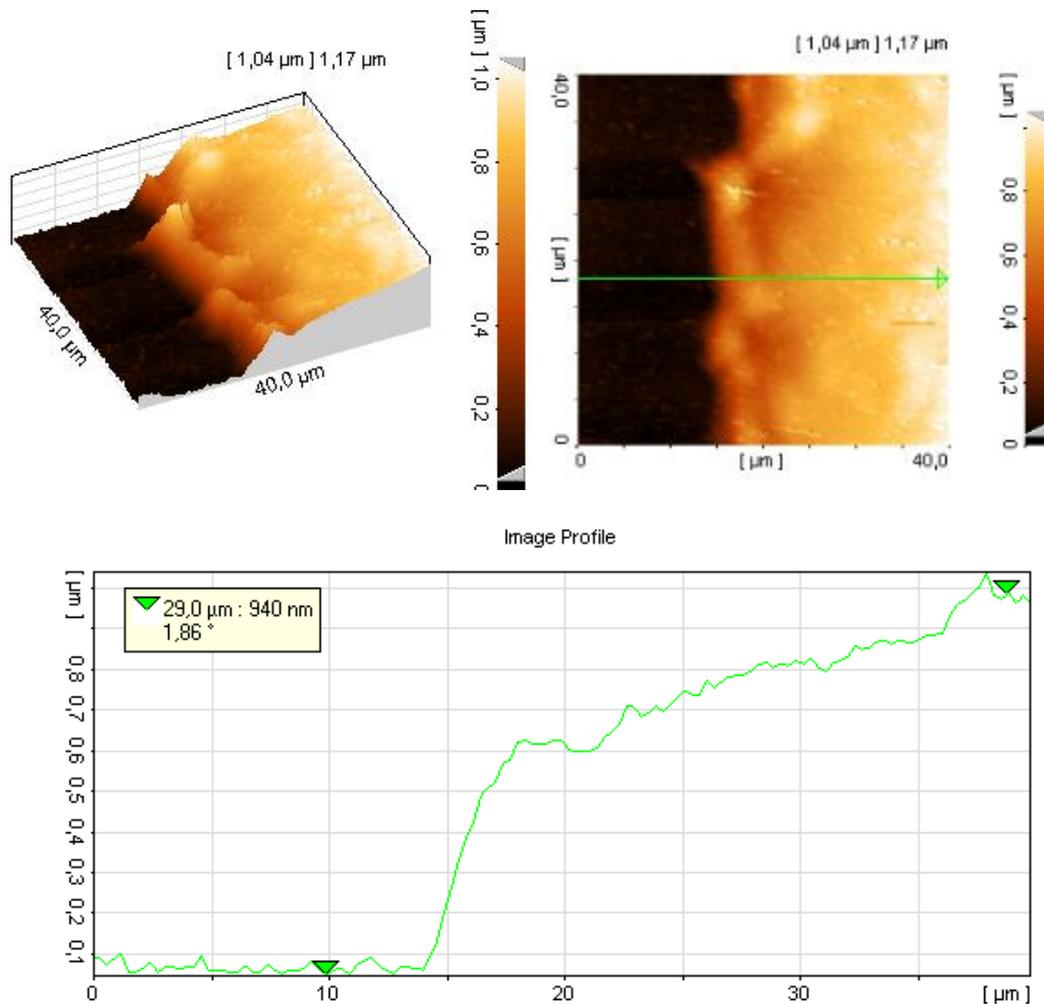


**Εικόνα (6.32):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 2.8 mJ/p και ταχύτητα 2 volt.

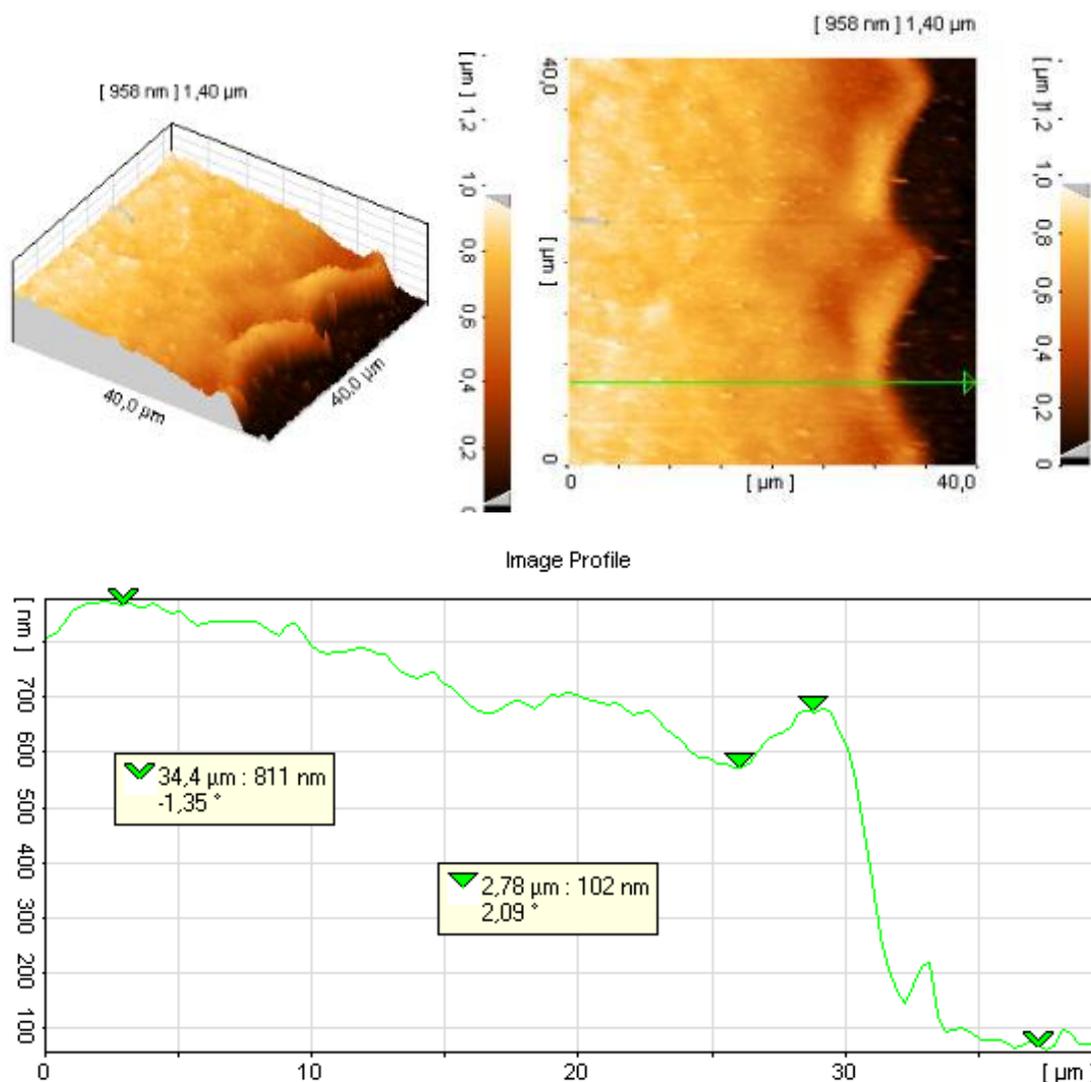
Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από την *Εικόνα (6.32)*, η επιφάνεια του χαλκοπυρίτη έχει αποδομηθεί πλήρως και το πλάτος του καναλιού είναι περί τα 55  $\mu\text{m}$ . Ωστόσο, στα αριστερά του καναλιού παραμένει το παράλληλο κανάλι που παρατηρήσαμε ανωτέρω, λόγω κάποιας ανάκλασης της δέσμης την οποία θα πρέπει να αποκόψουμε και η δεξιά πλευρά του καναλιού είναι και πάλι πιο «καμμένη» σε σχέση με την αριστερή.



Στην *Εικόνα (6.33)* φαίνονται τα αποτελέσματα που λάβαμε από τη διάταξη του AFM για την δεξιά πλευρά του καναλιού, το οποίο πραγματοποιήθηκε με ταχύτητα 2 volt και στην *εικ. (6.34)* τα αντίστοιχα για την αριστερή του πλευρά.



**Εικόνα (6.33):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας  $2.8 \text{ mJ/p}$  και ταχύτητα 2 volt.



**Εικόνα (6.34):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 2.8 mJ/p και ταχύτητα 2 volt.

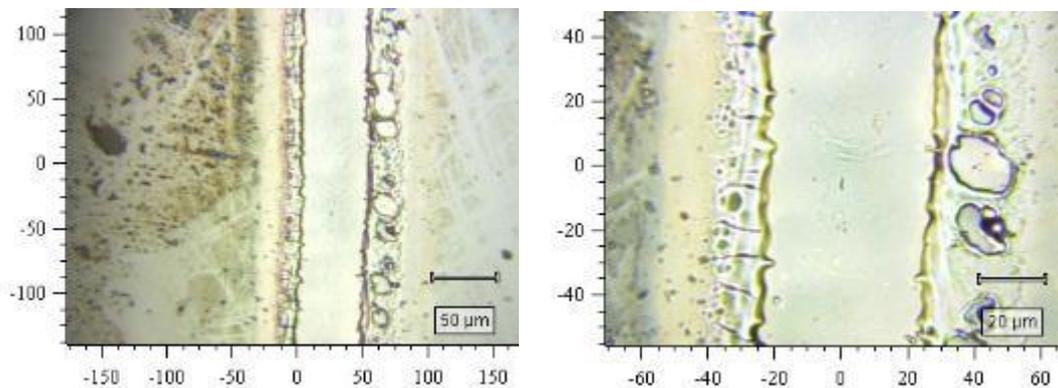
Από τις εικόνες του AFM παρατηρούμε ότι και η αριστερή πλευρά του καναλιού, η οποία φαινόταν πιο ομαλή στις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου, τελικά δεν είναι, καθώς και εδώ έχουμε υλικό που έχει παγώσει στα πλαϊνά του καναλιού, ενώ τα «τοιχώματά» του δεν παρουσιάζουν την καθετότητα που πρέπει. Επιπλέον φαίνεται να αποδομείται και υλικό από την HAZ (~300 nm). Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι η ενέργεια που χρησιμοποιήσαμε για την εγχάραξη είναι μεγάλη, εφόσον αποδομείται και υλικό από την HAZ.

