



## **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων:**

**Εγκατάσταση και Έλεγχος της Λειτουργίας Θερμαντικού Στοιχείου σε  
Σύστημα Εξάχνωσης με Ηλεκτρονιοβολή (ΕΒΕ)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΚΩΝ. ΠΑΣΧΟΣ**

**Επιβλέπουσα:**

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

**ΕΜΠ 2012**

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί προϊόν κοπιαστικής και επίμονης δουλειάς. Για την ολοκλήρωσή της απαιτήθηκε χρόνος και μεγάλη προσπάθεια. Η επιτυχής έκβασή της θα ήταν ακατόρθωτη εάν στη διάρκεια αυτής της προσπάθειας δεν είχα την αμέριστη υποστήριξη και κατανόηση της επιβλέπουσας καθηγήτριάς μου **Επικ. Καθηγ. Δρ. κ. Δ. Παπαδημητρίου**, η οποία μου συμπαραστάθηκε σε όλα τα επίπεδα πέραν του δέοντος. Την ευχαριστώ θερμά, όχι μόνο για την άρτια επιστημονική της συνδρομή και βοήθεια, αλλά πολύ περισσότερο για το γεγονός ότι υπήρξε πάνω απ' όλα δασκάλα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθειά τους στον **Διπλ. Φυσικό και Χημικό Μηχανικό, MSc ΕΜΠ, Γιώργο Ρούπακα** και στην **Δρ. Κωνσταντίνα Ανέστου** που απλόχερα μου πρόσφεραν τις γνώσεις, τις συμβουλές τους και τον πολύτιμο χρόνο τους όποτε τους χρειάστηκα.

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η προετοιμασία πειραματικής διάταξης Εξάχνωσης με Δέσμη Ηλεκτρονίων (EBE =Electron-Beam Evaporator), ώστε να αξιοποιηθεί στην ανάπτυξη και μελέτη λεπτών υμενίων για χρήση στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία χαλκοκυριτικών ετεροκυψελών. ***Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη και προσαρμογή θερμαντικού στοιχείου στο δειγματοφορέα της διάταξης ώστε να υποστηριχθεί η διαδικασία της επίστρωσης.***

Η εργασία χωρίζεται σε 2 μεγάλες ενότητες:

Η Α' ενότητα (κεφάλαια: 1ο ως 3ο ) αναφέρεται στους χαλκοκυρίτες, στη δομή και στα φυσικά τους χαρακτηριστικά. Εν συνεχεία, στο κεφ.2 παρουσιάζεται η «Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων», όπου γίνεται μία προσπάθεια συσχετισμού της «τεχνολογικής εφαρμογής» με την «δυναμική και κινητική της διαδικασίας εναπόθεσης λεπτών υμενίων» μέσω θερμοδυναμικής θεώρησης. Η συγκεκριμένη ενότητα περιλαμβάνει θεωρητικά τη φυσική που «κρύβεται» πίσω από τις τεχνικές εναπόθεσης. Η Α' ενότητα κλείνει με το κεφ.3, όπου περιγράφονται αναλυτικά «συμβατικές» μέθοδοι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων με Τεχνικές Εναπόθεσης «υπό κενό» (vacuum techniques) που εφαρμόζονται και σε βιομηχανικές γραμμές παραγωγής.

Στη Β' ενότητα, περιγράφεται η πειραματική διάταξη, συγκεκριμένα, τα χαρακτηριστικά της και ο τρόπος λειτουργίας της. Περιγράφονται επιπλέον οι εργασίες συντήρησης και επισκευής που πραγματοποιήθηκαν.

Σημαντικό τμήμα της εργασίας αποτελεί η μελέτη και συναρμολόγηση συστήματος θερμαντικού στοιχείου - ελεγκτή θερμοκρασίας (heater - temperature controller), τα οποία περιγράφονται στο κεφ.5. Παρουσιάζονται τα διαγράμματα χαρακτηριστικών καμπυλών θερμοκρασίας, όπως προκύπτουν από την επεξεργασία των μετρήσεων. Με βάση τα διαγράμματα αυτά εξάγονται συμπεράσματα ως προς την (σταθερή) λειτουργία του θερμαντικού στοιχείου, που αποτελεί και τον κύριο στόχο της εργασίας αυτής. Στο κεφ. 6, ακολουθούν τα συνολικά συμπεράσματα και οι προτάσεις για τη συνέχεια. Στο παράρτημα, παρουσιάζονται για λόγους

πληρότητας, μέθοδοι χαρακτηρισμού που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των λεπτών υμενίων με βάση τις υπάρχουσες υποδομές του ΕΜΠ, ενώ παραβάλλονται οι πίνακες των μετρήσεων καθώς και σχέδια και στοιχεία για την πειραματική διάταξη.

## **Abstract**

The scope of the present thesis is focused on the preparation of an Electron-Beam Evaporator (EBE) experimental setup, for photovoltaic thin-film chalcopyrite hetero-cells growth and study. The sampler's thermal element evaluation and calibration forms the key objective of the thesis, an essential development step for supporting the evaporation procedure.

The thesis consists of two parts:

The first part refers to chalcopyrites and describes their structure and natural characteristics. Consequently, Chapter 2 presents several aspects of the “Thin-film Technology”, where an “application in technology” and “evaporation procedure dynamics and kinetics” thermodynamic correlation is being attempted. This specific Chapter includes the “hidden” physics behind evaporation techniques. In Chapter 3 closes the first part and extensively presents the “conventional” Evaporation Thin-Film Vacuum Techniques which are being applied in industrial production lines.

The experimental setup is described in the second part, which is focused on its operation and specifications with the maintenance and repair work that additionally took place.

The study and assembly of the heater – temperature controller occupies an important part of the thesis; they are presented in Chapter 5 along with diagrams and the characteristic temperature curves, as they occur by the measurement data processing. Based on them, several conclusions about the controller stability are being deducted, indicating the key objective of the present thesis. Chapter 6 consists of the thesis conclusion and suggestions about future aspects of the research. In the appendix, a presentation of the characterization methods capable for thin-film study and compatible with the existing NTUA infrastructure is being included for complement, along with the measurement data tables and the experimental setup blueprints.

## Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	2
Περίληψη .....	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ (THIN FILM SOLAR CELLS) .....	9
1. ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΕΣ .....	11
1.1. Κρυσταλλική δομή και ταλαντώσεις πλέγματος χαλκοπυριτών .....	11
1.2. Ηλεκτρονιακές ιδιότητες χαλκοπυριτών .....	13
1.3. Ηλιακές κυψέλες χαλκοπυριτών .....	14
1.4. Ετεροδομές Χαλκοπυριτών/Ετεροεπιταξία .....	17
2. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΞΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ .....	20
2.1. Διαδικασίες ανάπτυξης λεπτών υμενίων .....	20
2.2. Δυναμική και κινητική της εναπόθεσης λεπτών υμενίων .....	21
2.3. Τρόποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων .....	25
2.3.1. Ανάπτυξη Volmer-Weber .....	25
2.3.2. Ανάπτυξη Frank van der Merve .....	25
2.3.3. Ανάπτυξη Stranski-Krastanov .....	26
2.3.4. Κατακόρυφη προσρόφηση .....	26
3. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ .....	30
3.1. Τεχνικές Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών .....	30
3.2. Εναπόθεση με εξάχνωση .....	34
3.3. Εναπόθεση με ηλεκτρονιοβολή .....	36
4. Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΒΟΛΗ (EBE = Electron Beam Evaporator): Περιγραφή βασικών μηχανισμών και Συστημάτων .....	38
4.1. Περιγραφή διάταξης υψηλού κενού .....	38
4.2. Περιγραφή «βήμα προς βήμα» δημιουργίας κενού .....	42
4.3. Ο Θάλαμος Κενού .....	43

4.4. Αισθητήρες .....	45
4.4.1. Πιεζοκρύσταλλος Ελέγχου Πάχους Υμενίων.....	45
4.4.2. Θερμαντικό Στοιχείο Ελέγχου Θερμοκρασίας Υποστρώματος .....	47
5. ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΘΕΡΜΑΝΤΙΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ .....	48
5.1. Εργασίες προετοιμασίας διάταξης υψηλού κενού .....	48
5.2. Εργασίες προετοιμασίας διάταξης Θερμαντικού Στοιχείου και μετρήσεις συναρτήσεως της Θερμοκρασίας.....	50
5.2.1. Αποτελέσματα: Χαρακτηριστικές Καμπύλες Θερμοκρασίας .....	54
6. ΣΥΛΛΟΓΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ & ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	59
6.1. Απόκλιση Θερμοκρασίας Συστήματος από SP .....	59
6.2. Απόκλιση (Θερμοκρασίας x Χρόνο) Συστήματος .....	61
6.3. Χρόνος Απόκρισης Συστήματος.....	63
6.4. Καμπύλη Κατανάλωσης Ισχύος .....	65
7. ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	67
7.1. Η πειραματική διάταξη.....	67
7.2. Το σύστημα Θερμαντικό Στοιχείο – Ελεγκτής Θερμοκρασίας .....	68
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	70
8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1ο : ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ .....	70
8.1. Δομικός Χαρακτηρισμός .....	70
8.1.1. Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD) .....	70
8.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	71
8.2. Οπτικός Χαρακτηρισμός .....	72
8.2.1. Ελλειψομετρία .....	72
8.2.2. Είδη ελλειψομέτρων.....	73
8.2.3. Δεδομένα και επεξεργασία ελλειψομετρικών μετρήσεων .....	74
8.2.4. Φασματοσκοπία διαμόρφωσης.....	75

8.2.5. Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας.....	76
8.3. Διάδοση και Ανάκλαση Η/Μ ακτινοβολίας σε Διαχωριστικές επιφάνειες και Φαινόμενα συμβολής σε λεπτά υμένια .....	78
9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 <sup>ο</sup> :ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	81
10.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3ο : ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ.....	94
Αναφορές-Βιβλιογραφία.....	98



## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ (THIN FILM SOLAR CELLS)**

Η χρήση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική αποτελεί μία από τις πιο αποδοτικές εναλλακτικές μορφές ενέργειας. Σ' αυτήν τη διαπίστωση καταλήγει κανείς αν απαριθμήσει τα πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών στοιχείων, εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι [1]:

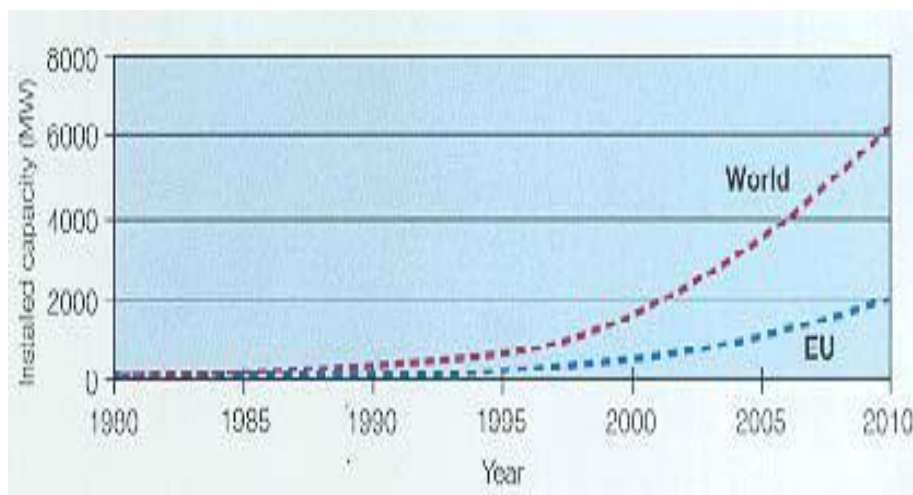
- Μηδενική ρύπανση της ατμόσφαιρας
- Μηδενικό κόστος συντήρησης και λειτουργίας
- Μεγάλη διάρκεια ζωής των ηλιακών στοιχείων
- Αθόρυβη λειτουργία
- Χαμηλό μεταφορικό κόστος
- Δυνατότητα ενσωμάτωσής τους σε κτίρια
- Δυνατότητα επέκτασης του συστήματος

Από την ανακάλυψη των p-n επαφών πυριτίου το 1954 μέχρι σήμερα, 59 περίπου χρόνια αργότερα, η επιστήμη και τεχνολογία των φωτοβολταϊκών στοιχείων (PV devices - solar cells) και συστημάτων έχει σημειώσει τεράστια ανάπτυξη. Σήμερα, οι μονοκρυσταλλικές κυψέλες πυριτίου έχουν φτάσει σε (εργαστηριακή) απόδοση 24.7%, ενώ η μέγιστη προβλεπόμενη θεωρητική τιμή είναι 30%. Η μαζική παραγωγή φωτοβολταϊκών (ΦΒ) κατά το 2002, σε παγκόσμιο επίπεδο, ήταν πάνω από 500MWp, εκ των οποίων 40% μονοκρυσταλλικού πυριτίου, 51% πολυκρυσταλλικού πυριτίου και περίπου 8% λεπτών υμενίων αμόρφου πυριτίου.

Το βασικό μειονέκτημα των φωτοβολταϊκών πυριτίου, που υποδεικνύει συγχρόνως την ανάγκη ανακάλυψης νέων τεχνολογιών, είναι ότι, λόγω των χαμηλών συντελεστών απόδοσης του υλικού, απαιτούν σχετικά μεγάλες επιφάνειες που έχει ως

αποτέλεσμα το υψηλό κόστος παραγωγής εμπορικών συστημάτων [1]-[3]. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητη η βελτίωση της αποδοτικότητας των ΦΒ συστημάτων με ταυτόχρονη μείωση του κόστους των διαδικασιών παραγωγής και του κόστους των πρόδρομων υλικών.

Η επίτευξη των δύο αυτών στόχων προβλέπεται να πραγματοποιηθεί με νέα τεχνολογικά υλικά και με διαδικασίες που θα αντικαταστήσουν τη συμβατική τεχνολογία του πυριτίου. Σημαντική μείωση του κόστους μπορεί να επιτευχθεί με την ανάπτυξη της τεχνολογίας ηλιακών κυψελών λεπτών υμενίων (TFSCs = Thin Film Solar Cells), η οποία οδηγεί στη δραστική μείωση της κατανάλωσης πρώτων υλών. Αυτή η τεχνολογία σε συνδυασμό με τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων κατάλληλων απορροφητών, όπως είναι οι χαλκοπυρίτες, μπορεί να αποτελέσει το μέλλον των φωτοβολταϊκών.

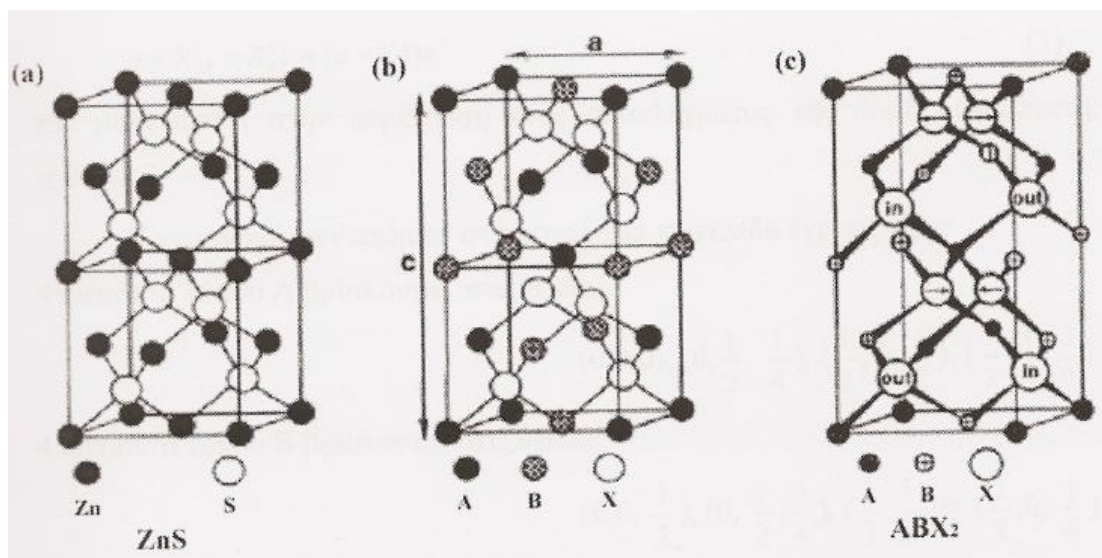


**Διάγραμμα 1:** Η διεξόδου της Φ/Β τεχνολογίας στην ΕΕ και παγκοσμίως.

## 1. ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΕΣ

### 1.1. Κρυσταλλική δομή και ταλαντώσεις πλέγματος χαλκοπυριτών

Οι τριμερείς ημιαγώγιμες ενώσεις της κατηγορίας  $A^I B^III X_2^{VI}$  με  $A = Cu, Ag$ ,  $B = Al, Ga, In, Tl$ ,  $X_2 = S, Se, Te$  κρυσταλλώνουν σε δομή χαλκοπυρίτη (**σχήμα 1.1c**) με ομάδα συμμετρίας  $D^{12}_{2d}$  (8 άτομα ανά θεμελιώδη μοναδιαία κυψέλη) η οποία αποτελεί υπερπλέγμα της δομής του θειούχου ψευδαργύρου  $T^2_d$  (2 άτομα ανά θεμελιώδη μοναδιαία κυψέλη, (**σχήμα 1.1b**). Στην χαλκοπυριτική δομή  $ABX_2$ , κάθε ανιόν  $X$  έχει δύο γειτονικά κατιόντα τύπου  $A$  και δύο τύπου  $B$ , ενώ κάθε κατιόν γειτονεύει με τέσσερα ανιόντα. Η τετραεδρική δομή δείχνει ότι ο δεσμός είναι κατά κύριο λόγο υβριδικός  $sp^3$ , παρόλο που υπάρχει και ο ιοντικός χαρακτήρας λόγω των διαφορετικών ατόμων που παίρνουν μέρος στο δεσμό [1]-[2].