Στην συνέχεια των πειραμάτων, μειώσαμε την ενέργεια της δέσμης του laser με στόχο να μην έχουμε αποδόμηση υλικού από την HAZ. Ακόμα, για να αποκόψουμε τις

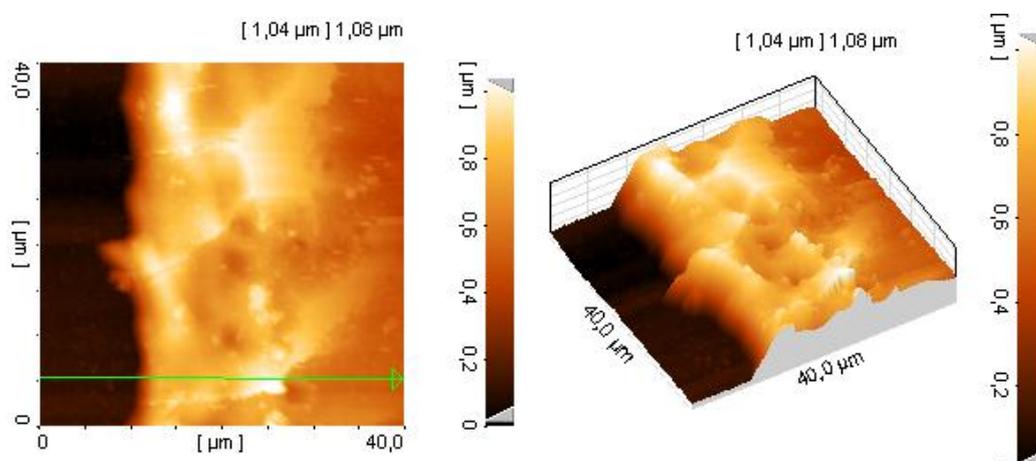
ανακλάσεις της δέσμης, στις οποίες οφείλονται τα παράλληλα κανάλια που παρατηρήσαμε, αντικαταστήσαμε στην πειραματική διάταξη το πρίσμα που κατευθύνει την δέση του laser προς το στόχο, με ένα καθρέπτη. Τον καθρέπτη τον τοποθετήσαμε υπό γωνία  $45^{\circ}$  για να οδηγεί κάθετα τη δέση προς το λεπτό υμένιο του χαλκοκυρίτη, ώστε να μην έχουμε ανακλάσεις.

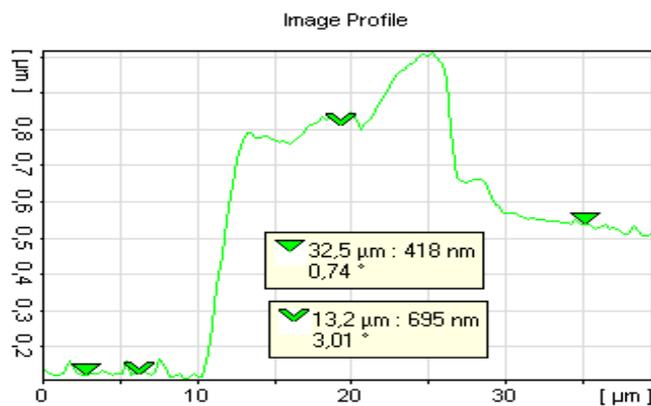
Ρυθμίσαμε την ενέργεια του laser στο  $1\text{mJ/p}$ . Για να έχουμε μικρότερο overlap αυξήσαμε την ταχύτητα στα  $2.5\text{ volt}$ . Παράλληλα, για να πετύχουμε πιο ομογενοποιημένη δέση ρυθμίσαμε εκ νέου τα διαφράγματα:  $D1 = 6\text{ mm}$  και  $D2=2\text{mm}$  αντίστοιχα.

Στις Εικόνες (6.35) - (6.37) που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα της εγχάραξης των λεπτών υμενίων για τις νέες συνθήκες.

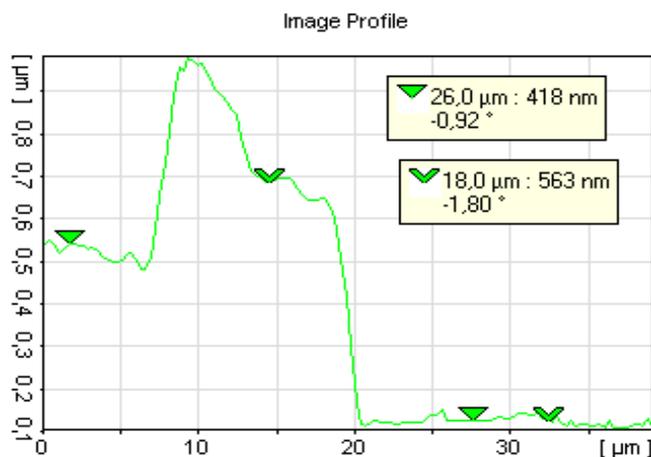
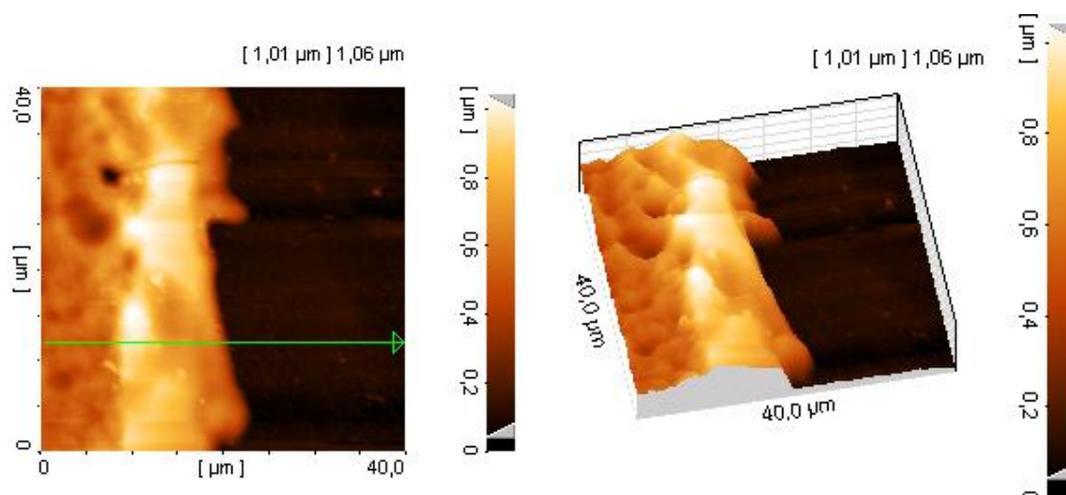


**Εικόνα (6.35):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοκυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser  $1\text{ mJ/p}$ , και ταχύτητα  $2.5\text{ volt}$ .





**Εικόνα (6.36):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p και ταχύτητα 2.5 volt.

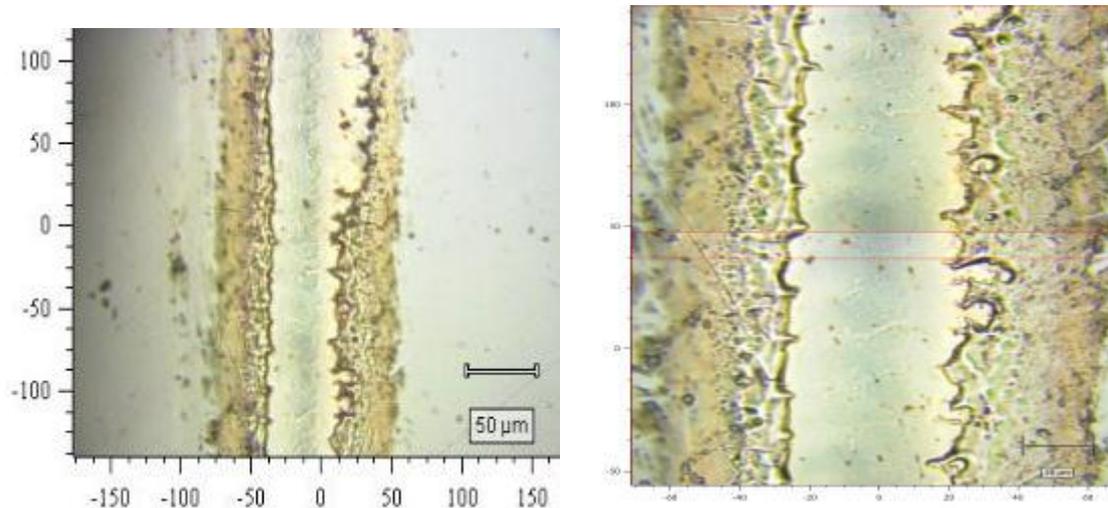


**Εικόνα (6.37):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p και ταχύτητα 2.5 volt.

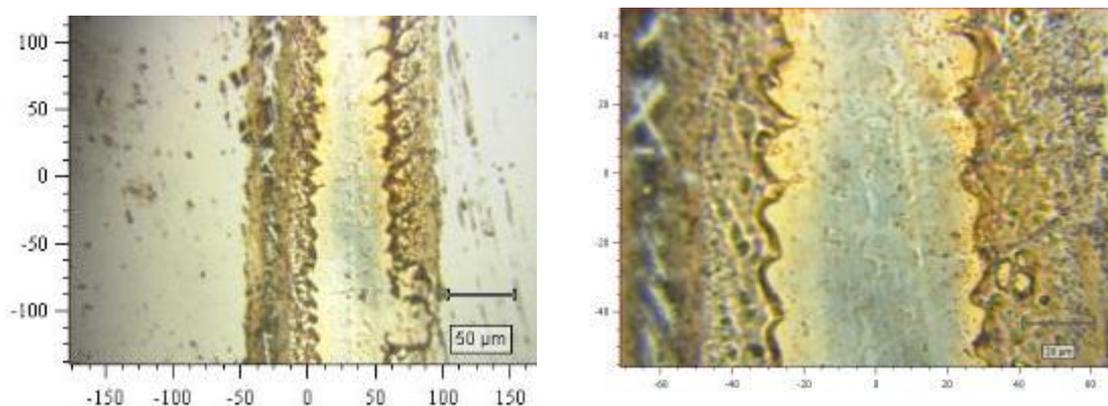
Παρατηρούμε ότι με την αντικατάσταση του πρίσματος με καθρέφτη, δεν παρατηρούνται υπολείμματα χαλκοπυρίτη στο κανάλι. Ακόμη, το πλάτος του καναλιού είναι περί τα 40  $\mu\text{m}$ , δηλαδή εντός των προδιαγραφών που έχουμε θέσει. Τα «τοιχώματα» του καναλιού είναι κάθετα, με εναπομείναν υλικό να έχει παγώσει στις άκρες του.

Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι πετύχαμε το προβλεπόμενο πλάτος, το κανάλι δεν παρουσιάζει ομοιομορφία (στα δεξιά του καναλιού έχουν δημιουργηθεί μεμονωμένες περιοχές που έχουν αποδομηθεί), ενώ και πάλι έχουμε αποδόμηση υλικού από την HAZ

Θεωρώντας ότι το φαινόμενο αυτό προκαλείται από την εστίαση της δέσμης, κάναμε δοκιμές defocused, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στις *Εικόνες (6.38) και (6.39)* για 2mm και 4mm αντίστοιχα εκτός της εστιακής απόστασης του φακού.



**Εικόνα (6.38):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια laser 1mJ/p, και ταχύτητα 2.5 volt, 2 mm εκτός εστιακής απόστασης.



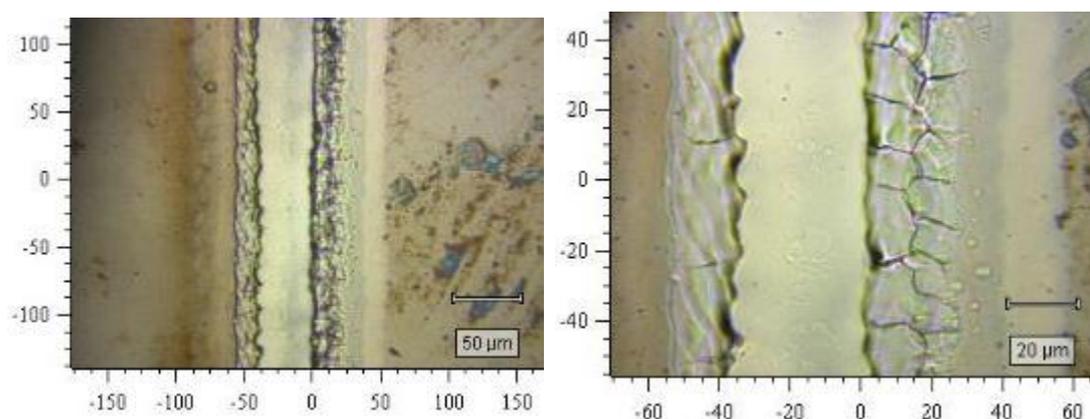
**Εικόνα (6.39):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια laser 1mJ/p, και ταχύτητα 2.5 volt, 4 mm εκτός εστιακής απόστασης.

Από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου παρατηρούμε ότι όσο απομακρυνόμαστε από την εστιακή απόσταση, η ποιότητα του καναλιού χαλάει. Όπως φαίνεται έχουμε υπολείμματα χαλκοπυρίτη και στα δύο κανάλια και το πλάτος του καναλιού μεγαλώνει στα 50 - 55  $\mu\text{m}$ . Και πάλι παρουσιάζεται ανομοιομορφία στις δύο πλευρές του καναλιού, όπως και αποδόμηση υλικού από την HAZ.

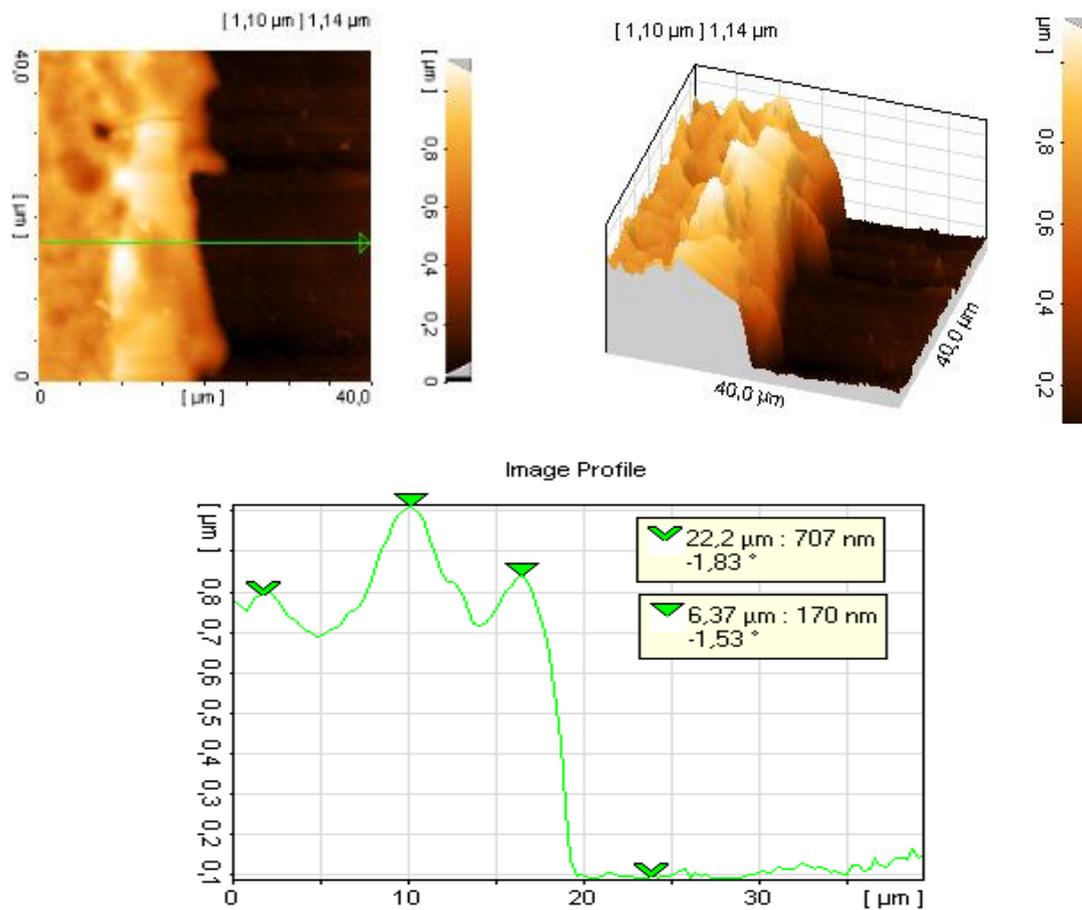
Γι' αυτό το λόγο, στην συνέχεια των πειραμάτων μετακινήσαμε το διάφραγμα D2, ώστε να κεντράρουμε καλύτερα την δέσμη του laser καθώς διέρχεται από αυτό, ώστε να έχουμε πιο ομοιόμορφο προφίλ δέσμης και να αποφύγουμε τις ανομοιομορφίες μεταξύ των δύο πλευρών του καναλιού.

Εργαστήκαμε σε ενέργεια laser 1 mJ/p, διαφράγματα στα D1=6mm και D2=2mm, η ταχύτητα ρυθμίστηκε στα 2 volt και ο φακός τοποθετήθηκε στην εστιακή του απόσταση από υμένιο. Η εστιακή απόσταση μετρήθηκε από την άνω ακμή του φακού εστίασης έως και την κινητή βάση στα 87 mm.

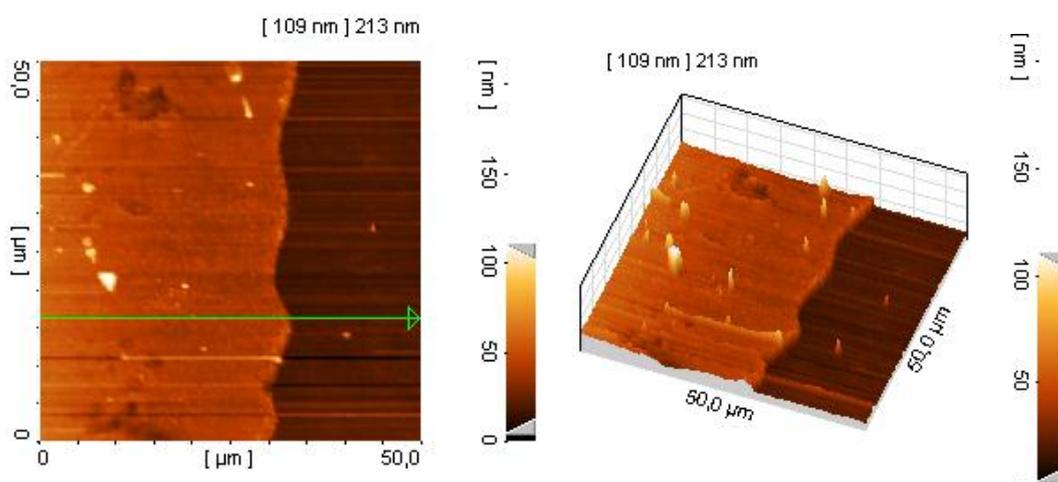
Στις Εικόνες (6.40) - (6.43) που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα της εγχάραξης των λεπτών υμενίων για τις ανωτέρω συνθήκες.