**Σχήμα 1.1:** Αναπαράσταση της μετάβασης από την κρυσταλλική δομή του ZnS (a) στη δομή που προκύπτει με αντικατάσταση του Zn από τα άτομα A και B (b) και τελικά στην χαλκοπυριτική δομή  $ABX_2$  (c).

Σε σχέση με τη δομή του θειούχου ψευδαργύρου, οι χαλκοκυρίτες παρουσιάζουν τρεις σημαντικές δομικές διαφορές:

1. εμφανίζουν δύο υποπλέγματα κατιόντων, αντί για ένα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δύο βασικοί χημικοί δεσμοί μεταξύ γειτονικών ατόμων, οι A-X και B-X, με διαφορετικό μήκος δεσμού  $R_{AX} \neq R_{BX}$ ,
2. η μοναδιαία κυψέλη είναι τετραγωνικά παραμορφωμένη, γεγονός που περιγράφεται από την παράμετρο  $\eta \equiv c/2a \neq 1$ , και
3. τα ανιόντα είναι μετατοπισμένα σε σχέση προς την ιδανική τετραεδρική δομή κατά ένα παράγοντα  $u$  (σχήμα 1.1c) έτσι ώστε

$$R_{AX} = a \left[ \frac{u^2 + (1 + \eta^2)}{16} \right]^{1/2} \quad (\text{Τύπος 1.1.1})$$

και

$$R_{BX} = a \left[ \frac{(u - 1/2)^2 + (1 + \eta^2)}{16} \right]^{1/2} \quad (\text{Τύπος 1.1.2})$$

με  $a$  την πλεγματική σταθερά του κυβικού πλέγματος.

Κατά συνέπεια, η διαφορά στα μήκη των δεσμών είναι

$$a = R_{BX}^2 - R_{AX}^2 = (u - 1/4)a^2 \quad (\text{Τύπος 1.1.3})$$

και μηδενίζεται στην περίπτωση ενός υποπλέγματος της δομής σφαλερίτη, όπου  $u \equiv 1/4$ .

## 1.2. Ηλεκτρονικές ιδιότητες χαλκοκυριτών

Οι τετραμερείς χαλκοκυρίτες  $A^I B^{III} X_2^{VI}$  παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία ηλεκτρονικών ιδιοτήτων. Όπως προαναφέρθηκε, η κρυσταλλική τους δομή είναι ανάλογη του σφαλερίτη, αλλά η μοναδιαία κυψέλη είναι τετραγωνικά παραμορφωμένη, κατά μία παράμετρο  $\eta$ , και τα ανιόντα είναι μετατοπισμένα σε σχέση προς την ιδανική τετραεδρική δομή κατά ένα παράγοντα  $u$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διαφορά του μήκους των δεσμών μεταξύ του ανιόντος (π.χ. S,Se) και των κατιόντων (π.χ. Cu,In,Ga).

Παρά την ομοιότητα των τριμερών χαλκοκυριτών προς τους διμερείς ημιαγωγούς II-IV, τα ενεργειακά χάσματα των χαλκοκυριτών είναι κατά 50% μικρότερα από εκείνα των διμερών ημιαγωγών με δομή σφαλερίτη. Αυτή ακριβώς η μείωση του ενεργειακού χάσματος χαλκοκυριτών, όπως π.χ. του  $CuInSe_2$ , είναι που τους καθιστά από τους πιο σημαντικούς απορροφητές του ηλιακού φάσματος. Το παράδοξο αυτό της μετατόπισης του ενεργειακού χάσματος προς το ερυθρό χαρακτηρίζεται ως *ανωμαλία του ενεργειακού χάσματος (band-gap anomaly)* και είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνο για την ανάδειξη των χαλκοκυριτών σε νέα, πολλά υποσχόμενα υλικά στον τομέα των ηλιακών κυψελών.

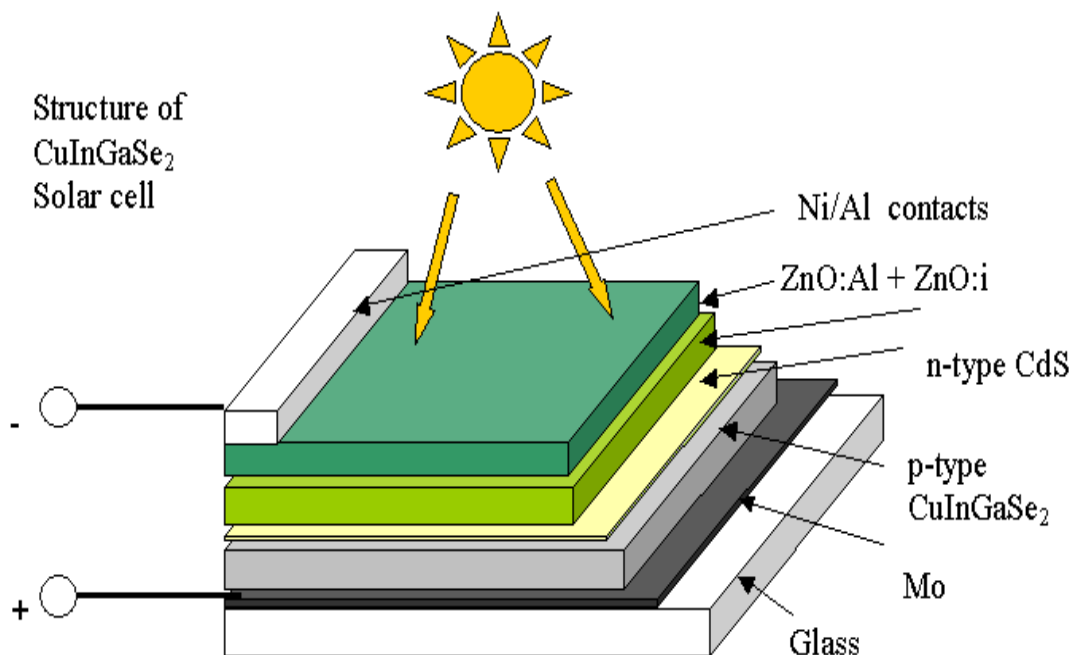
Αυτή η συμπεριφορά της μείωσης του ενεργειακού χάσματος αποδίδεται σε δύο ανεξάρτητους παράγοντες: Ο πρώτος είναι δομικής φύσης, και οφείλεται στη μετατόπιση  $u$  της θέσης του ανιόντος, η οποία δημιουργείται λόγω της διαφοράς στα μήκη των δεσμών και ο δεύτερος είναι ηλεκτρονικής φύσης και οφείλεται στην αλληλεπίδραση των  $p$  τροχιακών του ανιόντος με τα  $d$  τροχιακά του ατόμου του Cu [2]-[3].

### 1.3. Ηλιακές κυψέλες χαλκοπυριτών

Οι ηλιακές κυψέλες χαλκοπυριτών συνδυάζουν με μοναδικό τρόπο πλεονεκτήματα της τεχνολογίας λεπτών υμενίων με την αποδοτικότητα και σταθερότητα των συμβατικών ηλιακών κυψελών πυριτίου. Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται σήμερα βασίζονται στο κρυσταλλικό πυρίτιο, κυρίως επειδή το πυρίτιο έχει μελετηθεί συστηματικά και σε βάθος όλα τα προηγούμενα χρόνια με βάση την ανάπτυξη κατεργασιών στην περιοχή της μικροηλεκτρονικής. Ως ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος, όμως, το πυρίτιο είναι λιγότερο κατάλληλο για εφαρμογές στην τεχνολογία φωτοβολταϊκών απ' ό,τι οι ημιαγωγοί άμεσου ενεργειακού χάσματος. Επιπλέον το πυρίτιο έχει σχετικά μικρό συντελεστή απορρόφησης με αποτέλεσμα να απαιτούνται πάχη μερικών εκατοντάδων μικρομέτρων για την πλήρη απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας. Για την κατασκευή ηλιακών κυψελών βασισμένων στο πυρίτιο χρειάζεται να καταναλωθεί μεγάλη ποσότητα υλικού υψηλής καθαρότητας, γεγονός που απαιτεί περίπλοκες και δαπανηρές διαδικασίες παρασκευής. Αντίθετα, με τη χρήση ημιαγωγών άμεσου ενεργειακού χάσματος μπορούν να κατασκευαστούν ηλιακές κυψέλες που φτάνουν στην ίδια με το πυρίτιο απόδοση με πάχος μόνο 2 με 3μm. Γι αυτούς τους λόγους, θεωρείται, ότι οι χαλκοπυριτικές κυψέλες μπορούν να αποτελέσουν μία από τις πρώτες επιλογές στην παγκόσμια αγορά φωτοβολταϊκών. Επίσης, μπορούν να εναποτεθούν πάνω σε γυαλί με αρκετά απλές διαδικασίες παρασκευής και συγχρόνως δεν απαιτούν προδιαγραφές υψηλής καθαρότητας. Επιπλέον, μπορούν να κατασκευαστούν πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα.

Οι πιο σημαντικές ενώσεις χαλκοπυριτών για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά είναι  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  και  $\text{CuGaSe}_2$  με ενεργειακά χάσματα 1.5, 1.0 και 1.7eV. Σε συνδυασμό και με άλλα υλικά προσφέρουν υψηλή οπτική απορρόφηση και δυνατότητες επιλογής ως προς σταθερές πλέγματος και ενεργειακών χασμάτων. Ηλιακές κυψέλες βασισμένες σε χαλκοπυρίτες ερευνώνται είδη από το 1974. Οι πρώτες κυψέλες χαλκοπυριτών είχαν ως απορροφητή  $\text{CuInSe}_2$ . Σήμερα, η απόδοση διατάξεων λεπτών υμενίων χαλκοπυριτών έχει φτάσει, σε εργαστηριακό επίπεδο, στο

20% και είναι συγκρίσιμη με την απόδοση ηλιακών κυψελών συμπαγούς πολυκρυσταλλικού πυριτίου.



Σχήμα 1.2. Δομή χαλκοπυριτικής κυψέλης CIGS σε υπόστρωμα γυαλιού

Τα χαρακτηριστικά εκείνα που καθιστούν τις φωτοβολταϊκές κυψέλες βασισμένες σε λεπτά υμένια χαλκοπυριτών ελκυστικές μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

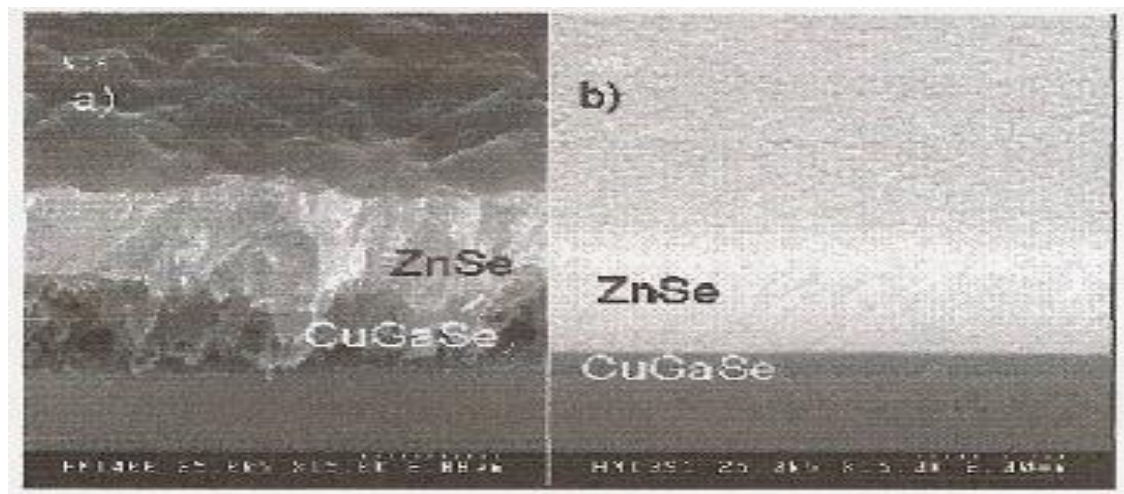
- υψηλή απόδοση
- σταθερότητα
- χαμηλό κόστος
- αποτελεσματική χρήση πρώτων υλών
- ικανοποιητικό ισοζύγιο ενεργειακής απόδοσης – κόστους
- προσαρμοστικότητα σε ποικίλες εφαρμογές
- ανεπτυγμένη τεχνογνωσία στο συγκεκριμένο τομέα

ενώ η ανάπτυξη της τεχνολογίας υψηλής απόδοσης φωτοβολταϊκών βασισμένων σε χαλκοπυρίτες εξαρτάται από:

- τον έλεγχο των συνθηκών παρασκευής,

- την βελτιστοποίηση των δομικών και οπτικών ιδιοτήτων,
- την βελτίωση των Ωμικών επαφών,
- την κατανόηση των μηχανισμών απορρόφησης και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική,
- την κατάλληλη συναρμολόγηση φωτοβολταϊκών στοιχείων σε φωτοβολταϊκά πλαίσια [5].

Ενδεικτικά στο παρακάτω *σχήμα 1.3* παρουσιάζεται εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε διατομή από επίστρωση ZnSe σε στρώση CuGaSe<sub>2</sub> πριν και μετά από προσπάθεια βελτιστοποίησης των συνθηκών εναπόθεσης. Συνεπώς, ο έλεγχος των συνθηκών εναπόθεσης και η βελτιστοποίηση των δομικών και οπτικών ιδιοτήτων μπορούν να έχουν σημαντικά αποτελέσματα στην ποιότητα των συστατικών τμημάτων ηλιακών κυψελών χαλκοπυριτών, όπως διακρίνεται στο σχήμα.



**Σχήμα 1.3.** SEM σε διατομή διάταξης ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub> (α) πριν και (β) μετά από βελτίωση των συνθηκών ανάπτυξης



#### 1.4. Ετεροδομές Χαλκοκυριτών/Ετεροεπιταξία

Οι ηλιακές κυψέλες χαλκοκυριτών κάνουν κυρίως χρήση της αρχής των ετεροκυψελών σύμφωνα με την οποία, ο ημιαγωγός τύπου-n έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από τον ημιαγωγό τύπου-p. Ο ημιαγωγός τύπου-n είναι διαφανής ώστε να διευκολύνεται η διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας. Σε κυψέλες χαλκοκυριτών χρησιμοποιείται ως ημιαγωγός τύπου-n (window layer) το ZnO ( $E_g=3.2\text{eV}$ ). Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και η γένεση ζευγών ηλεκτρονίων-οπών λαμβάνει χώρα στον ημιαγωγό τύπου-p, δηλαδή τον χαλκοκυρίτη, που λειτουργεί ως απορροφητής (absorber). Οι υψηλοί συντελεστές απορρόφησης των χαλκοκυριτών επιτρέπουν την χρήση λεπτών στρώσεων ακόμα και σε περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης προσμίξεων και ενδογενών ατελειών. Από την άλλη πλευρά, κατά την ανάπτυξη της ετεροδομής δημιουργούνται επιφάνειες με υψηλό ποσοστό ατελειών και επομένως υψηλή πιθανότητα επανασύνδεσης των φορέων στη διεπιφάνεια.