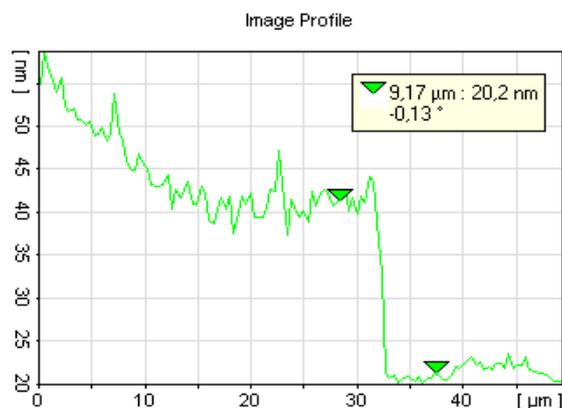


**Εικόνα (6.40):** Κανάλι από μικρο - επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 1 mJ/p, ταχύτητα 2 volt, εστιακή απόσταση 87mm.

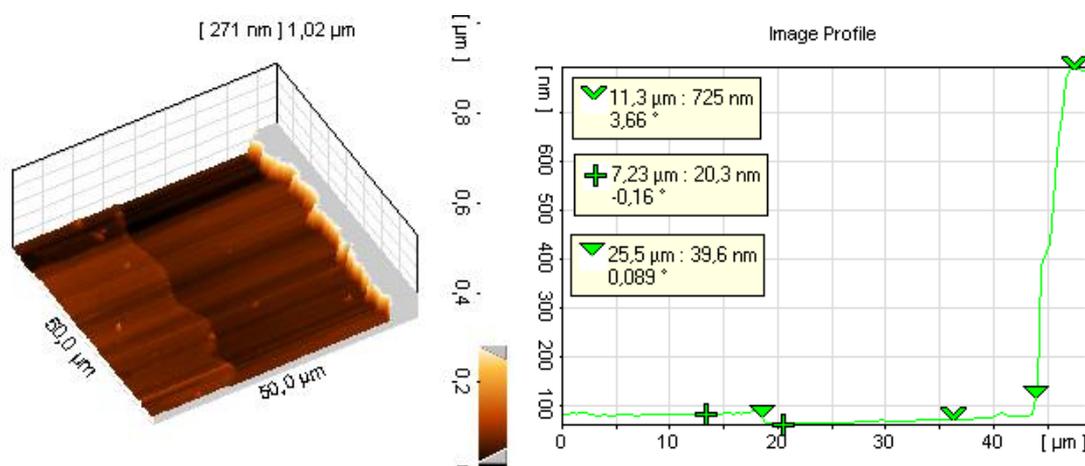


**Εικόνα (6.41):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας  $1 \text{ mJ/p}$ , ταχύτητα  $2 \text{ volt}$  και εστιακή απόσταση  $87 \text{ mm}$ .





**Εικόνα (6.42):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, του πάτου της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p, ταχύτητα 2 volt και εστιακή απόσταση 87 mm.



**Εικόνα (6.43):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p, ταχύτητα 2 volt και εστιακή απόσταση 87 mm.

Από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου παρατηρούμε ότι έχουμε πλήρη αποδόμηση του χαλκοπυρίτη, ενώ οι δύο πλευρές του καναλιού είναι ομοιόμορφες και ότι σε εμφανίζονται κάποιες ρωγμές στην HAZ. Το πλάτος του καναλιού είναι περί τα 40 μm.

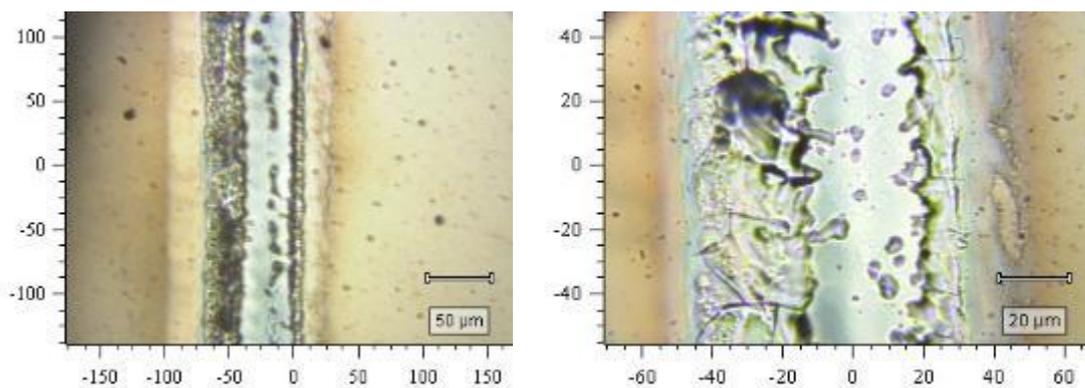
Από το προφίλ του υμενίου φαίνεται αρχικά ότι τα «τοιχώματα» του καναλιού είναι κάθετα, όμως αποδεικνύεται ότι και εδώ υλικό έχει επικαθήσει στις άκρες. Η HAZ και σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται να έχει επηρεαστεί, με λιγότερο υλικό να έχει αποδομηθεί ~ 150 nm.



Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τις *Εικόνα (6.42) και (6.43)*, στο κέντρο του καναλιού παρουσιάζεται ένα μικρό σκαλοπάτι ύψους περίπου 20.2 nm. Το σκαλοπάτι αυτό οφείλεται κυρίως στην ανομοιομορφία της ενέργειας της δέσμης του laser, λόγω του Gaussian προφίλ της και στα οπτικά εξαρτήματα που χρησιμοποιούμε.

Στην συνέχεια, κρατώντας σταθερά τα γεωμετρικά μεγέθη της διάταξης, πραγματοποιήσαμε εγχαράξεις για διαφορετική ενέργεια του laser. Η ταχύτητα ρυθμίστηκε στα 2 volt.

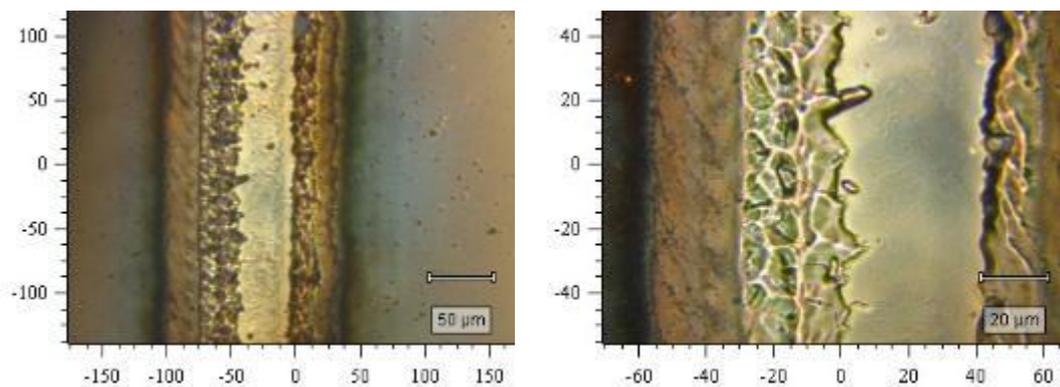
Με στόχο να μειώσουμε την HAZ, κάναμε κανάλια ξεκινώντας με ενέργεια laser 0.5 mJ/p. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην *εικ. (6.44)*



**Εικόνα (6.44):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 0.5 mJ/p, ταχύτητα 2 volt, εστιακή απόσταση 87mm.

Παρατηρούμε ότι η ενέργεια των 0.5 mJ/p δεν είναι αρκετή για να αποδομήσει πλήρως την επιφάνεια του χαλκοπυρίτη, ενώ οι δύο πλευρές του καναλιού δεν είναι ομοιόμορφες, αφού στην αριστερή πλευρά φαίνεται να συσσωρεύεται περισσότερη ενέργεια.

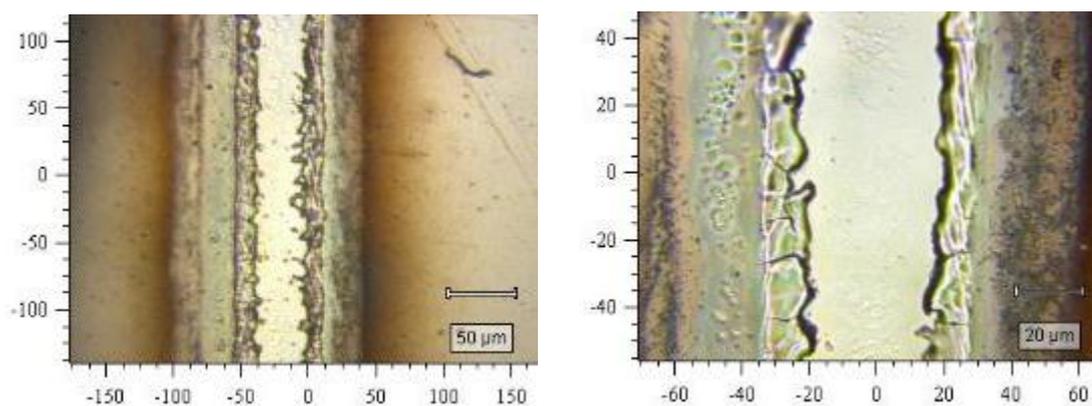
Γι' αυτό το λόγο, αυξήσαμε την ενέργεια του laser στα 1mJ/p και μετακινήσαμε το διάφραγμα D2 για να έχουμε ομοιόμορφο προφίλ δέσμης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην *Εικόνα (6.45)*.



**Εικόνα (6.45):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.0 mJ/p, ταχύτητα 2 volt, εστιακή απόσταση 87mm.

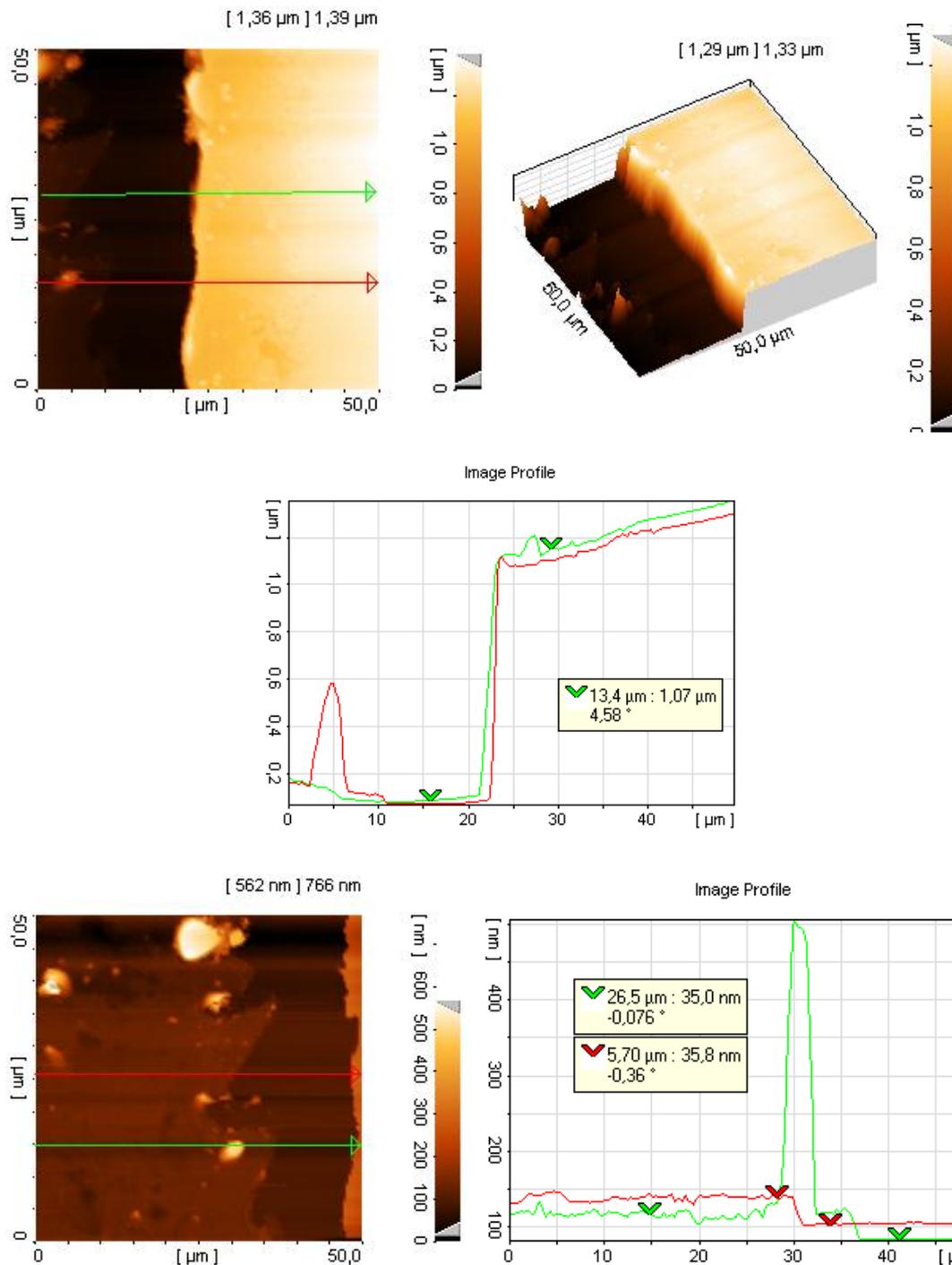
Παρατηρούμε ότι και η ενέργεια των 1mJ/p δεν επαρκεί για πλήρη αποδόμηση του λεπτού υμενίου, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στο ότι το πάχος του υμενίου είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από προηγούμενο πείραμα που είχαμε πραγματοποιήσει εγχάραξη με αυτή την ενέργεια. Επίσης, παρατηρούμε ότι με τη μετακίνηση του διαφράγματος βελτιώθηκε η ανομοιομορφία του καναλιού.

Με στόχο την πλήρη αποδόμηση του χαλκοπυρίτη, αυξήσαμε την ενέργεια στα 1.25 mJ/p και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις Εικόνες (6.46) – (6.47).



**Εικόνα (6.46):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.25 mJ/p, ταχύτητα 2 volt, εστιακή απόσταση 87mm.

Το πλάτος του καναλιού είναι περί τα 38 μm και οι δύο πλευρές του ομοιόμορφες. Το κανάλι φαίνεται να μην είναι τελείως «καθαρό», καθώς παρατηρούνται υπολείμματα υλικού.

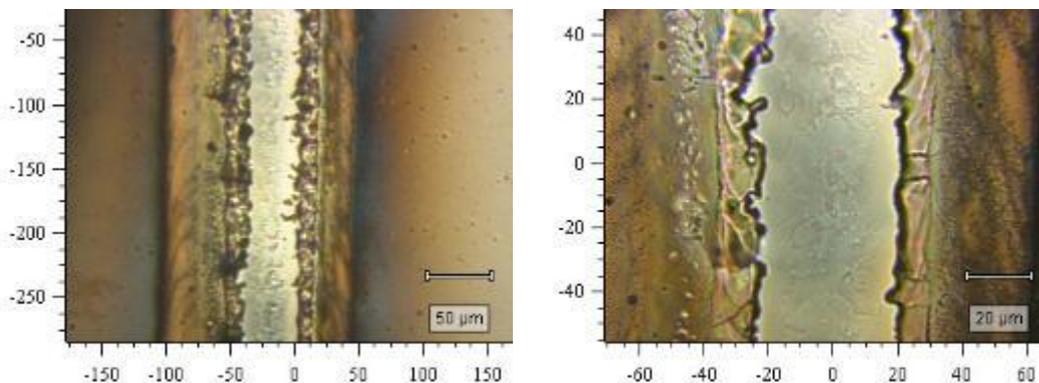


**Εικόνα (6.47):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής και του κέντρου της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1.25 mJ/p, ταχύτητα 2 volt και εστιακή απόσταση 87 mm.

Παρόλα αυτά, τα πλαϊνά του καναλιού είναι κάθετα και φαίνεται μία ελαφριά ανασήκωση από υλικό που έχει παγώσει στα άκρα, αισθητά μικρότερη εν συγκρίση με τα προηγούμενα πειράματα. Επιπλέον, παρατηρείται ένα μικρό σκαλοπάτι και κάποια

σωματίδια εντός του κυρίως καναλιού, γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχουν περιοχές που δεν έχουν αποδομηθεί πλήρως.

Για να έχουμε πλήρη αποδόμηση του χαλκοπυρίτη, αυξήσαμε περαιτέρω την ενέργεια στα 1.5 mJ/p.

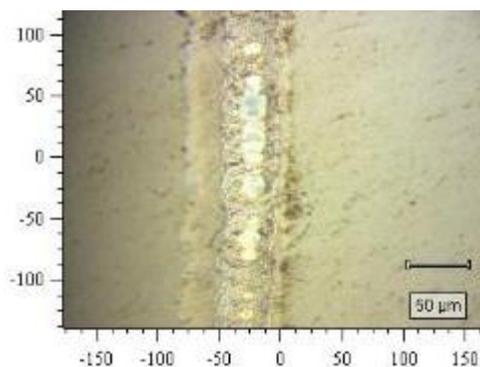


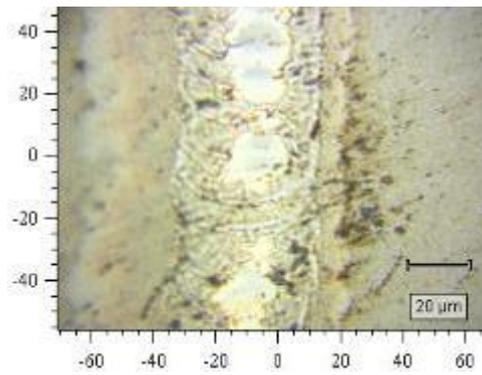
**Εικόνα (6.48):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 1.5 mJ/p, ταχύτητα 2 volt, εστιακή απόσταση 87mm.

Από την Εικόνα (6.48) είναι εμφανές ότι για ενέργεια 1.5 mJ/p έχει αποδομηθεί πλήρως η επιφάνεια του χαλκοπυρίτη, όμως εξαιτίας αυτής της αύξησης εμφανίζονται έντονα καψίματα στην HAZ.

Στα πειράματα που πραγματοποιήσαμε με τον καθρέπτη διαπιστώσαμε ότι οι πλαϊνές πλευρές των καναλιών είναι έντονα επηρεασμένες. Αυτό μας οδήγησε σε εκ νέου αντικατάσταση του καθρέπτη από το πρίσμα που χρησιμοποιήσαμε στην αρχή των πειραμάτων.