*Επειδή η ετεροεπαφή ZnO/χαλκοκυρίτη προϋποθέτει μετάβαση από ημιαγωγό με μεγάλο εύρος ενεργειακού χάσματος (wide band gap semiconductor) σε ημιαγωγό με μικρό εύρος ενεργειακού χάσματος (narrow band gap semiconductor), χρησιμοποιείται μία λεπτή στρώση (10-80nm) κυβικού ημιαγωγού με δομή θειούχου ψευδαργύρου μεταξύ του ZnO και του χαλκοκυρίτη. Συνήθως η στρώση αυτή είναι CdS ( $E_g=2.4\text{eV}$ ). Διερευνάται όμως η αντικατάστασή του από το ZnSe, διότι παρουσιάζει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα:*

1. Ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe) είναι υλικό λιγότερο τοξικό και περισσότερο φιλικό διακείμενο προς το περιβάλλον απ' ό,τι το θειούχο κάδμιο (CdS),
2. Το ZnSe είναι για εκτεταμένη περιοχή του ηλιακού φάσματος περισσότερο διαφανής απ' ό,τι το CdS και, ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη υψηλότερων συντελεστών απόδοσης κατά την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική από την υποκείμενη στρώση του χαλκοκυρίτη.

Επίσης, σε σχέση με το CdS, στο ZnSe, η διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών στην περιοχή της διεπιφάνειας είναι τέτοια ώστε να μειώνεται η πιθανότητα επανασύνδεσης.

Μία ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος σε μία ετεροεπαφή είναι ο τρόπος προσαρμογής (band-offsets) των ζωνών σθένους  $\Delta E_v$  και των ζωνών αγωγιμότητας  $\Delta E_c$  μεταξύ των εκατέρωθεν της επαφής στρώσεων. Ο τρόπος της προσαρμογής των ζωνών έχει άμεσο αντίκτυπο στον βαθμό απόδοσης μιας ηλιακής κυψέλης.

Ο συντελεστής απόδοσης  $\eta$  μιας ηλιακής κυψέλης προσδιορίζεται με την καταγραφή της καμπύλης ρεύματος-τάσης (I-V) της κυψέλης. Η απόδοση αποτελεί, μαζί με την τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ , το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$  και το συντελεστή πλήρωσης  $ff$ , τις παραμέτρους που καθορίζουν την ποιότητα της κυψέλης. Η εξάρτηση ρεύματος-τάσης δίνεται από τη σχέση:

$$I = I_s(e^{qV/kT} - 1) - I_L \quad (1.4.1)$$

όπου ο  $1^{ος}$  όρος περιγράφει την εξάρτηση ρεύματος-τάσης μιας συνήθους ετεροεπαφής p-n, ενώ ο  $2^{ος}$  όρος περιγράφει το φωτόρευμα  $I_L$ , το οποίο εξαρτάται από το πλήθος των φορέων που διεγείρονται με την απορρόφηση ακτινοβολίας. Οι συντελεστές πλήρωσης  $ff$  και απόδοσης  $\eta$  ορίζονται ως:

$$ff = I_m V_m / I_{sc} V_{oc} \quad (1.4.2)$$

$$\eta = ff I_{sc} V_{oc} / I_{in} \quad (1.4.3)$$

Η καλή απόδοση ηλιακών ετεροκυψελών προϋποθέτει τη συμβατότητα των επί μέρους στρώσεων. Οι στρώσεις ως συστατικά τμήματα μίας ετεροκυψέλης οφείλουν να παρουσιάζουν συμβατότητα ως προς τις πλεγματικές σταθερές και τους θερμικούς συντελεστές. Η **ετεροεπιταξία** αφορά στην εναπόθεση απλών ή πολλαπλών στρώσεων υλικών με διαφορετικές πλεγματικές σταθερές. Ο παράγοντας προσαρμογής των πλεγματικών σταθερών ορίζεται ως:

$$f = \frac{\alpha_{\text{υποστρώματος}} - \alpha_{\text{επίστρωσης}}}{\alpha_{\text{επίστρωσης}}} \quad (1.4.4)$$

Στην περίπτωση που ο παράγοντας προσαρμογής είναι σχετικά μικρός, η επίστρωση ακολουθεί την διάταξη του υποστρώματος και αποκτά την ίδια πλεγματική σταθερά με αυτό ( ψευδομορφική ανάπτυξη ). Στην αντίθετη περίπτωση, η ενεργειακά ευνοϊκότερη κατάσταση του συστήματος αντιστοιχεί στον σχηματισμό κρυσταλλιτών και την δημιουργία πολυκρυσταλλικής επίστρωσης. Κατά την ψευδομορφική ανάπτυξη, η διαφορά των πλεγματικών σταθερών οδηγεί στην εμφάνιση ελαστικών τάσεων τόσο στο υπόστρωμα όσο και στην επίστρωση.

Εκτός από τις ελαστικές τάσεις που οφείλονται σε διαφορές των πλεγματικών σταθερών, στα στρωματικά υλικά εμφανίζονται, επίσης, τάσεις που σχετίζονται με διαφορές των θερμικών συντελεστών. Τάσεις αυτού του είδους παρατηρούνται κατά την επαναφορά του υλικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αφού έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία εναπόθεσης που πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η μεταβολή της πλεγματικής σταθεράς της επίστρωσης (παράλληλα στο επίπεδο ανάπτυξης) με την θερμοκρασία περιγράφεται από τη σχέση:

$$\alpha_{//} = \alpha (1 + (\alpha_{\text{επίστρωσης}} - \alpha_{\text{υποστρώματος}}) \Delta T) \quad (1.4.5)$$

Η παρουσία ελαστικών τάσεων μπορεί να διαπιστωθεί με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD), φασματοσκοπία Raman, και φασματοσκοπία φωτο- ή ηλεκτροανακλαστικότητας (PR ή ER). Από τα φάσματα XRD μπορεί να προσδιοριστεί η έκταση της πλεγματικής σταθεράς και στη συνέχεια το μέγεθος της ελαστικής παραμόρφωσης. Από τη μετατόπιση της συχνότητας των φωνονίων σε φάσματα Raman ή/και από την μετατόπιση της ενέργειας των χασμάτων του υλικού σε φάσματα PR σε σχέση με τις συχνότητες (ενέργειες) του συμπαγούς υλικού μπορούν, επίσης, να προσδιοριστούν οι ελαστικές τάσεις [1]-[2].

## **2. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΞΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ**

### **2.1. Διαδικασίες ανάπτυξης λεπτών υμενίων**

Η διαδικασία και οι μηχανισμοί εναπόθεσης ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού αποτελεί τη βάση της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων (thin films). Λεπτό υμένιο ονομάζουμε τη μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-επίστρωσης πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού-υποστρώματος, η μία από τις διαστάσεις του οποίου είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από λίγα nm έως μερικά μm.

Η επιστήμη των λεπτών υμενίων έχει γίνει το μέσο και το κατάλληλο εργαλείο για την παραγωγή νέων προηγμένων υλικών και διατάξεων, που παρουσιάζουν νέες, άγνωστες μέχρι σήμερα ιδιότητες και συμπεριφορά, αλλά και, σε αρκετές περιπτώσεις, δίνουν τη δυνατότητα να αναδειχθούν και να παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων είναι πολύ διαφορετικές από τις αντίστοιχες ιδιότητες των συμπαγών (bulk) υλικών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές σχετίζονται με τα πάχη των λεπτών υμενίων και είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν τα πάχη των υμενίων είναι πολύ μικρά, δηλαδή ατομικής κλίμακας μεγέθους, όπως κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξής τους. Οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη συγκρότηση της μικροδομής και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού ελεύθερων ατόμων στην αέρια φάση που εναποτίθενται σε μια επιφάνεια στερεού και σχηματίζουν μια στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες που είναι πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξεως του αντίστοιχου συμπαγούς υλικού, ενώ η ανάπτυξη των υμενίων γίνεται κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διάφορων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομημένων υλικών, το σχηματισμό πόρων, πλεγματικών ατελειών κ.τ.λ.

## 2.2. Δυναμική και κινητική της εναπόθεσης λεπτών υμενίων

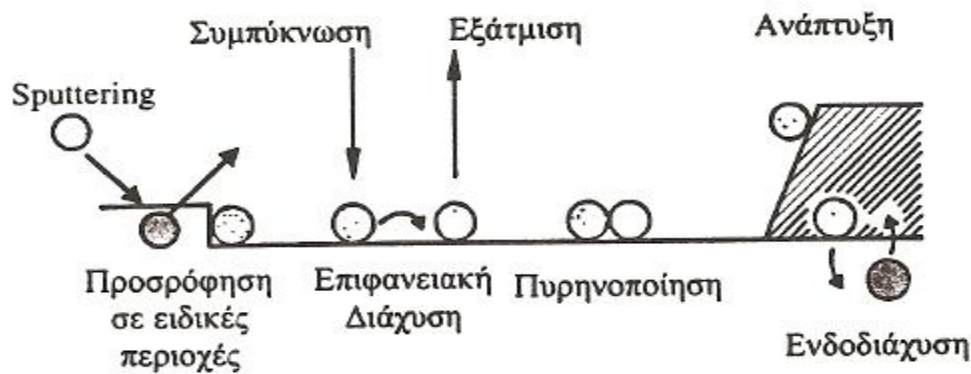
Κατά την εναπόθεση λεπτών υμενίων στις επιφάνειες των στερεών λαμβάνουν χώρα μια σειρά από ατομικές διεργασίες, οι οποίες απεικονίζονται στο *σχήμα 2.1*. Η συμπύκνωση και η προσρόφηση των εναποτιθέμενων ατόμων συμβαίνουν όταν αυτά συνδέονται με τα άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η προσρόφηση, κατά κανόνα, ευνοείται και προάγεται από τις ανωμαλίες του υποστρώματος, όπως σκαλοπάτια (steps), κενά (voids), νησίδες (islands).

Η προσρόφηση των ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος και η αλληλεπίδραση και σύνδεση των ατόμων της επίστρωσης με τα άτομα της καθαρής επιφάνειας του υποστρώματος μπορούν να περιγραφούν με δύο μηχανισμούς προσρόφησης: **α) φυσική** και **β) χημική προσρόφηση**.

α) Κατά τη φυσική προσρόφηση δεν έχουμε δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφημένων ατόμων και της επιφάνειας. Σ αυτήν την περίπτωση οι δυνάμεις που εξασκούνται ανάμεσα στα άτομα της επίστρωσης και του υποστρώματος είναι οι ασθενείς Van der Waals με ενέργεια δεσμών  $\leq 0.5\text{eV}$ .

β) Κατά τη χημική προσρόφηση έχουμε δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ προσροφημένων ατόμων και επιφάνειας με ενέργεια δεσμών  $>1\text{eV}$ . Η υψηλή ενέργεια των δεσμών κατά τη χημική προσρόφηση συνεπάγεται μεγάλους συντελεστές πρόσφυσης ( $\sim 1$ ).

Στη συνέχεια, περιγράφονται συνοπτικά οι διαδικασίες και οι ατομικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια σχηματισμού ενός υμενίου με συμπύκνωση από την αέρια φάση, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.(2.1)



**Σχήμα 2.1.** Οι βασικοί ατομικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την εναπόθεση ενός υμενίου από την αέρια φάση.

Η ανάπτυξη ενός λεπτού υμενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα από την αέρια φάση είναι μία αρκετά σύνθετη διαδικασία, που εξαρτάται από πολλές παραμέτρους:

- Χαρακτηριστικά υποστρώματος:
  - Θερμοκρασία υποστρώματος
  - Μηχανικές και χημικές ιδιότητες υποστρώματος
  
- Χαρακτηριστικά ατμών:
  - Σύνθεση ατμών
  - Ρυθμός πρόσπτωσης
  - Ενέργεια ατόμων
  - Γωνιακή κατανομή
  
- Συνθήκες Περιβάλλοντος:
  - Γεωμετρία διάταξης

Το υπόστρωμα έχει μία καθαρή επιφάνεια υπό συγκεκριμένη θερμοκρασία  $T$ . Η θερμοκρασία αυτή χρειάζεται να είναι τέτοια ώστε να είναι δυνατή η πραγματοποίηση της εναπόθεσης, σύμφωνα και με το *διάγραμμα 3.1*. Υπό κατάλληλες συνθήκες, τα άτομα είναι ευκίνητα και μπορούν είτε να πάνε να

καθίσουν σε μία επιφανειακή δομική ασυνέχεια, π.χ. μία βαθμίδα (step), να επανεξατμιστούν, να διαχυθούν ή να πυρηνοποιηθούν και να αναπτυχθούν. Η εξάτμιση συμβαίνει, όταν για λόγους θερμικούς ορισμένα προσροφημένα άτομα επιστρέφουν στην αέρια φάση σπάζοντας τους δεσμούς τους με τα άτομα του υποστρώματος.

Ο συντελεστής σύζευξης, ο οποίος εξαρτάται από την ενέργεια και τη θερμοκρασία των προς επίστροψη σωματιδίων και από τις χημικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ υποστρώματος και σωματιδίων, καθορίζει τη διάρκεια παραμονής των σωματιδίων αυτών στο υπόστρωμα. Κατά την επιφανειακή διάχυση, τα εναποτιθέμενα άτομα μετακινούνται στην επιφάνεια με ένα μέσο μήκος διάχυσης που εξαρτάται από την κινητική τους ενέργεια κατά την εναπόθεση. Κατά τη διάχυση των ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος και ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος μπορούν να σχηματιστούν πυρήνες διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων του εναποτιθέμενου υλικού (διαδικασία πυρηνοποίησης). Μόλις οι πυρήνες φτάσουν σε μία κρίσιμη διάσταση και αποκτήσουν κάποια σταθερότητα, μπορεί να προσκολληθούν σε αυτούς και άλλα διερχόμενα άτομα εξασφαλίζοντας έτσι την περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου. Στην ενδοδιάχυση έχουμε αμοιβαία διάχυση από το υπόστρωμα στο υμένιο και αντίστροφα. Η ενδοδιάχυση εξαρτάται από τα χημικά δυναμικά του υμενίου και του υποστρώματος και από τη θερμοκρασία εναπόθεσης.

Η συμπίκνωση του εναποτιθέμενου υλικού από την αέρια φάση καθορίζεται από τον ρυθμό πρόσπτωσης των ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ο ρυθμός αυτός εκφράζεται σε μονάδες άτομα/cm<sup>2</sup>sec και δίνεται από τη σχέση:

$$R = p(2\pi MkT)^{-1/2}, \quad (2.2.1)$$

όπου  $p$  η μερική πίεση των ατμών του εναποτιθέμενου υλικού,  $M$  το μοριακό βάρος,  $k$  η σταθερά του Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία.

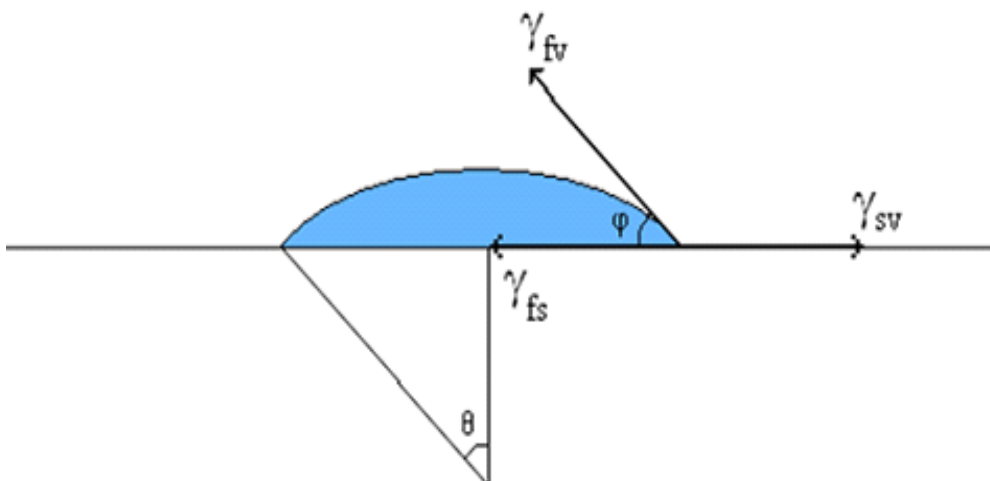
Για όλους τους παραπάνω μηχανισμούς υπάρχει ένα χαρακτηριστικό κατώφλι ενέργειας. Η συχνότητα εμφάνισης,  $\nu$ , κάθε μηχανισμού ακολουθεί το νόμο του Arrhenious:

$$v \sim e^{(-E/kT)}, \quad (2.2.2)$$

όπου  $E$  είναι το κατώφλι ενέργειας του αντίστοιχου μηχανισμού.

Σε συνθήκες ισορροπίας όλοι οι μηχανισμοί είναι διπλής κατεύθυνσης και οι συχνότητές τους είναι ίσες και στις δύο κατευθύνσεις. Άρα η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων είναι μία διαδικασία μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία.

Με τη βοήθεια του σχήματος 2.2, όπου ουσιαστικά απεικονίζεται η περίπτωση της ετερογενούς πυρηνοποίησης, μπορούμε να εξηγήσουμε τα διάφορα μοντέλα ανάπτυξης. Τα μεγέθη  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{fs}$  και  $\gamma_{fv}$  είναι οι επιφανειακές ενέργειες υποστρώματος – ατμού, υμενίου – υποστρώματος και υμενίου – ατμού, αντίστοιχα. Η επιφανειακή ενέργεια έχει μονάδες  $J/m^2$  οι οποίες είναι ισοδύναμες με  $N/m$  και γι' αυτό συχνά αποκαλείται επιφανειακή τάση. Αυτός είναι ο λόγος που αναπαριστούμε τις ενέργειες αυτές στο σχήμα 2.1 με διανύσματα. Είναι αυτονόητο, ότι μηχανική ισορροπία ανάμεσα στις οριζόντιες συνιστώσες των διεπιφανειακών τάσεων ή των δυνάμεων που περιβάλλουν τον πυρήνα, επέρχεται όταν ισχύει η σχέση:  $\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \cos\theta$  η οποία ονομάζεται και σχέση του Young [6].



**Σχήμα 2.2:** Αναπαράσταση επιφανειακών ενεργειών κατά την πυρηνοποίηση



## 2.3. Τρόποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων

### 2.3.1. Ανάπτυξη Volmer-Weber

Αυτή η μορφή ανάπτυξης συμβαίνει όταν τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα μεταξύ τους από ότι με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος, οπότε έχουμε  $\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται νησίδες ατόμων της επίστρωσης, οι οποίες με την πάροδο του χρόνου εκτείνονται και στις 3 διαστάσεις μέχρι που αρχίζει η συνένωσή τους. Το φαινόμενο της «ανάπτυξης κατά νησίδες» παρατηρείται κυρίως σε μέταλλα πάνω σε υλικά μονωτών όπως π.χ. του ZnSe σε υπόστρωμα γυαλιού.

### 2.3.2. Ανάπτυξη Frank van der Merve

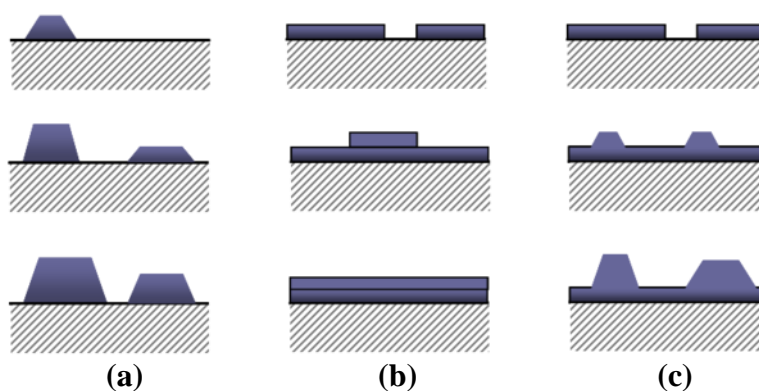
Αντίθετα προς την πρώτη περίπτωση, η επέκταση των μικρότερων σταθερών πυρήνων γίνεται αποκλειστικά και μόνο στις δύο διευθύνσεις, καταλήγοντας στο σχηματισμό επίπεδων στρωματικών δομών. Αυτή η μορφή ανάπτυξης συμβαίνει όταν η ενέργεια σύνδεσης μεταξύ υλικού και υποστρώματος είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ότι των σωματιδίων του υλικού μεταξύ τους, δηλαδή ισχύει ότι  $\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$ . Η πρώτη συμπληρωμένη ατομική στρώση ακολουθείται από μία δεύτερη, πιο χαλαρή στρώση. Παρά το ότι η ενέργεια διασύνδεσης των στρώσεων μεταξύ τους ελαττώνεται καθώς αυξάνει το πάχος του υμενίου η «ανάπτυξη κατά στρώσεις» εξακολουθεί να υφίσταται. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της ανάπτυξης αυτού του είδους είναι η μονοκρυσταλλική επιταξιακή ανάπτυξη ημιαγωγικών υμενίων.

### 2.3.3. Ανάπτυξη Stranski-Krastanov

Είναι η μορφή ανάπτυξης που συνδυάζει τις δύο προηγούμενες, όπως φαίνεται και στο σχήμα. Το υλικό δηλαδή αναπτύσσεται κατά Volmer-Weber πάνω σε επιφάνεια που έχει αναπτυχθεί προηγουμένως κατά Frank van der Merve. Αυτό συμβαίνει, όταν οι επιφάνειες χάνουν τη «μνήμη» τους ως προς το υπόστρωμα και αποκτούν τα χαρακτηριστικά του προς συμπύκνωση πάνω τους υλικού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν βαριά μέταλλα σε επιφάνειες πυριτίου (Ag/Si; Au/Si).

### 2.3.4. Κατακόρυφη προσρόφηση

Κάθε άτομο προσροφάται σε εκείνο το σημείο της επιφάνειας του υποστρώματος στο οποίο τυχαία έχει προσκρούσει. Αυτό απαιτεί ένα ψυχρό (χαμηλής θερμοκρασίας) υπόστρωμα, έτσι ώστε να εμποδίζεται η διάχυση των ατόμων στην επιφάνεια. Γενικά, οι επιφάνειες που προκύπτουν με αυτόν τον τρόπο, δεν έχουν συγκεκριμένη δομή.



**Σχήμα 2.3:** Βασικοί τρόποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων. (a) Volmer-Weber, (b) Frank van der Merve, (c) Stranski-Krastanov.

*Η θερμοκρασία του υποστρώματος και η ταχύτητα εναπόθεσης R' σε άτομα/sec.cm<sup>2</sup> είναι από τις κυριότερες μεταβλητές που επηρεάζουν τη διαδικασία εναπόθεσης. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η επιρροή τους στην κρίσιμη ακτίνα του πυρήνα r<sub>crit</sub>, που είναι η ακτίνα για την οποία επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία, και στην κρίσιμη ενέργεια Gibbs ΔG<sub>crit</sub>.*

Με αναφορά το σχήμα 6, για τη περίπτωση της ετερογενούς πυρηνοποίησης, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος υμενίου - υποστρώματος - ατμού που φαίνεται στο *σχήμα 2.2* δίνεται από τον *τύπο 2.3.1*:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_3 r^2 \gamma_{sv} \quad (2.3.1)$$

όπου

$$a_1 = 2\pi [1 - \cos(\theta)] \quad (2.3.2)$$

$$a_2 = \pi \sin^2 \theta \quad (2.3.3)$$

$$a_3 = \pi [2 - 3\cos(\theta) - \cos^3(\theta)] \quad (2.3.4)$$

ενώ το μέγεθος ΔG<sub>v</sub> έχει μονάδες J/m<sup>3</sup>.

Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει την ελεύθερη ενέργεια όγκου της 'σταγόνας', ο δεύτερος την ενέργεια της διεπιφάνειας υμενίου – ατμών και ο τρίτος και τέταρτος όρος εκφράζουν την ενέργεια της διεπιφάνειας υμενίου – υποστρώματος και υποστρώματος – ατμών, αντίστοιχα.

Το συσσωμάτωμα έρχεται σε θερμοδυναμική ισορροπία (η ΔG φθάνει στο μέγιστο) σε κάποια οριακή τιμή της ακτίνας. Παραγωγίζουμε τη *συνάρτηση 2.2* για να βρούμε την οριακή αυτή τιμή :

$$(d\Delta G/dr) = 0 \quad (2.3.5)$$

και προκύπτει :

$$r_{\text{crit}} = -2(\alpha_1\gamma_{\text{vf}} + \alpha_2\gamma_{\text{fs}} - \alpha_1\gamma_{\text{sv}})/(3\alpha_3^3\Delta G_{\text{v}}) \quad (2.3.6)$$

και

$$\Delta G_{\text{crit}} = 4(\alpha_1\gamma_{\text{vf}} + \alpha_2\gamma_{\text{fs}} - \alpha_1\gamma_{\text{sv}})^3 / (27\alpha_3^2\Delta G_{\text{v}}^2) \quad (2.3.7)$$

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης  $N$  μπορεί να δοθεί από τον τύπο:

$$\dot{N} = N^* A^* \omega \quad (2.3.8)$$

$$N^* = n_s e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right)} \quad (2.3.9)$$

όπου  $N^*$  είναι το πλήθος των πυρήνων σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας,  $\omega$  η ταχύτητα με την οποία τα άτομα προσκρούουν σε ένα πυρήνα ανά  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  κρίσιμης επιφάνειας  $A^*$  (σε  $\text{cm}^2$ ).

Από τον συνδυασμό των παραπάνω προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις :

$$(\partial r_{\text{crit}}/\partial T)_{\text{R}} > 0 \quad (\alpha), \quad (\partial \Delta g_{\text{crit}}/\partial T)_{\text{R}} > 0 \quad (\beta) \quad \text{και} \quad (\partial r_{\text{crit}}/\partial \text{R})_{\text{T}} (\gamma) < 0 \quad (2.3.10 \alpha, \beta, \gamma)$$

μέσω των οποίων φθάνουμε στα παρακάτω σημαντικά ποιοτικά συμπεράσματα:

1. Η υψηλότερη θερμοκρασία υποστρώματος οδηγεί σε αύξηση του κρίσιμου μεγέθους του πυρήνα  $r^*$ . Στις συνθήκες αυτές, προβλέπεται να επικρατήσει η ανάπτυξη Volmer-Weber, που δε συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος.

2. Στις υψηλές θερμοκρασίες υποστρώματος υπάρχει ένα φράγμα όσον αφορά την πυρηνοποίηση. Από ένα σημείο, δηλαδή, και μετά επέρχεται κορεσμός και περαιτέρω πυρηνοποίηση δεν ευνοείται. Αντίθετα, το φράγμα αυτό μειώνεται στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπου υπάρχει δυνατότητα για περαιτέρω πυρηνοποίηση.

Επειδή η πυκνότητα των σταθερών πυρήνων  $N^*$  εξαρτάται εκθετικά από την κρίσιμη ενέργεια Gibbs,

$$\Delta G_{\text{crit}} ( N^* = n_s e^{(-\Delta G_{\text{crit}}/K_p T)} ), \quad (2.3.11)$$

όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, το πλήθος των κρίσιμων πυρήνων θα ελαττώνεται (2.3.10 β). Συνεπώς, ένα συνεχές υμένιο, θα χρειαστεί περισσότερο χρόνο να αναπτυχθεί σε μια υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος.

3. Από (2.3.10 γ) γίνεται προφανές ότι αυξάνοντας την ταχύτητα εναπόθεσης  $R'$ , καταλήγουμε σε μικρότερο κρίσιμο μέγεθος πυρήνα, δηλαδή σε μικρότερες νησίδες.

4. Σε συνδυασμό της σχέσης  $(\partial r_{\text{crit}}/\partial R')_T < 0$  με το παραπάνω συμπέρασμα, προκύπτει ότι μειώνεται το  $\Delta G_{\text{crit}}$ . Άρα οι πυρήνες σχηματίζονται με μεγαλύτερη ταχύτητα και θα δώσουν ένα συνεχές υμένιο αλλά με μικρότερο πάχος. *Γενικά, οι χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος και η υψηλή ταχύτητα εναπόθεσης δίνουν πολυκρυσταλλική δομή με μικρό μέγεθος κρυστάλλων ακόμα και άμορφες δομές. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες υποστρώματος και χαμηλές ταχύτητες εναπόθεσης (δηλαδή υψηλό  $r^*$  και υψηλό  $\Delta G^*$ ), παράγουμε μεγάλους κρυσταλλίτες ή μονοκρυστάλλους.*

Χρειάζεται να επισημανθεί, ότι όλα τα παραπάνω ισχύουν για τη συμβατική ανάπτυξη λεπτών υμενίων χωρίς χρήση ιόντων. Η χρήση ιόντων κατά την εναπόθεση των υμενίων μπορεί να αλλάζει τις αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια των υμενίων και να τροποποιεί τους ατομικούς μηχανισμούς ανάπτυξης [6]-[7].

### **3. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ**

#### **3.1. Τεχνικές Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών**

Οι πιο σημαντικές κατηγορίες τεχνικών εναπόθεσης που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή και ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορούν να διακριθούν στις εξής: **Φυσική εναπόθεση ατμών (PVD)**, **Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)** και **Θερμικός Ψεκασμός (Thermal Spraying)**. Η τελευταία κατηγορία χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή παχέων υμενίων (πάχος  $\geq 10\mu\text{m}$ ) δεδομένου ότι τα εναποτιθέμενα σωματίδια δεν είναι άτομα ή μόρια αλλά συσσωματώματα σωματιδίων με διαστάσεις  $1\mu\text{m}$ .

Η επιλογή της διαδικασίας εναπόθεσης που επιλέγεται κάθε φορά βασίζεται σε ορισμένα κριτήρια όπως: το προς εναπόθεση υλικό (είδος, σύνθεση), η συγκεκριμένη εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί (απαιτούμενες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες), ο ρυθμός εναπόθεσης, περιορισμοί που τίθενται από το υπόστρωμα (π.χ. μέγιστη θερμοκρασία εναπόθεσης), η καθαρότητα του υλικού του στόχου που θα χρησιμοποιηθεί.

Η παρούσα εργασία εστιάζει στις μεθόδους PVD δεδομένου ότι παρόμοια μέθοδος (EBE) χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό τμήμα.

Οι διαδικασίες PVD ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες: την εξάχνωση (evaporation) και την ιοντοβολή (sputtering).

Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (EBE) και η επιταξία μοριακής δέσμης (MBE) ενώ οι τεχνικές ιοντοβολής περιλαμβάνουν τις rf & dc magnetron sputtering (MS), reactive sputtering, ion beam sputtering (IBS) κτλ.