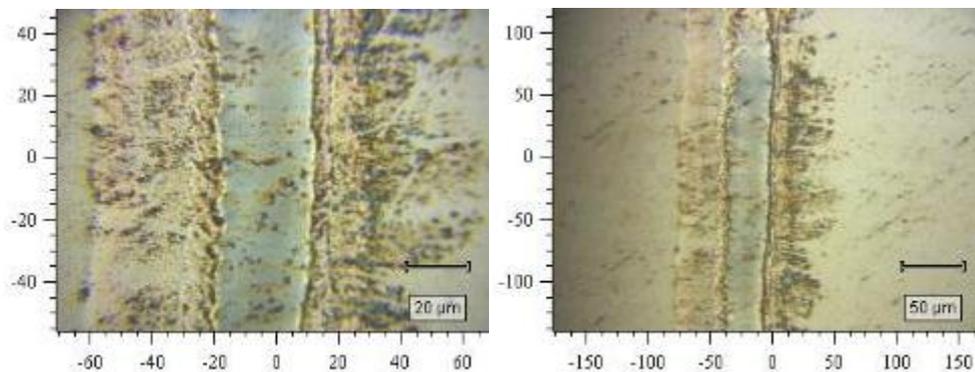
Αυτή την φορά, μειώσαμε την ενέργεια του laser από 2.8 mJ/p (εικ. (6.32)) σε 1mJ/p, ώστε να αποφευχθούν τα καψίματα που είχαν δημιουργηθεί και να ελαττώσουμε την θερμικά επηρεασμένη ζώνη (HAZ). Τα υπόλοιπα γεωμετρικά στοιχεία της διάταξης παρέμειναν σταθερά.





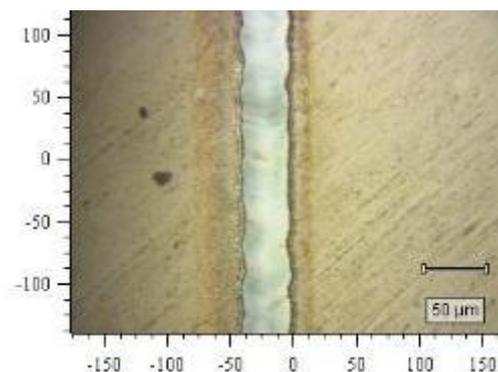
**Εικόνα (6.49):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 1 mJ/p, ταχύτητα 2 volt, εστιακή απόσταση 87mm.

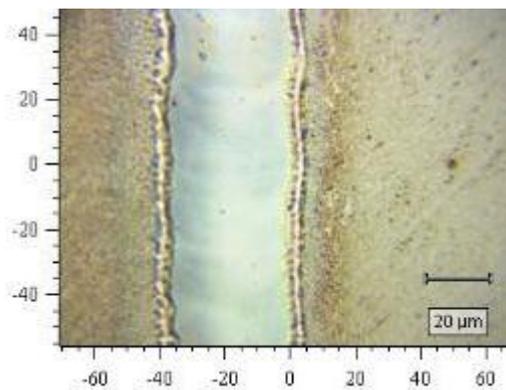
Όπως παρατηρούμε, για ενέργεια δέσμης laser 1mJ/p και ταχύτητα 2 volt δεν έχει αποδομηθεί η επιφάνεια του χαλκοπυρίτη. Για το λόγο αυτό, κρατώντας τις υπόλοιπες συνθήκες σταθερές, δοκιμάσαμε πάλι μειώνοντας την ταχύτητα σε 1 volt και τα αποτελέσματα φαίνονται στην *Εικόνα (6.50)*



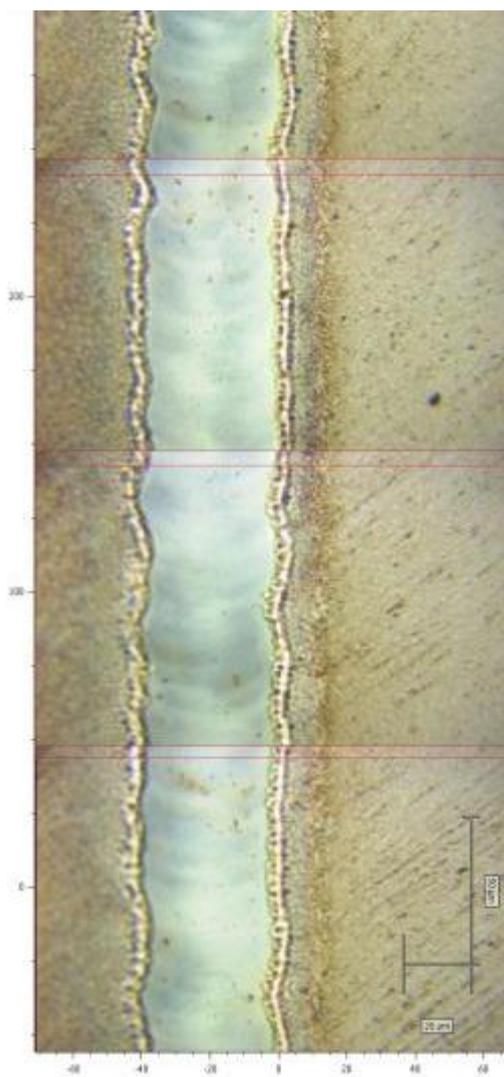
**Εικόνα (6.50):** Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 1 mJ/p, ταχύτητα 1 volt, εστιακή απόσταση 87mm.

Παρατηρούμε ότι και πάλι δεν έχει αποδομηθεί πλήρως ο χαλκοπυρίτης, οπότε μειώσαμε κε νέου και πάλι την ταχύτητα σε **0.5 volt**. Στις *Εικόνες (6.51) - (6.54)* που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα.

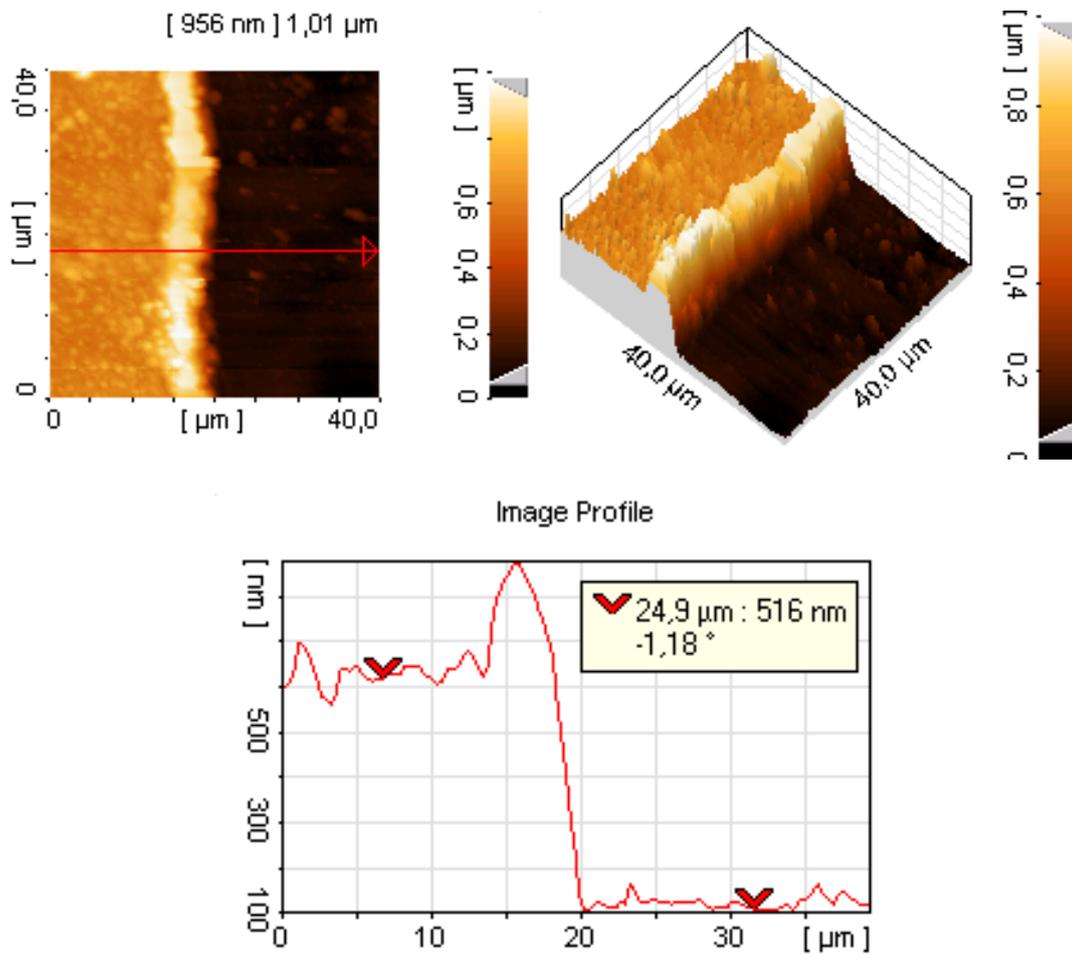




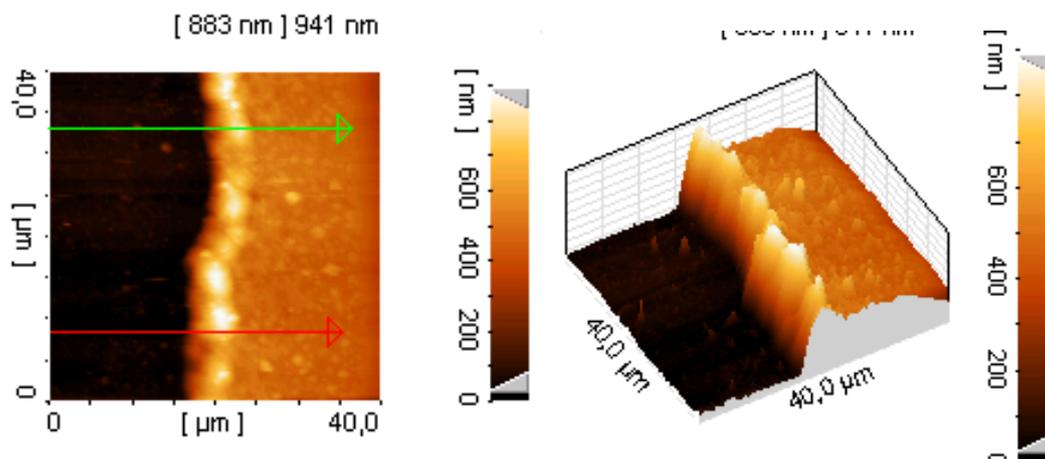
*Εικόνα (6.51): Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 1 mJ/p, ταχύτητα 0.5 volt, εστιακή απόσταση 87mm.*