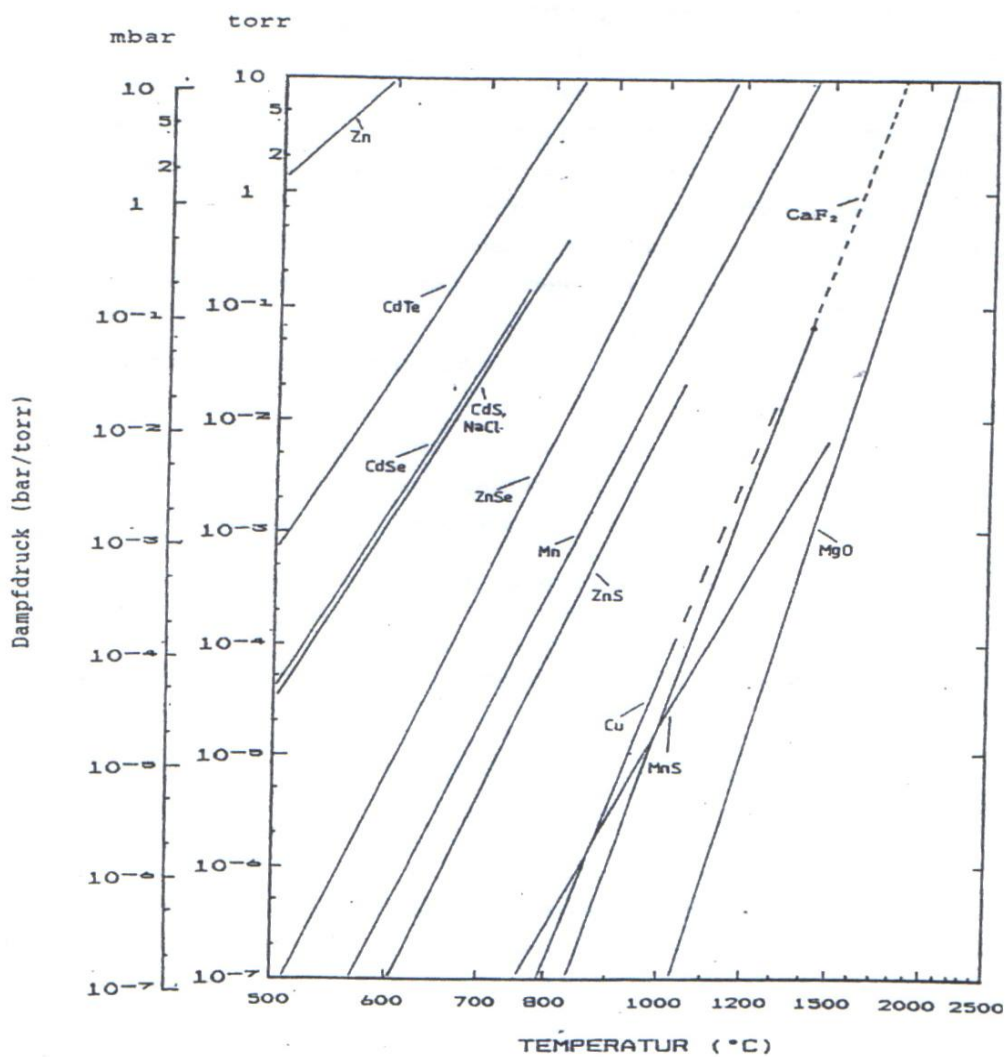
Όλες οι παραπάνω διαδικασίες πραγματοποιούνται γενικά σε 3 βήματα:

1. Μετάβαση του υλικού από τη στερεά στην αέρια κατάσταση
2. Μεταφορά των ατμών εν κενώ από το στόχο στο υπόστρωμα
3. Συμπύκνωση - εναπόθεση του υλικού στο υπόστρωμα



**Σχήμα 3.1:** Σχηματική περιγραφή της εξάχνωσης

Όταν εξαχνώνεται ένα υλικό μέσα σε έναν μονωμένο χώρο σταθερής θερμοκρασίας, επέρχεται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα μία κατάσταση ισορροπίας όπου η πίεση διατηρείται σταθερή. Σ αυτήν την κατάσταση κάθε υλικό, σε μία δεδομένη θερμοκρασία, χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη πίεση ατμών, την *πίεση ατμών κόρου*. Η εξάρτηση της πίεσης από τη θερμοκρασία μπορεί να παρασταθεί γραφικά, όπως φαίνεται παρακάτω στο **διάγραμμα 3.1**, για διάφορα μέταλλα και ανόργανα υλικά.



**Διάγραμμα 3.1:** Γραφική παράσταση θερμοκρασίας-πίεσης σε κατάσταση ισορροπίας

Εφόσον το προς επίστρωση υλικό έχει εξαχνωθεί και βρίσκεται στο θάλαμο κενού υπό μορφή ατμών, τα άτομα διασχίζουν σε ευθεία τροχιά το κενό μέχρις ότου συγκρουστούν με άλλα μικροσωματίδια. Αυτός είναι και ένας βασικός λόγος που απαιτείται το περιβάλλον να βρίσκεται σε πολύ καλές συνθήκες κενού, ώστε τα άτομα να διασχίζουν το κενό χωρίς να αλληλεπιδρούν. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι απαιτήσεις στις τιμές του κενού για διάφορες κινητικές παραμέτρους.



Πίεση (mbar)	M.O. ελεύθερης διαδρομής (cm)	Ρυθμός συγκρούσεων (s-1)	Ρυθμός πρόσπτωσης στο στόχο(s-1cm-2)
10-2	0.5	$9 \cdot 10^4$	$3.8 \cdot 10^{18}$
10-4	51	900	$3.8 \cdot 10^{16}$
10-5	510	90	$3.8 \cdot 10^{15}$
10-7	$5.1 \cdot 10^{-4}$	0.9	$3.8 \cdot 10^{13}$
10-9	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{11}$

**Πίνακας 1:** Πίνακας κινητικών παραμέτρων συναρτήσει της πίεσης στο θάλαμο κενού

Μπορούμε έτσι να επιλέξουμε την κατάλληλη πίεση ώστε να έχουμε όσο το δυνατόν ανενόχλητη διάδοση των ατόμων ατμού στο κενό. Σε ότι αφορά το σύστημα κενού της διάταξης EBE όπου εκπονήθηκε η παρούσα Διπλωματική εργασία, φαίνεται να επαρκεί πίεση της τάξης των  $10^{-5}$  mbar για τη μεταφορά υλικού χωρίς αλληλεπιδράσεις.

Μία άλλη παράμετρος, που χρειάζεται γενικά να προσμετράται σε αυτό το βήμα της διαδικασίας, είναι ότι το εξαχνώμενο υλικό δεν πρέπει να αντιδρά χημικά με εναπομείναντα στα θάλαμο κενού αέρια.

Αφού πραγματοποιηθούν οι παραπάνω διαδικασίες, στη συνέχεια, πραγματοποιείται το 3<sup>ο</sup> βήμα, δηλαδή η συμπύκνωση και εναπόθεση του υλικού, το οποίο έχει περιγραφεί αναλυτικά στις παραγράφους 1.2.1 και 1.2.2.

### 3.2. Εναπόθεση με εξάχνωση

Η τεχνική της εξάχνωσης είναι από τις πρώτες που αναπτύχθηκαν και ως σήμερα παραμένει στην κορυφή των τεχνικών εναπόθεσης λόγω της υψηλής ποιότητας και καθαρότητας των υμενίων που παράγει. Διακρίνεται επίσης για τους μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης, την εύκολη χρήση της και το χαμηλό κόστος της.

Η εξάχνωση απαιτεί συνθήκες υψηλού κενού. Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την εναπόθεση είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή των ατόμων που εξαχνώνονται, η οποία καθορίζεται από την πίεση στο θάλαμο, καθώς και ο ρυθμός εναπόθεσης, ο οποίος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως απόσταση στόχου - υποστρώματος, τη σχετική κλίση της θέσης του στόχου ως προς το υπόστρωμα και το συντελεστή συμπίκνωσης του εξαχνωμένου υλικού. Το πάχος του υμενίου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης προσδιορίζεται με ένα ηλεκτρονικό σύστημα ανίχνευσης που περιλαμβάνει πιεζοκρυσταλλικό ταλαντωτή. Ο πιεζοκρύσταλλος βρίσκεται μέσα στο θάλαμο εξάχνωσης, στην ίδια περιοχή με το υπόστρωμα και δέχεται τα ίδια άτομα που συμπυκνώνονται και πάνω στο υπόστρωμα. Η εναποτιθέμενη στρώση αλλάζει τον όγκο του κρυστάλλου και άρα και τη συχνότητα του ταλαντωτή. Από τη μεταβολή της συχνότητας προσδιορίζεται το πάχος του εναποτιθέμενου υμενίου [17].

Η εξάχνωση στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται με τη χρήση ρυθμιζόμενης δέσμης ηλεκτρονίων που παρέχει κανόνι ηλεκτρονίων (electron gun) σε υψηλές τάσεις 10-30 kV. Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων είναι μία ελεγχόμενη τεχνική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση μεγάλης ποικιλίας υλικών, περιλαμβανομένων μιγμάτων και κραμάτων. Κατά την εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων, μεταφέρεται κινητική ενέργεια από δέσμη υψηλής έντασης που προσκρούει στην επιφάνεια του υπό εξάχνωση υλικού. Το υλικό βρίσκεται σε έναν χάλκινο υποδοχέα, ο οποίος ψύχεται με νερό. Η ψύξη αυτή είναι απαραίτητη, διαφορετικά, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του υπό εξάχνωση υλικού, άτομα μπορούν να απελευθερωθούν από τον υποδοχέα και να μολύνουν το στόχο. Εάν το εξαχνώμενο υλικό δεχτεί πολλά ηλεκτρόνια, θα εξαχνωθεί με ταχύτερο ρυθμό, εάν λάβει πολύ λίγα ηλεκτρόνια, θα μειωθεί ο ρυθμός εξάχνωσης. Με μεταβολή της ροής των ηλεκτρονίων μπορούμε να επιτύχουμε μία ομοιόμορφη θερμοκρασία εξάχνωσης.

Πριν την εξάχνωση, ο θάλαμος κενού θα πρέπει να αντληθεί μέχρις ότου η πίεση να φτάσει στα επιθυμητά επίπεδα. Ο χρόνος άντλησης, θεωρητικά, εξαρτάται από τον όγκο  $V$  του θαλάμου και την αρχική πίεση στο θάλαμο  $P_0$ . Μετά από χρόνο  $t$  η πίεση στον θάλαμο θα έχει τιμή που δίνεται από τον τύπο:

$$P = P_0 e^{(-St/V)} + Q(t)/S \quad (3.2.1),$$

όπου:

$S$  η ταχύτητα άντλησης

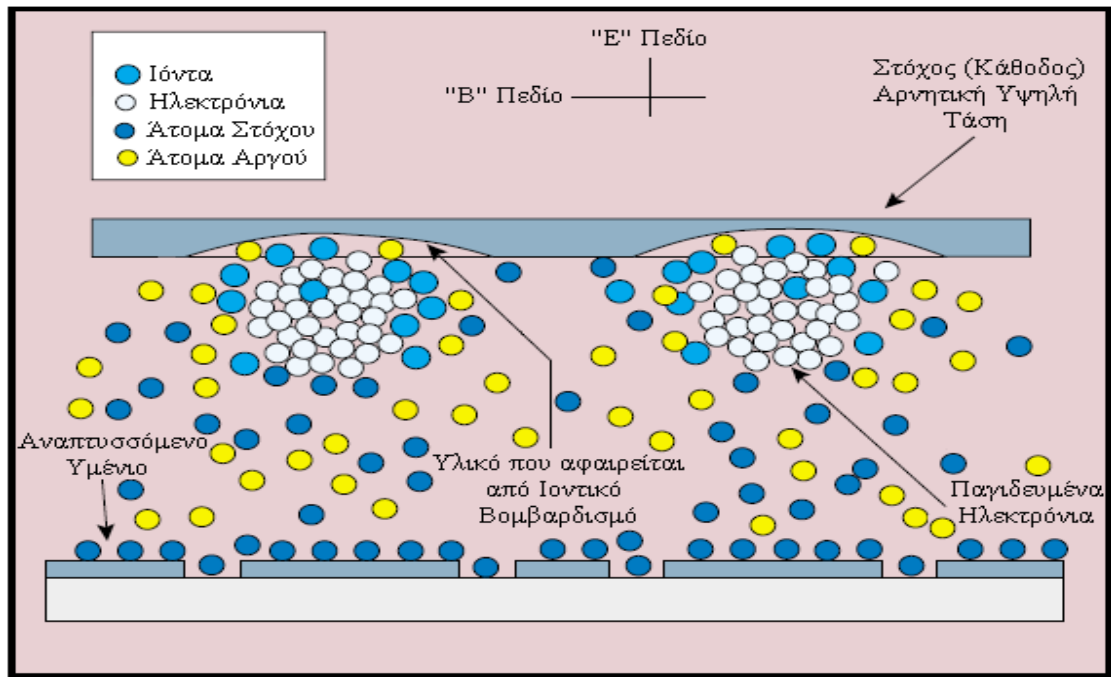
$Q(t)$  ο ρυθμός εκρόφησης αερίων από τα τοιχώματα του θαλάμου

### 3.3. Εναπόθεση με ηλεκτρονιοβολή

Όταν μία επιφάνεια ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται με σωματίδια υψηλής ενέργειας, υφίσταται δομικές μεταβολές, αποσπώνται και απομακρύνονται επιφανειακά άτομα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ιοντοβολή (sputtering). Υλικά με υψηλό σημείο τήξης, όπως κεραμικά και πυρίμαχα, τα οποία είναι πολύ δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές εξάχνωσης, μπορούν να εναποτεθούν με αυτή την τεχνική. Η διαδικασία της εναπόθεσης υποστηρίζεται από ηλεκτρική εκκένωση πλάσματος. Ο στόχος διατηρείται σε μια αρνητική τάση μερικών εκατοντάδων Volt, δηλαδή λειτουργεί ως κάθοδος και βομβαρδίζεται από τα θετικά ιόντα των αερίων που αποτελούν το πλάσμα Έτσι, άτομα του στόχου αποκτούν μεγάλη ενέργεια και αποσπώνται από το στόχο είτε αυτούσια είτε υπό μορφή ένωσης με το αέριο του πλάσματος. Μερικά από αυτά επιστρέφουν στο στόχο, άλλα αποτίθενται στις εσωτερικές επιφάνειες του θαλάμου κενού και άλλα στη πορεία τους συναντούν το υπόστρωμα όπου συμπυκνώνονται και σχηματίζουν ένα λεπτό υμένιο.

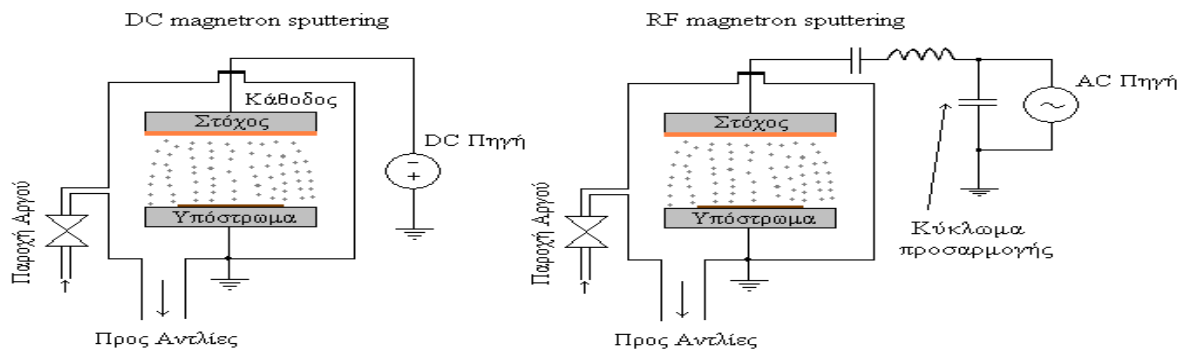
Στις περισσότερες περιπτώσεις, για την παραγωγή πλάσματος χρησιμοποιείται ευγενές αέριο αργό (Ar) διότι τα άτομά του είναι το ίδιο μεγάλα με τα άτομα των συνηθισμένων μετάλλων και επιπλέον υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες. Επίσης, δεν σχηματίζει ανεπιθύμητες ενώσεις στη επιφάνεια του στόχου επειδή είναι αδρανές. Όταν τα ιόντα αργού προσκρούουν στην επιφάνεια του στόχου, ουδετεροποιούνται προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια και μερικά διεισδύουν και παραμένουν στο στόχο, ενώ τα περισσότερα εξοστρακίζονται προς τα πίσω, όπου και επανιονίζονται με αποτέλεσμα η όλη διαδικασία να είναι αυτοσυντηρούμενη.

Για να αυξηθεί ο ρυθμός της ιοντοβολής, χρησιμοποιούνται μαγνητικά πεδία (πηγές μάγνητρον) που εστιάζουν το πλάσμα στο στόχο. Με βάση το γεγονός, ότι η χρήση μαγνητικών πεδίων είναι σημαντική στη ρύθμιση του ρυθμού ανάπτυξης υμενίων, η μέθοδος της ιοντοβολής άρχισε να γίνεται όλο και πιο ενδιαφέρουσα για βιομηχανική χρήση.



**Σχήμα 3.2:** Απεικόνιση της διαδικασίας magnetron sputtering. Τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στον τόρο που δημιουργεί το μαγνητικό πεδίο

Οι τεχνικές ιοντοβολής εκτείνονται από την απλή ιοντοβολή με εκκένωση τόξου (dc glow discharge sputtering), που περιορίζεται σε αγωγίμους στόχους, μέχρι την ιοντοβολή με πηγές μάγνητρον σε ραδιοσυχνότητες (rf magnetron sputtering), όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η αρχή λειτουργίας των δύο τεχνικών είναι παρόμοια, ωστόσο στην πρώτη, η τάση είναι συνεχής, ενώ στη δεύτερη, εναλλασσόμενη με συχνότητα στη περιοχή των ραδιοκυμάτων.



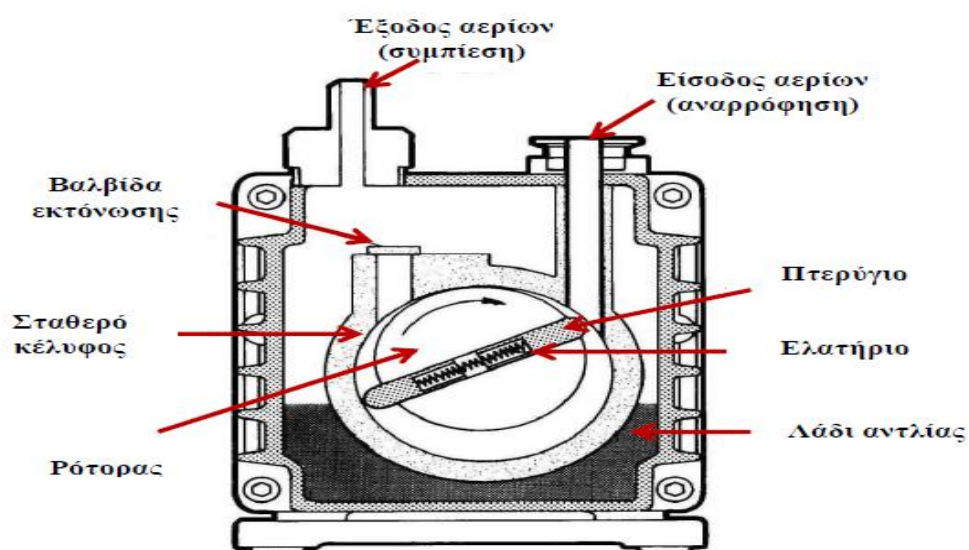
**Σχήμα 3.3:** Διαγράμματα DC και RF magnetron sputtering. Η διαφορά των δύο διατάξεων βρίσκεται στο κύκλωμα προσαρμογής της RF μονάδας

## 4. Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΒΟΛΗ (ΕΒΕ = Electron Beam Evaporator): Περιγραφή βασικών μηχανισμών και Συστημάτων

### 4.1. Περιγραφή διάταξης υψηλού κενού – αντλίες κενού

Η διάταξη υψηλού κενού (Veeco 770) είναι συνδεδεμένη με ένα μηχανισμό άντλησης που αποτελείται από μία μηχανική αντλία περιστροφής και μία αντλία διάχυσης.

Η εναπόθεση λεπτών υμενίων λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης. Οι μονάδες μέτρησης που χρησιμοποιούνται συνήθως στα συστήματα κενού είναι το torr (1 torr = 1mmHg) και το bar (1000 mbar). Οι αντλίες που χρησιμοποιούνται είναι μηχανικές, οι οποίες ονομάζονται «roughing» ή «fore-line» και είναι κατά κύριο λόγο τύπου περιστρεφόμενου πιστονιού. Αυτές οι αντλίες χρησιμοποιούνται για μία «πρώτη», γρήγορη άντληση και επιτυγχάνουν πιέσεις μέχρι  $10^{-2}$  mbar. Ονομάζονται περιστροφικές διότι απομακρύνουν τον αέρα χρησιμοποιώντας τις βασικές αρχές της περιστροφής (rotation). Γενικά, οι περιστροφικές αντλίες αποτελούνται από το κέλυφος ή περίβλημα που είναι σταθερό και περικλείει ένα χώρο μέσα στον οποίο περιστρέφεται ο ρότορας (εικόνα 4.1.1) .

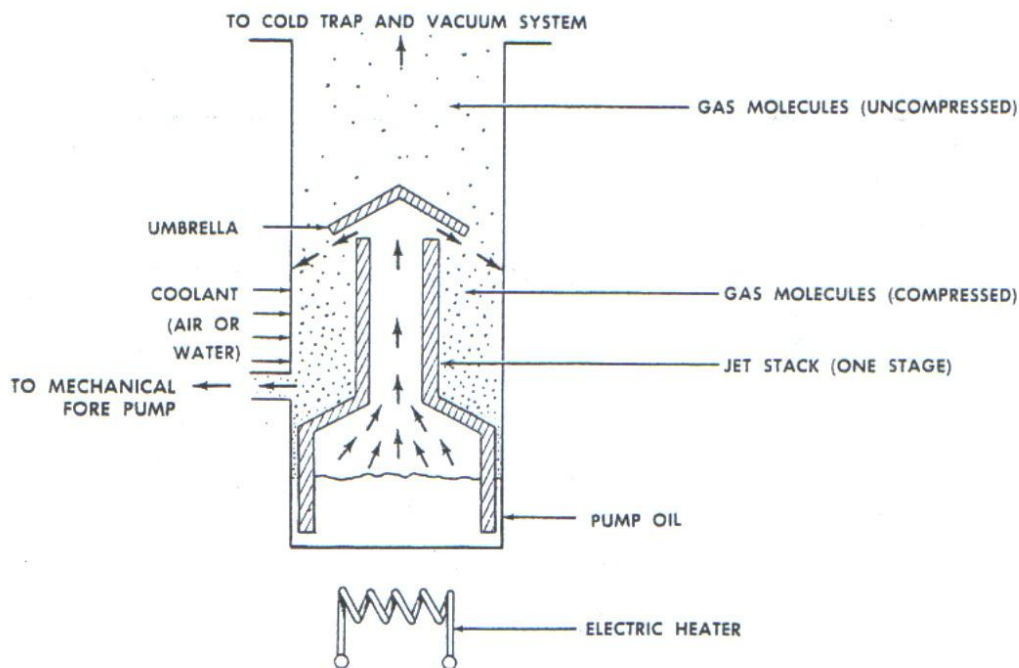


Εικόνα 4.1.1.: Απεικόνιση μηχανικής (περιστροφικής) αντλίας

Αέρας εισέρχεται με κυκλική κίνηση στην αντλία εισόδου (αναρρόφηση), παγιδεύεται σε ένα χώρο ανάμεσα στα περιστρεφόμενα μέρη και στο κέλυφος και προωθείται με την περιστροφή προς την έξοδο της αντλίας, όπου ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Ο άξονας του ρότορα συνδέεται μηχανικά με κατάλληλο ηλεκτροκινητήρα που προσδίδει στο ρότορα την απαραίτητη ροπή για την περιστροφή του. Η παροχή της αντλίας εξαρτάται από την συχνότητα περιστροφής του ρότορα. Με την υπερβολική αύξηση της πίεσης στην περιοχή κατάθλιψης των περιστροφικών αντλιών, μπορεί να προκληθεί βλάβη. Προκειμένου να αποφευχθεί, τοποθετούνται κατάλληλες βαλβίδες εκτόνωσης, οι οποίες ανοίγουν όταν η πίεση ξεπεράσει μια ορισμένη τιμή, οπότε προστατεύεται η αντλία.

Ένα μειονέκτημα αυτών των αντλιών, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, είναι η πιθανή μόλυνση του θαλάμου από το λάδι. Προκειμένου να μειωθεί αυτός ο κίνδυνος, απαιτείται τακτική συντήρηση της μηχανικής αντλίας και κατάλληλη επιλογή λαδιών με συγκεκριμένη επιλογή του ιξώδους τους η οποία προβλέπεται από τον κατασκευαστή. Επίσης, απαιτείται ο τακτικός καθαρισμός του θαλάμου κενού ο οποίος πραγματοποιείται τόσο με μηχανικές όσο και με χημικές μεθόδους.

Προκειμένου να επιτευχθούν οι χαμηλότερες τιμές πίεσης που απαιτεί η εναπόθεση, χρησιμοποιείται ένας άλλος τύπος αντλίας. Σε χαμηλές πιέσεις, ο αέρας δεν ανταποκρίνεται επαρκώς στην προσπάθεια συμπίεσης και ώθησής του από έμβολα και στροφεείς. Επίσης, σε χαμηλές πιέσεις τα μόρια των αερίων λειτουργούν ως ανεξάρτητα σωματίδια που περιφέρονται στο εσωτερικό της αντλίας, αντί ως ένα συνεχές ρευστό. Κατά συνέπεια, οι αντλίες υψηλού κενού ενεργοποιούνται μόνο αν η αρχική πίεση είναι είδη χαμηλή, δηλαδή προηγείται η λειτουργία της μηχανικής αντλίας, ώστε να εξασφαλιστεί πίεση τουλάχιστον  $10^{-2}$  mbar. Ο έλεγχος της λειτουργίας μίας δεύτερης αντλίας υψηλού κενού γίνεται μέσω συστήματος βαλβίδων για να κλείνει η γραμμή αρχικής άντλησης και να ανοίγει η γραμμή υψηλής άντλησης. Χρησιμοποιείται αντλία διάχυσης, η οποία μπορεί να κατεβάσει την πίεση μέχρι την τιμή των  $10^{-8}$  mbar. Στην προκειμένη περίπτωση, λόγω μικροδιαρροών του συστήματος, η τιμή φτάνει στα  $10^{-5}$  mbar. Μία απεικόνιση της αντλίας διάχυσης φαίνεται στην **εικόνα 4.1.2**.

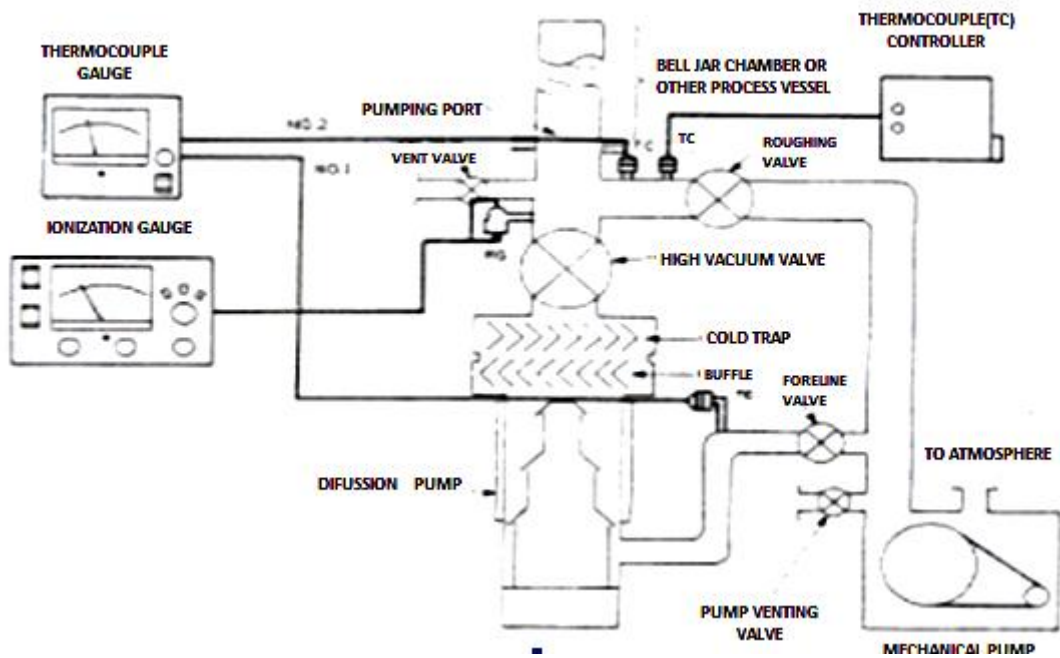


**Εικόνα 4.1.2:** Απεικόνιση αντλίας διάχυσης

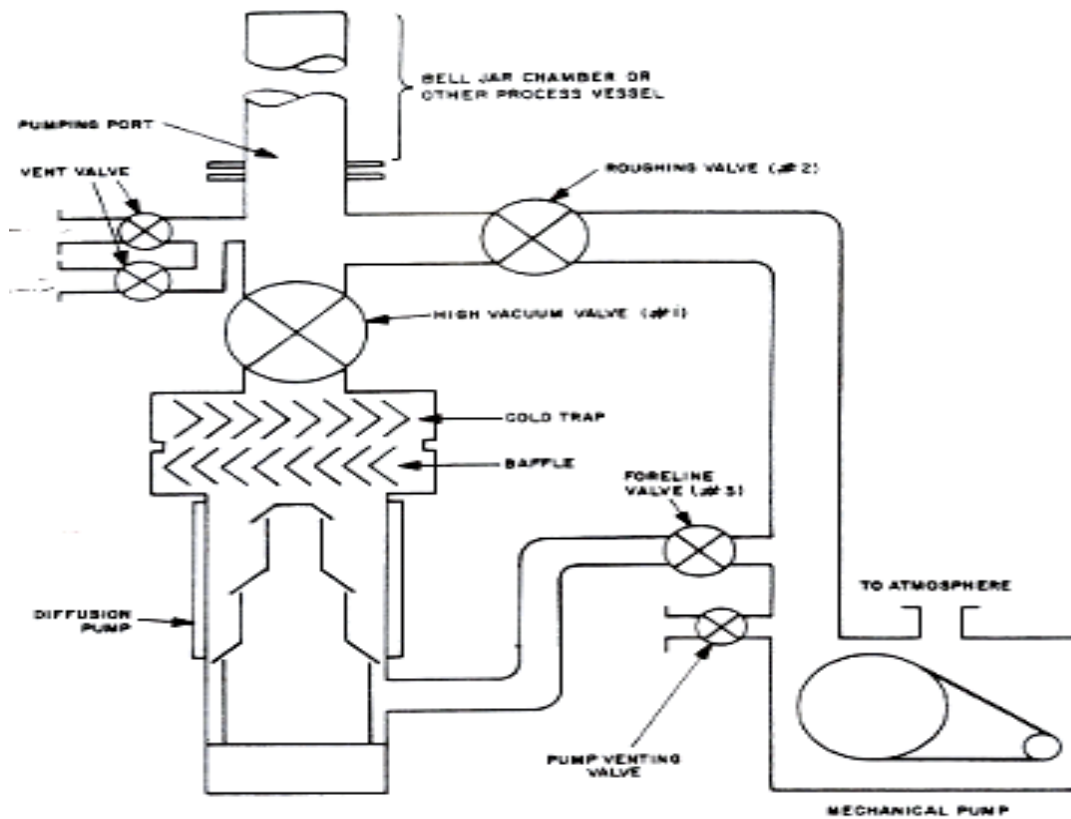
Στη βάση της αντλίας διάχυσης υπάρχει μια ποσότητα ειδικού συνθετικού λαδιού (συνήθως λάδι σιλικόνης λόγω της χαμηλής πίεσης των ατμών του), το οποίο θερμαίνεται μέχρι το σημείο ζέσεώς του και εξατμίζεται. Ο ατμός του λαδιού ανεβαίνει από ένα κεντρικό σωλήνα της αντλίας και εκτονώνεται μέσα από ακροφύσια με κατεύθυνση προς τη βάση της παρασέρνοντας το αέριο μέσα από το θάλαμο κενού. Το μεν αέριο αντλείται από την περιστροφική αντλία, οι δε ατμοί του λαδιού συμπυκνώνονται στα ψυχρά τοιχώματα της αντλίας και καταλήγουν στη βάση της αντλίας όπου θερμαίνονται εκ νέου και επαναλαμβάνεται ο ανωτέρω κύκλος. Τα τοιχώματα της αντλίας ψύχονται εξωτερικά, είτε με σύστημα ροής ψυχρού αέρα είτε από σερπαντίνα από την οποία περνάει νερό ψύξης

Στο επόμενο σχήμα 4.1.3 απεικονίζεται σχηματικά η συναρμολόγηση της διάταξης με τα διάφορα υποσυστήματά της, ενώ στο σχήμα 4.1.4 απεικονίζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τα τμήματα του μηχανισμού άντλησης.