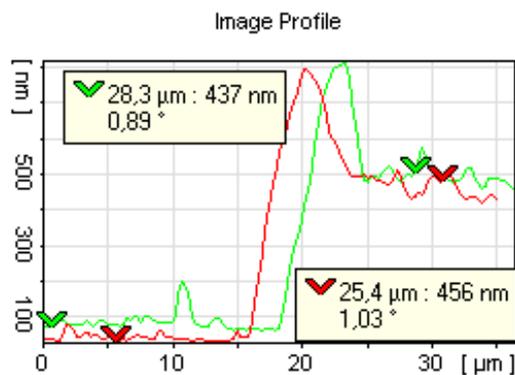


*Εικόνα (6.52): Κανάλι από μικρο – επεξεργασία χαλκοπυρίτη, με ενέργεια εστιασμένου laser 1 mJ/p, ταχύτητα 0.5 volt, εστιακή απόσταση 87mm.*



*Εικόνα (6.53): Τριδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της αριστερής πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p, ταχύτητα 0.5 volt και εστιακή απόσταση 87 mm.*





**Εικόνα (6.54):** Τρισδιάστατη απεικόνιση και προφίλ, με χρήση του AFM, της δεξιάς πλευράς της ακμής της αποδομημένης περιοχής του υμενίου του χαλκοπυρίτη που παράχθηκε με εστιασμένο laser ενέργειας 1 mJ/p, ταχύτητα 0.5 volt και εστιακή απόσταση 87 mm.

Από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου διαπιστώσαμε ότι με ταχύτητα 0.5 volt και ενέργεια laser 1mJ/p έχει αποδομηθεί πλήρως ο χαλκοπυρίτης και το πλάτος του καναλιού είναι περίπου **38 μm**. Ακόμα, βλέπουμε ότι σχηματίζεται συνεχές κανάλι με ομοιόμορφα τα πλαϊνά του και ότι η δεξιά πλευρά είναι ελαφρώς πιο επηρεασμένη από την δέσμη του laser.

Από τις εικόνες του AFM παρατηρούμε ότι τα πλαϊνά του καναλιού είναι κάθετα και ότι στις δύο πλευρές του καναλιού έχει επικαθήσει υλικό που έχει παγώσει. Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (HAZ) φαίνεται να είναι ομοιόμορφη και ελαφρώς μεγαλύτερη στην δεξιά πλευρά, κάτι που το παρατηρήσαμε και από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου, μάλλον λόγω συσσώρευσης ενέργειας. Ωστόσο, αυτό δεν πρόκειται να επηρεάζει τη μετέπειτα λειτουργία της κυψέλης, καθώς έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, καταλήξαμε ότι το καλύτερο κανάλι επετεύχθη χρησιμοποιώντας στη διάταξη το πρίσμα και τις παρακάτω συνθήκες:

- ✓ Ενέργεια laser 1mJ/p,
- ✓ Διαφράγματα:  $D1=6mm$  και  $D2=2mm$ ,
- ✓ Ταχύτητα κίνησης της βάσης τοποθέτησης στόχου 0.5 volt και
- ✓ Εστιακή απόσταση φακού 87 mm.

Το πλάτος του καναλιού μετρήθηκε στα **38 μm**, που είναι αρκετά μικρότερο από το πλάτος των 50 μm που είχαμε θέσει ως αρχικό μας στόχο.

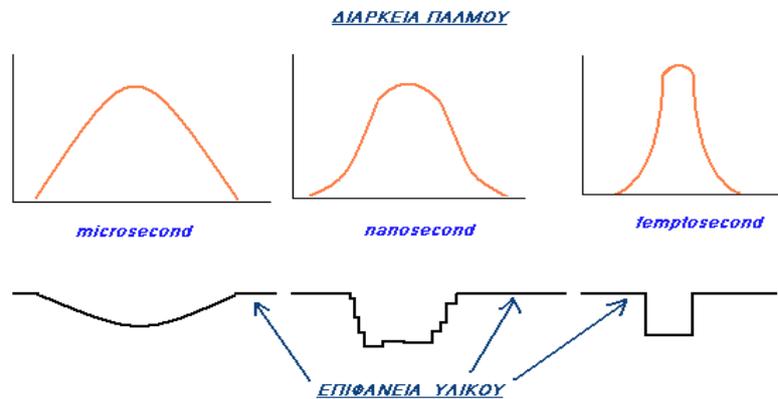


# 7

## ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ

Με στόχο την περαιτέρω μείωση του πλάτους του καναλιού, αλλά και την βελτίωση της ποιότητάς του, μπορούμε να πραγματοποιήσουμε μία σειρά από βελτιώσεις:

1. Η μικρο – επεξεργασία των λεπτών υμενίων να γίνει με χρήση *laser* διάρκειας παλμών της τάξης των *picoseconds* (*ps*) και *femtoseconds* (*fs*). Οι παλμοί μικρότερης διάρκειας από το χρόνο έναρξης του πλάσματος οδηγούν σε απευθείας εξάχνωση και έχουν την ικανότητα να κάνουν τομές ακριβείας, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα (7.1)*.



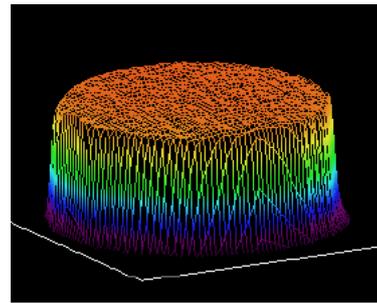
*Εικόνα (7.1): Αλληλεπίδραση της διαφορετικής διάρκειας παλμού *laser* με επιφάνεια στερεών.*

2. Η μικρο – επεξεργασία να γίνει με χρήση ενός *excimer laser* σε μήκος κύματος 248 nm ή 193 nm. Στην περίπτωση αυτή, η δέσμη είναι πιο ομογενής, προσεγγίζοντας το *flat top* προφίλ και επιτυγχάνοντας μικρότερο πλάτος καναλιού. Επιπλέον, μειώνοντας το μήκος κύματος στο οποίο εργαζόμαστε, επιτυγχάνεται καλύτερη απορρόφηση της ενέργειας από το υλικό και άρα πιο αποτελεσματική αποδόμηση αυτού.
3. Η χρήση ενός κατευθυντή της δέσμης *laser* με στόχο να έχουμε μία πιο ομοιόμορφη δέσμη, τοποθετώντας ειδικού τύπου οπτική ίνα, η οποία οδηγεί τη δέσμη από την έξοδο του *laser* στον εστιακό φακό.
4. Χρήση συστήματος φακών *flat top laser beam shaper*, το οποίο φαίνεται στην *Εικόνα (7.2)* και είναι ιδανικό για την συγκεκριμένη εφαρμογή. Στην *Εικόνα (7.3)*

παρουσιάζεται ένα κανάλι κατασκευασμένο από *Gaussian* δέσμη *laser* και ένα κανάλι από *flat top* δέσμη *laser*.



(α)

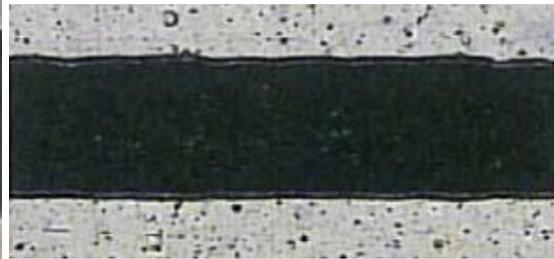


(β)

**Εικόνα (7.2):** (α) *flat top laser beam shaper*, (β) ιδανικό προφίλ *flat top* δέσμης *laser*. [70]



(α)



(β)

**Εικόνα (7.3):** (α) Κανάλι κατασκευασμένο από *Gaussian* δέσμη *laser*, (β) Κανάλι κατασκευασμένο από *flat top* δέσμη *laser*. [71]

5. Η χρήση *objectives* (εικ. (7.4)) για να έχουμε καλύτερη εστίαση της δέσμης του *laser*, πριν αυτή καταλλήξει στον στόχο.



**Εικόνα (7.4):** *High performance ReflX objectives*. [72]

Ακόμα, κατά την διάρκεια των πειραμάτων για να επιτύχουμε πλήρη αποδόμηση της επιφάνειας του λεπτού υμενίου κατά την εγχάραξη με laser, επιλέξαμε η κινητή βάση τοποθέτησης του στόχου να κινείται με πολύ μικρή ταχύτητα.

Όμως, από βιομηχανικής άποψης η λύση αυτή δεν είναι παραγωγική, καθότι απαιτείται αρκετός χρόνος για να επιτευχθεί η εγχάραξη κατά μήκος ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου. Μία λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η εξής:

1. Να χρησιμοποιήσουμε παλμικό Nd:YAG laser (μήκους κύματος 355 nm) συχνότητας 100 Hz αντί για 10 Hz, με μέση ενέργεια παλμού 10 mJ/pulse.
2. Να χρησιμοποιήσουμε δέκα (10) *beam splitters*, ώστε να έχουμε 10 δέσμες ενέργειας 1mJ/pulse που είναι και η ενέργεια που απαιτείται για να έχουμε πλήρη αποδόμηση του λεπτού υμενίου.