Σχήμα 4.1.3: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης με τα υποσυστήματα



Σχήμα 4.1.4: Απεικόνιση μηχανισμού άντλησης πειραματικής διάταξης

## 4.2. Περιγραφή «βήμα προς βήμα» δημιουργίας κενού

1. Κλείνουμε το θάλαμο και ενεργοποιούμε τη μηχανική αντλία (Δ1) που απεικονίζεται στο *σχήμα 4.1.4*, η οποία απαιτεί χρόνο περίπου 15 min για να ζεσταθεί
2. Ανοίγουμε τη βαλβίδα «roughing valve», η οποία συνδέει τη μηχανική αντλία με το θάλαμο
3. Όταν η πίεση κατέβει κάτω από  $10^{-3}$  torr, ενεργοποιούμε την αντλία διάχυσης (diffusion pump), αφού έχουμε πρώτα ανοίξει την παροχή νερού. Η αντλία διάχυσης απαιτεί χρόνο 30 min για να ζεσταθεί
4. Κλείνουμε τη «roughing valve» και ανοίγουμε τη «foreline valve», περιμένοντας η πίεση στο TC2 να πέσει στα 500 mtorr
5. Ανοίγουμε, στη συνέχεια, τη βαλβίδα «HV valve», η οποία φέρνει σε επαφή την αντλία διάχυσης με το θάλαμο

Τα διάφορα υποσυστήματα που περιγράφονται στα παραπάνω βήματα απεικονίζονται στα σχήματα 4.1.3 και 4.1.4.

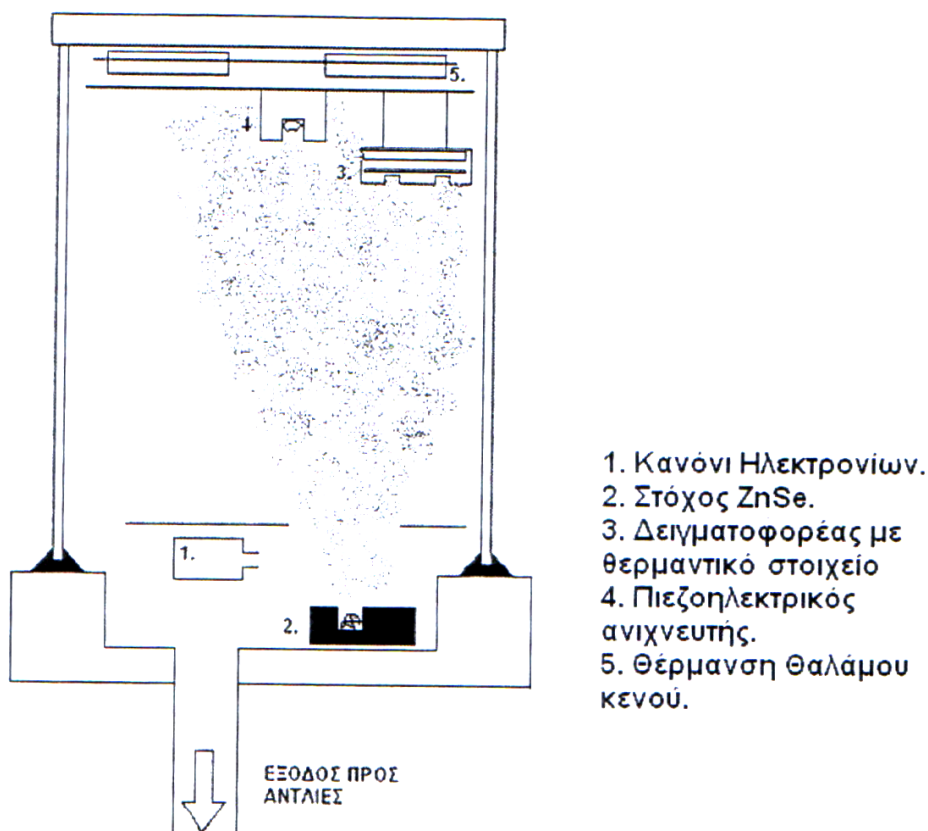
Σημειώνεται, ότι προκειμένου να επιταχυνθεί η διαδικασία άντλησης, αξιοποιείται σύστημα θέρμανσης του θαλάμου ώστε να απορροφηθούν τυχόν σωματίδια που έχουν προσροφηθεί στα τοιχώματα του θαλάμου.

Επίσης, σημειώνεται, ότι κατά τη διάρκεια των δοκιμών χαμηλών πιέσεων, επιτεύχθηκαν πιέσεις ως  $10^{-5}$  mbar. Αυτό οφείλεται σε μικροδιαρροές της διάταξης.

### 4.3. Ο Θάλαμος Κενού

Ο θάλαμος κενού, μέσα στον οποίο λαμβάνει χώρα η διαδικασία της παρασκευής των λεπτών υμενίων, απεικονίζεται στο *σχήμα 4.3.1*.

Στο κάτω μέρος του θαλάμου είναι τοποθετημένο το e-gun καθώς και ένας περιστρεφόμενος χάλκινος υποδοχέας των προς επίστρωση υλικών, ο οποίος ψύχεται με νερό. Η μέγιστη απόδοση του e-gun είναι 6 kW σε τάση 20 kV. Σε πραγματικές, συνθήκες λειτουργίας, οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες και φτάνουν στην καλύτερη των περιπτώσεων τα 400 Watt με μέγιστη τάση τα 11 kV.



**Σχήμα 4.3.1:** Σχηματική αναπαράσταση θαλάμου κενού

Στο πάνω μέρος του θαλάμου βρίσκεται ένας μηχανισμός υποδοχής των υποστρωμάτων, ο κρύσταλλος μέτρησης πάχους του επιστρωμένου υλικού, καθώς και τρεις λυχνίες των 500W.

Οι λυχνίες εξυπηρετούν διπλό σκοπό. Από τη μία πλευρά, χρησιμεύουν για τον καθαρισμό (bake-out) του θαλάμου καθώς προκαλούν την εκρόφηση σωματιδίων,

που έχουν εναπομείνει από προηγούμενες εναποθέσεις, από τα τοιχώματα του θαλάμου, και από την άλλη πλευρά, εξυπηρετούν στην αύξηση της θερμοκρασίας των υποδοχέων του υποστρώματος σε μέγιστη θερμοκρασία 200 °C. Αυτός ο τρόπος θέρμανσης του υποστρώματος δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά την εναπόθεση δεδομένου ότι θερμαίνεται ολόκληρος ο θάλαμος. Για να αντιμετωπισθούν αποτελεσματικά τόσο η ανάγκη καθαρισμού του θαλάμου μέσω των λυχνιών, όσο και η ανάγκη μονομερούς θέρμανσης των υποδοχέων του υποστρώματος, χρειάστηκε να κατασκευαστεί ένας αυτόνομα θερμαινόμενος υποδοχέας (φουρνάκι), ο οποίος μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασίες μέχρι και 850 °C. Η θερμοκρασία μπορεί να μετρηθεί με ένα θερμοζεύγος [8].

Ο πιεζοκρύσταλλος (Balzers-QSG 201), που μετράει το πάχος της επίστρωσης, συνδέεται με μία διάταξη μέτρησης συχνότητας. Από την αλλαγή της συχνότητας του κρυστάλλου καθώς προσκολλάται επάνω του εξαχνωμένο υλικό μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός της εξάχνωσης. Η καταγραφή της πίεσης μέσα στο θάλαμο γίνεται μέσω αισθητήρων μανόμετρου ιονισμού.

## 4.4. Αισθητήρες

### 4.4.1. Πιεζοκρύσταλλος Ελέγχου Πάχους Υμενίων

Ο πιεζοκρύσταλλος εξυπηρετεί, όπως προαναφέρθηκε, τόσο τον έλεγχο του ρυθμού εξάχνωσης, όσο και τον προσδιορισμό του πάχους του εναποτιθέμενου υλικού. Πυρήνας της διάταξης αυτής είναι ένα μικρό πλακίδιο ταλαντευόμενου χαλαζία ( $f= 5 \text{ Mhz}$ ). Πάνω του προσκολλάται εξαχνωμένο υλικό, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ιδιοσυχνότητα του κρυστάλλου, καθώς αλλάζει η μάζα του. Ο χαλαζίας είναι κατασκευασμένος με τέτοιο τρόπο, ώστε σε θερμοκρασίες μεταξύ  $0-70 \text{ }^\circ\text{C}$ , να παραμένει σχεδόν σταθερή η ιδιοσυχνότητά του. Ο υποδοχέας του πιεζοκρυστάλλου ψύχεται επιπλέον με νερό, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα διαστολής[7].

Το πάχος της επίστρωσης συναρτήσει της αλλαγής συχνότητας του κρυστάλλου δίνεται από την σχέση:

$$t \cdot g = m/A = \Delta f/k \quad (4.4.1)$$

$t$  : πάχος επίστρωσης (cm)

$g$  : πυκνότητα επίστρωσης ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

όπου ,  $m$  : μάζα επίστρωσης (gr)

$A$  : επιφάνεια επίστρωσης ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta f$  : μεταβολή συχνότητας (Hz)

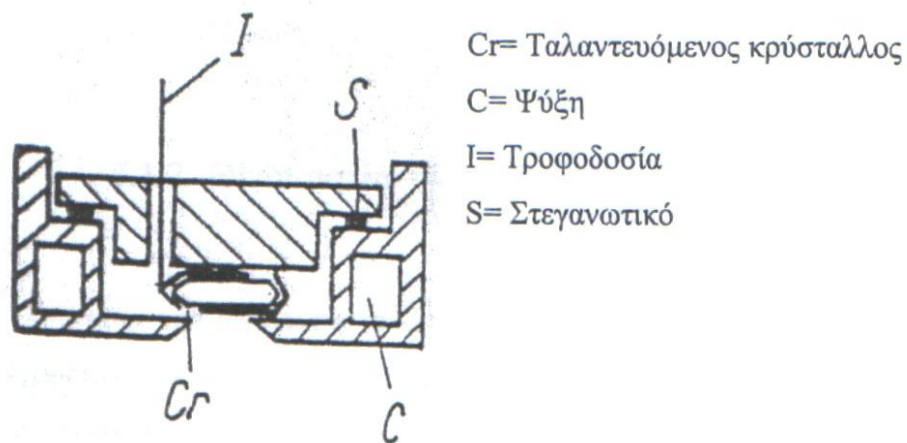
Η σταθερά  $k$  εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του συστήματος του πιεζοκρυστάλλου και είναι :

$$k = 0.474 \cdot 10^8 \quad (\text{Hz}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^2), \text{ σύμφωνα με τη σχέση:}$$

$$k = f^2 (A^3/N \cdot g \cdot A) \quad (\text{Σχέση 4.4.2})$$

$f$  : ιδιοσυχνότητα κρυστάλλου  
 $A'$  : επιφάνεια εναπόθεσης υλικού  
 όπου,  
 $A$  : επιφάνεια κρυστάλλου  
 $N$  : σταθερά συχνότητας εξαρτώμενη από τα  
 χαρακτηριστικά του χαλαζία  
 $\rho_q$  : πυκνότητα χαλαζία

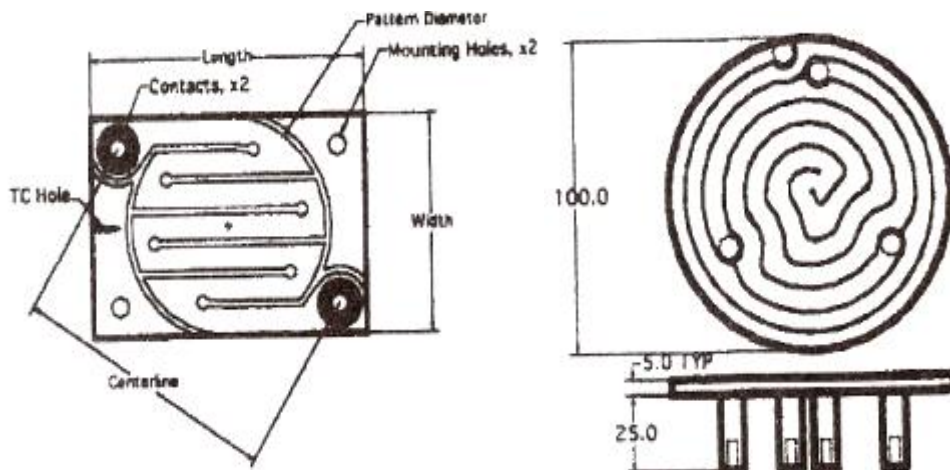
Στην παρακάτω σχηματική απεικόνιση (Σχήμα 4.4.1) παριστάνεται το σύστημα του πιεζοκρυστάλλου



**Σχήμα 4.4.1:** Σχηματική αναπαράσταση συστήματος πιεζοκρυστάλλου πειραματικής διάταξης

#### 4.4.2. Θερμαντικό Στοιχείο Ελέγχου Θερμοκρασίας Υποστρώματος

Πυρήνας του θερμαντικού στοιχείου είναι μία κεραμική πλάκα (Kurt Lesker), η οποία προσαρμόζεται καταλλήλως σε βάση ειδικά κατασκευασμένη για να υποδεχτεί το θερμαντικό στοιχείο. Πάνω σ' αυτήν τοποθετείται το υπόστρωμα. Το θερμαντικό στοιχείο είναι επικαλυμμένο με κράμα νιτριδίου του βορίου ( Pyrolytic Boron Nitride, PBN), προκειμένου να προστατεύεται από την οξείδωση. Ολόκληρο το σύστημα του θερμαντικού στοιχείου ελέγχεται εξωτερικά του θαλάμου κενού από ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας (temperature controller). Η μέτρηση της θερμοκρασίας μεταξύ του θερμαντικού και του ελεγκτή θερμοκρασίας γίνεται μέσω ενός θερμοζεύγους τύπου J, το οποίο είναι κατάλληλα βαθμονομημένο.



Σχήμα 4.5.1: Σχηματική αναπαράσταση του θερμαντικού στοιχείου Kurt Lesker

## **5. ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΘΕΡΜΑΝΤΙΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ**

### **5.1. Εργασίες προετοιμασίας διάταξης υψηλού κενού**

Στην πειραματική διάταξη πραγματοποιήθηκαν αρκετές εργασίες συντήρησης και ορισμένες επισκευές. Οι εργασίες αυτές πραγματοποιήθηκαν με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης της διάταξης και την ομαλή λειτουργία της.

Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν τα εξής:

1. Χημικός καθαρισμός του γυάλινου περιβλήματος του θαλάμου. Αυτό ήταν απαραίτητο, για την βελτίωση των τιμών κενού, εφόσον προγενέστερες επιστρώσεις είχαν μολύνει το περίβλημα.
2. Συνολική επισκευή της μηχανικής-περιστροφικής αντλίας. Αρχικά αλλάχτηκε ο ιμάντας της μηχανής δεδομένου ότι ο παλιός είχε φθαρεί με αποτέλεσμα να χάνεται σημαντικό ποσοστό της μετάδοσης ισχύος. Εν συνεχεία, επισκευάστηκε και η μηχανή της αντλίας, στην οποία διαπιστώθηκε ότι είχε βλάβη το πηνίο της. Προκειμένου να μην μολύνεται ο θάλαμος από την καύση λαδιών, αλλά και για να είναι τα λάδια συμβατά με τη λειτουργία της αντλίας, κατόπιν σχετικής έρευνας, επιλέχτηκε ο κατάλληλος τύπος λαδιών (βαθμός ιξώδους και πυκνότητα λαδιών).
3. Αλλάχτηκαν όλα τα ελαστικά μέρη-μονώσεις μεταξύ της μηχανικής αντλίας και της διάταξης. Αυτό ήταν απαραίτητο προκειμένου να κλείσουν διαρροές που καθιστούσαν αδύνατον τη δημιουργία ικανοποιητικών τιμών κενού.