Με αυτόν τον τρόπο αντισταθμίζουμε το πρόβλημα της ταχύτητας γιατί, χρησιμοποιώντας laser συχνότητας 100 Hz μπορούμε να ανεβάσουμε την ταχύτητα κίνησης της βάσης τοποθέτησης του στόχου έως και δέκα (10) φορές. Ακόμα, χρησιμοποιώντας τους beam splitters μπορούμε να παράγουμε συγχρόνως περισσότερα του ενός κανάλια.



# 8

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]: <http://www.koubarakis.gr/el/articles/197>
- [2]: <http://www.tmth.gr/sciencelated/59-applications/560-photovoltaika>
- [3]: [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar\\_Spectrum.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png)
- [4]: <http://www.arvisolar.gr/Contents.aspx?CatId=14&lang=gr>
- [5]: <http://el.wikipedia.org/wiki/Φωτοβολταϊκά>
- [6]: Δημήτριος Μανωλάκος, Σημειώσεις Μαθήματος « Εφαρμογές προηγμένων υλικών- Ημιαγωγού»
- [7]: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Semiconductors.png>
- [8]: <http://pvcdrm.pveducation.org/MANUFACT/SINGLE.HTM>
- [9]: GiorgioRizzoni, « Ηλεκτρονική» , Δεύτερος Τόμος, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα 2005.
- [10]: Παναγιώτη Α. Βαρώτσου, Κίσαρος Δ. Αλεξοπούλου, « Φυσική Στερεάς Κατάστασης », Εκδόσεις Σαββάλας, 1995.
- [11]: <http://www.evoenergy.co.uk/domestic/resources/photovoltaic-cells/>
- [12]: Ι. Δεληγιάννη, «Βασικά Ηλεκτρονικά», Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών.
- [13]: S.O. Kasap, «Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων», Δεύτερη Έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2004.
- [14]: <http://greenenergia.gr/>
- [15]: Μπινώλη Μαρία, «Προσομοίωση Λειτουργίας Φωτοβολταϊκού Πλαισίου και Έλεγχος Απόδοσής Του», Ξάνθη, Οκτώβριος 2010.
- [16]: <http://iqsolarpower.com/>
- [17]: Τσούτσουβα Μαρία, «Ανάπτυξη και Ιδιότητες σε Ηλεκτρονικές Διατάξεις», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2010.
- [18]: L. El Chaar, L.A. Lamont, N.El Zein, «Review of photovoltaic technologies», Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, p. 2165-2175.
- [19]: T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S Ullal, H.M. Upadhyaya, «Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects», Solar Energy, August 2011, p. 1580-1608.
- [20]: [http://www.selasenergy.gr/fv\\_systems.php](http://www.selasenergy.gr/fv_systems.php)
- [21]: <http://www.chinasolarpowersystems.com/solar-cell.html>
- [22]: [http://en.wikipedia.org/wiki/File:PVeff\(rev100414\).png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:PVeff(rev100414).png)
- [23]: K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, «Thin-Film Solar Cells: An Overview», Progress In Photovoltaics: Research And Applications, 2004, p. 12:69-92.
- [24]: Y. Hamakawa, «Thin –Film Solar Cells: next generation photovoltaics and its applications», Berlin, Springer 2004.

- [25]: <http://www.nrel.gov/pv/thinfilm.html>
- [26]: J. Poortmans, V. Arkhipov, «Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications», England, December 2006.
- [27]: V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoc, «Semiconductors solar cells: Recent progress in terrestrial applications», Superlattices and Microstructures, 2011, p. 337-364.
- [28]: Γκιώνης Δημήτριος, «ΜΕΛΕΤΗ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΟΥ ΘΕΡΜΟΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΛΕΠΤΟΥ ΥΜΕΝΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΟΙΚΙΑΚΟ ΤΟΜΕΑ», Χανιά, Ιανουάριος 2010.
- [29]: <http://www.greentechmedia.com/green-light/post/why-have-investors-flocked-to-cigs-solar-1101/>
- [30]: Λαγόπουλος Ισίδωρος, «Πειραματική Μελέτη Φωτοβολταϊκών Στοιχείων Λεπτών Υμενίων», Αθήνα, Ιούλιος 2011.
- [31]: [www.evoenergy.co.uk/solar-panels/pv-comparison/](http://www.evoenergy.co.uk/solar-panels/pv-comparison/)
- [32]: Κοράλλη Παναγιώτα, «Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου (Mo) με laser για εφαρμογή στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία», Αθήνα, 2010.
- [33]: <http://www.project-alpine.eu/>
- [34]: from site: <http://nn.physics.auth.gr> (results from google search: thin films)
- [35]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Thin\\_film\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film_deposition)
- [36]: Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Μ. Κομπίτσας, «ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ LASER ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ», ΕΜΠ, Σεπτέμβριος 2005.
- [37]: Κ.Α. Χαριτίδης, «Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008.
- [38]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Physical\\_vapor\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Physical_vapor_deposition)
- [39]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Sputter\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition)
- [40]: Σταματάκη Μαρία, «ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ NiO ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΙΟΘΕΣΗΣ ΜΕ LASER (PLD) ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ», ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2006.
- [41]: Φασάκη Ιωάννα, «ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ NiO ΚΑΙ TiO<sub>2</sub> ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ZnO ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ», ΑΘΗΝΑ, 2009.
- [42]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_vapor\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition)
- [43]: Κενακάκης Γιώργος, «Ανάπτυξη Νανοδομών και Λεπτών Υμενίων ZnO και TiO<sub>2</sub> με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης», Διδακτορική Διατριβή, Ηράκλειο, Ιανουάριος 2011.
- [44]: Παπαδόπουλος Νικόλαος, «ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΛΑΚΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑ», Διαδακτορική Διατριβή, Αθήνα, Νοέμβριος 2009.
- [45]: Uday P. Singh, Surya P. Patra, «Progress in Polycrystalline Thin Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells», Hindawi Publishing Corporation, 2010, 19 pages.
- [46]: Neelkanth G. Dhere, «Scale-up issues of CIGS thin film PV modules», Solar Energy Materials & Solar Cells, Florida, 2011, p.277-280.

- [47]: Angus Rockett, «Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Crystal Growth, Structure, and Properties», Department of Materials Science, University of Illinois, USA.
- [48]: S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara, «CIGS absorbers and processes», August 2010, p. 453-466.
- [49]: S. Fiat, P. Koralli, I. Polat, E. Bacaksiz, D. Manolakos, G. Cankaya, M. Kompitsas, «Optical Properties of CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2-y</sub>Te<sub>y</sub> Deposited with e-beam Evaporation at Different Annealing Temperatures», 28<sup>th</sup> International Physics Conference, September 2011.
- [50]: Π. Κοράλλη, S. Fiat, M. Κομπίτσας, I. Polat, E. Bacaksiz, Δ. Μανωλάκος, «ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ & ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ», 16<sup>ο</sup> ΕΘΝΙΚΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΉΝΕΡΓΕΙΑ & ΑΝΑΠΤΥΞΗ 2011”.
- [51]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_beam\\_physical\\_vapor\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_beam_physical_vapor_deposition)
- [52]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Copper\\_indium\\_gallium\\_selenide\\_solar\\_cells](http://en.wikipedia.org/wiki/Copper_indium_gallium_selenide_solar_cells)
- [53]: M.D. Gerngrob, J. Revere, «CIS/CIGS Solar Cells», Mawi Seminar WS, 2008.
- [54]: ASM Handbook, Material Characterization, Volume 10, ΕκδόσειςASM International, 1998.
- [55]: Brundle R.C., Evans A.Ch., Wilson S., Materials Characterization, Εκδόσεις Butterworth-Heinemann και Manning Publications, 1992.
- [56]: Αυλωνίτου Λυδία, «Μελέτη με φυσικοχημικές τεχνικές-XRD, μ-XRF, SEM-EDS- της κεραμικής του Νεολιθικού οικισμού στον Μακρόγυαλο Πιερίας», Θεσσαλονίκη 2010.
- [57]: <http://www.emt.jku.at/research/research.html>
- [58]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_force\\_microscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy)
- [59]: Shimadzu, «Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors-Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra», Spectrophotometric Analysis, No.A428.
- [60]: Γιαννουδάκος Άγγελος, “Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του χρωμίου και του νικελίου σε χάλυβες με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας πλάσματος που επάγεται από laser”, EMP 1999.
- [61]: S.S. Hamed, “Spectroscopy Determination of Excitation Temperature and Electron Density in Premixed Laminar Flame”, Ain Shams University, Cairo Egypt.
- [62]: R.S. Adrain, J Watson, “Laser microspectral analysis: a review of principles and applications”, March 1984.
- [63]: M. Kompitsas, F Roubani-Klatzopoulou, I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Gianoudakos, “LASER INDUCED PLASMA SPECTROSCOPY (LIPS) AS AN EFFICIENT METHOD FOR ELEMENTAL ANALYSIS OF ENVIROMENTAL SAMPLES”, June 16-17, 2000.
- [64]: S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara, “CIGS absorbers and processes”, 4 August 2010, p.18:453-466
- [65]: [http://www.jpسالaser.com/apps\\_thinfilmsolar.html](http://www.jpسالaser.com/apps_thinfilmsolar.html)

[66]: <http://www.laser-applications.eu/page11.php?view=thumbnailList&category=5>

[67]: P. Gecys, G. Raclukaltis, M. Ehrhardt, K. Zimmer, M. Gedvilas, “ps-laser scribing of CIGS films at different wavelengths”, 2010, p.101:373-378

[68]: High Q Laser, “structuring of CIS/CIGS thin-film solar cells with picosecond laser ablation”, Austria

[69]: [http://www.pishaper.com/shaping\\_system.php](http://www.pishaper.com/shaping_system.php)

[70]: “*Current technology of beam profile measurement*”, Carlos B. Roundy.

[71]: “Innovate laser materials processing for Photovoltaics”, Oliver Homburg, Paul Harten, Wiley – VCH GmbH & KGaA, Weinheim, 2009.

[72]: <http://www.edmundoptics.eu>