4. Αλλάχτηκαν όλα τα λάστιχα που τροφοδοτούν τη διάταξη με νερό και άζωτο. Επιλέχτηκαν νέα, πιο ανθεκτικά σε μεγάλες πιέσεις και συνδέθηκαν στη διάταξη με τρόπο τέτοιο που να μην αφήνει διαρροές.
5. Επισκευάστηκε το σύστημα τροφοδοσίας της διάταξης στο εσωτερικό του θαλάμου κενού, μέσω ηλεκτροκόλλησης των ηλεκτροδίων.
6. Επισκευάστηκε ο μηχανισμός ανύψωσης- «γερανός»- του θαλάμου καθώς και οι αισθητήρες του, οι οποίοι προστατεύουν το γυάλινο περίβλημα από το βάρος της μεταλλικής οροφής του θαλάμου.

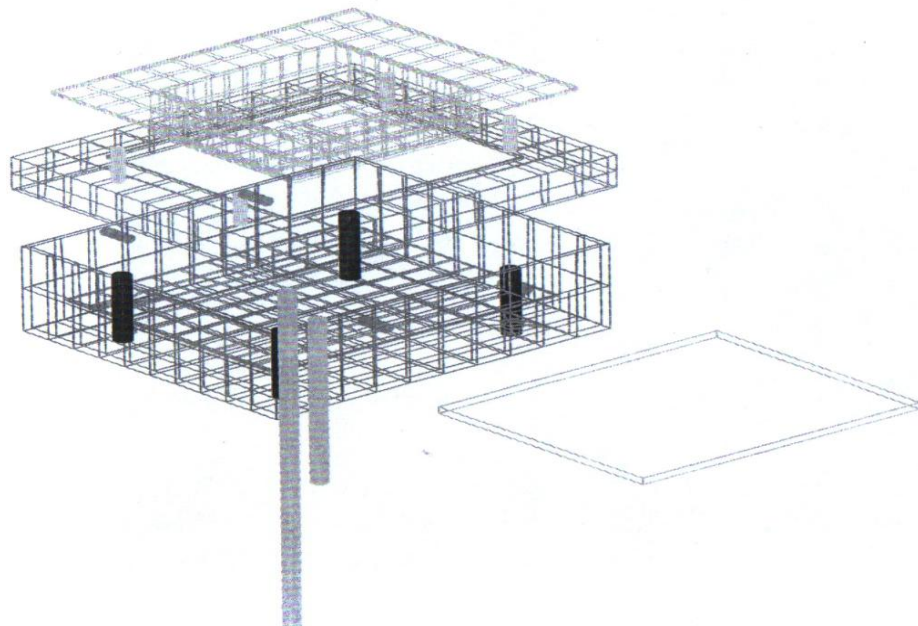
Όλες οι παραπάνω εργασίες πραγματοποιήθηκαν βήμα προς βήμα αξιοποιώντας υπάρχουσες υποδομές και υλικά.

Επιτεύχθηκε, σε ικανοποιητικό βαθμό, η αποκατάσταση του μηχανικού τμήματος της διάταξης, ώστε να καταστεί λειτουργική, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις διαρκώς βελτιωνόμενες τιμές κενού ως και  $10^{-6}$  mbar καθώς προχωρούσαν οι εργασίες συντήρησης.

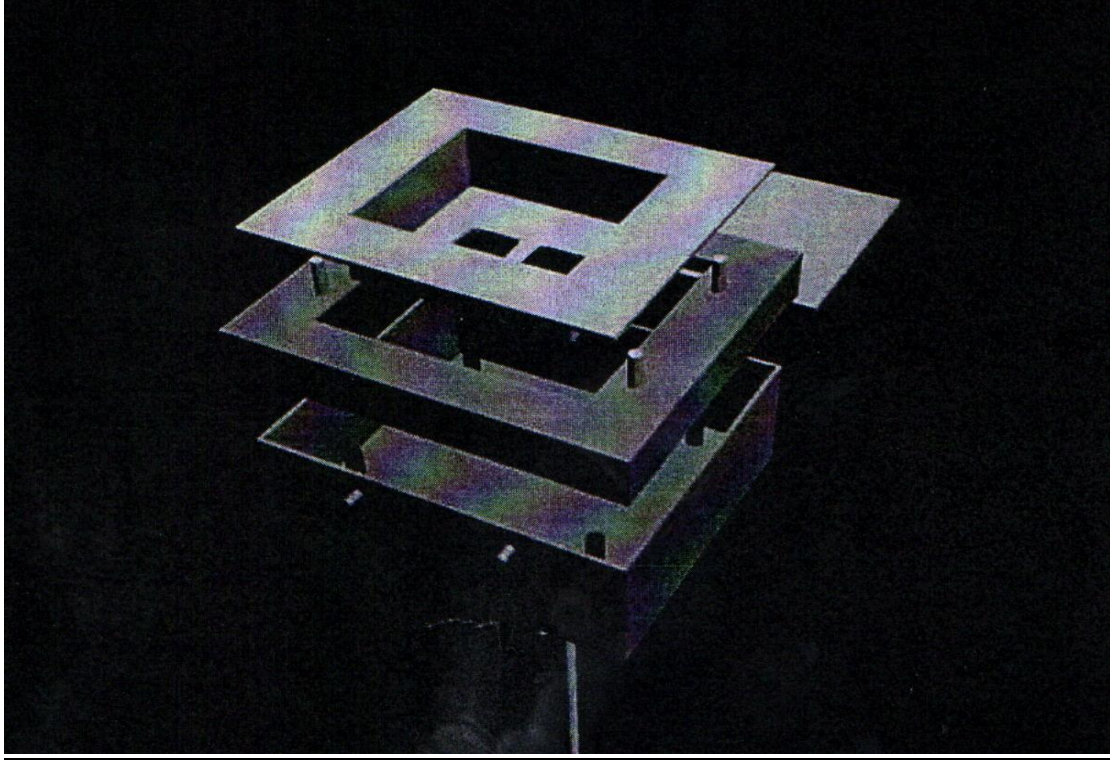
## 5.2. Εργασίες προετοιμασίας διάταξης Θερμαντικού Στοιχείου και μετρήσεις συναρτήσεως της Θερμοκρασίας

Κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας συναρμολογήθηκε η βάση-υποδοχή της κεραμικής πλάκας Kurt Lesker, τα σχέδια της οποίας απεικονίζονται στα σχεδιαγράμματα 5.2.1 και 5.2.2.

Προκειμένου να ελεγχθεί η λειτουργικότητα του θερμαντικού στοιχείου, ώστε να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά εντός της διάταξης ΕΒΕ υπό κενό, έγιναν μετρήσεις εκτός θαλάμου κενού. Για το σκοπό αυτό, έγινε συναρμολόγηση του συστήματος «κεραμική πλάκα - ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας». **Στόχος των μετρήσεων ήταν ο έλεγχος της θερμοκρασίας στο θερμαντικό στοιχείο.** Αυτό οδήγησε στο να ληφθούν Χαρακτηριστικές Καμπύλες Θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο, ώστε να μελετηθεί η ορθή λειτουργία του θερμαντικού στοιχείου, δηλαδή η δυνατότητά του να ανταποκρίνεται σε συγκεκριμένες επιθυμητές θερμοκρασίες και να τις διατηρεί σταθερές στο χρόνο. Εφόσον αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί εξωτερικά, θα μπορούσε αντίστοιχα να υπάρχει η ίδια και καλύτερη απόκριση του συστήματος εντός του θαλάμου κενού, όπου το περιβάλλον είναι πιο σταθερό και ελεγχόμενο.



Σχεδιάγραμμα 5.2.1.: Σχέδιο της βάσης της κεραμικής πλάκας ή «φουρνάκι»



**Σχεδιάγραμμα 4.5.3:** Ακριβής απεικόνιση βάσης-υποδοχέα της θερμαντικής πλάκας Kurt Lesker

Οι προεργασίες που έγιναν ώστε να προετοιμαστούν οι μετρήσεις παρουσιάζονται παρακάτω:

Αρχικά τοποθετήθηκε η κεραμική πλάκα πάνω σε μονωτικό υπόβαθρο (κεραμίδι). Εν συνεχεία, η κεραμική πλάκα συνδέθηκε με καλώδια (στα δύο μεταλλικά άκρα) με το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας (temperature controller). Έπειτα, προσαρμόστηκε ένα θερμοζεύγος τύπου J πάνω στην κεραμική πλάκα σε σημείο τέτοιο ώστε να γίνεται καλή επαφή. Για την εξασφάλιση της συμβατότητας της πλάκας με τον ελεγκτή θερμοκρασίας (temperature controller), παρεμβλήθηκε μετασχηματιστής, ο οποίος μετατρέπει το σήμα των 220 V από τον ελεγκτή θερμοκρασίας σε 110 V για την τροφοδοσία του θερμαντήρα. Αφού

εξασφαλίστηκαν τα παραπάνω, μπήκε σε λειτουργία ο ελεγκτής θερμοκρασίας. Μέσω ενός ειδικού προγράμματος έγινε εφικτή η λήψη χαρακτηριστικών καμπυλών θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο. Οι χαρακτηριστικές αυτές καμπύλες ήταν ένα από τα ζητούμενα της εργασίας, ώστε να περιοριστούν τυχόν διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, εφόσον στόχος είναι η όσο το δυνατόν σταθεροποίησή της και ο έλεγχός της.

Προς τούτο, κρίθηκε σκόπιμο, να ελεγχθεί η απόκριση του συστήματος «θερμαντικό στοιχείο με κεραμική πλάκα - ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας» στις θερμοκρασίες  $50^{\circ} C$ ,  $100^{\circ} C$ ,  $150^{\circ} C$  και  $200^{\circ} C$ . Δεν κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθούν μετρήσεις σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ώστε, σε αυτήν τη φάση, να προστατευτούν η κεραμική πλάκα από άσκοπες καταπονήσεις και ο μεταλλικός υποδοχέας από την οξείδωση κατά την θέρμανσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Θα πρέπει να επισημανθεί, ότι πάρθηκαν αρκετές μετρήσεις και έγιναν πολλές ρυθμίσεις έως ότου καταλήξει το σύστημα να λειτουργεί ομαλά. Οι μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή συμπερασμάτων, αλλά και αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση του συστήματος, καθώς και διάφορες άλλες δοκιμές, παρατίθενται εξ' ολοκλήρου στο σχετικό παράρτημα (*Παράρτημα 1ο*).

Για παράδειγμα, χρειάστηκαν αρχικές δοκιμαστικές μετρήσεις, ώστε να οριστεί η συχνότητα καταγραφής της θερμοκρασίας από το σύστημα. Από την απόκριση του συστήματος και τη συμπεριφορά του, συμπεραίνει κανείς ότι η συχνότητα καταγραφής θα έπρεπε να είναι σχετικά μεγάλη, δηλαδή οι καταγραφές συχνές. Ο λόγος είναι, ότι το σύστημα παρουσιάζει διακυμάνσεις σε ακαθόριστα και άτακτα χρονικά διαστήματα. Οι διακυμάνσεις είναι σημαντικό να καταγράφονται, διότι βοηθούν στη διεξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων είτε για την σταθερότητα του συστήματος, είτε για την αστάθειά του και το βαθμό της αστάθειας. Η πληροφορία αυτή χάνεται ως ένα βαθμό, εάν οι μετρήσεις παίρνονται σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

Επιπλέον απαιτήθηκε να μελετηθεί η λειτουργία του ελεγκτή θερμοκρασίας (*model 89000-10/15 της εταιρείας Cole-Parmer*) ώστε να γίνουν οι κατάλληλες

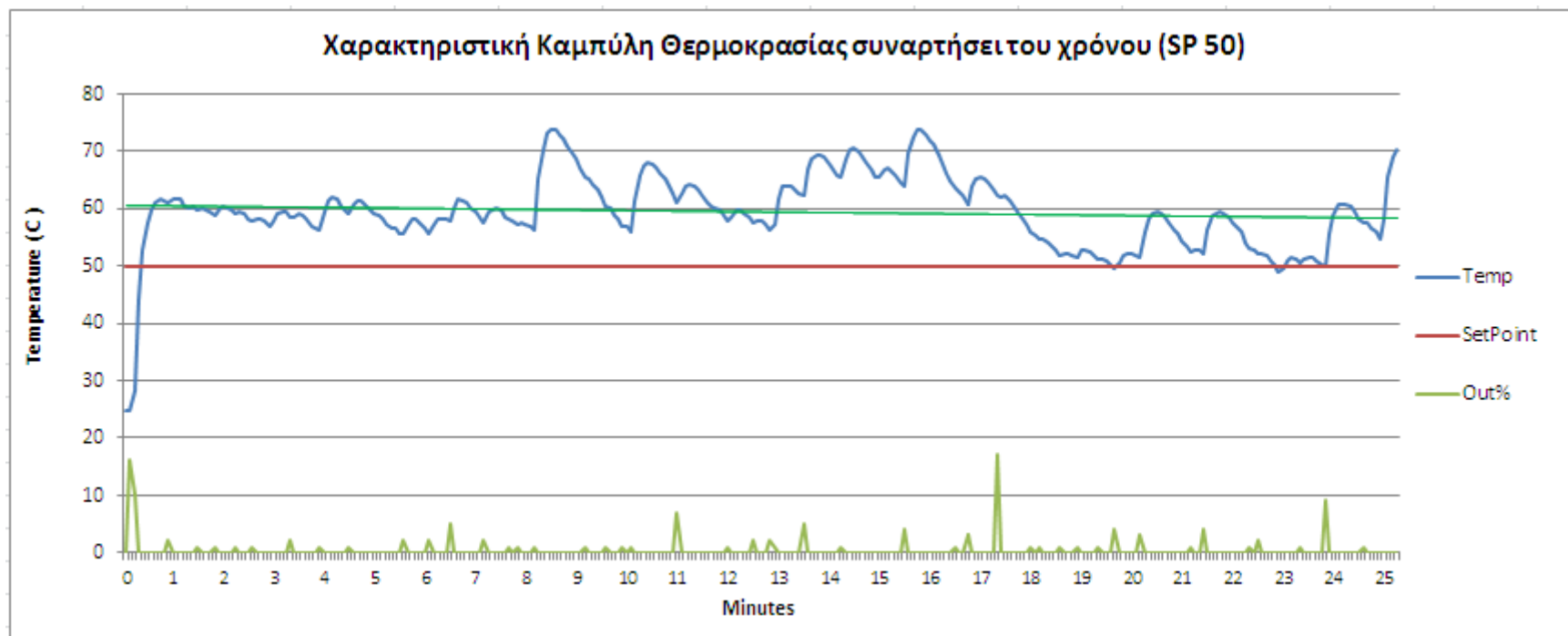
ρυθμίσεις και προσαρμογές στις ανάγκες των μετρήσεων. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το WinTC και είναι πλήρως προσαρμοσμένο στον ελεγκτή θερμοκρασίας. Έτσι, πέραν των μεταβλητών παραμέτρων που χρειάζεται κάθε φορά να αλλάζουν σύμφωνα με τις ανάγκες των μετρήσεων, επιλέχτηκε συγκεκριμένη παραμετροποίηση. Οι παράμετροι και η ρύθμισή τους περιγράφονται στο εγχειρίδιο του ελεγκτή θερμοκρασίας και αφορούν δικλείδες ασφαλείας θερμοκρασίας (alarm σε περίπτωση που ξεπεραστεί συγκεκριμένη τιμή), επιλογή-ρύθμιση του θερμοζεύγους καθώς και ρυθμίσεις για τη μορφή παρουσίασης των αποτελεσμάτων (graph setup). Σημαντική είναι η ρύθμιση της λειτουργίας σε mode On/Off και PID. Κατά τη λειτουργία On/Off το σύστημα παρέχει τάση, όταν η θερμοκρασία αποκλίνει από τα άνω και κάτω όρια που δηλώνονται ως αρχικές παράμετροι στην αρχή των μετρήσεων. Κατά τη λειτουργία PID, το σύστημα επιδιώκει τη μέγιστη δυνατή σταθερότητα. Προς τούτο, προσπαθεί να αντληφθεί τις αυξομειώσεις στη θερμοκρασία και αντίστοιχα να διορθώνει διαρκώς την παροχή τάσης με στόχο τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας. Για τους σκοπούς της συγκεκριμένης εργασίας, εξυπηρετεί η λειτουργία PID. Παρόλα αυτά, όμως, έγιναν και δοκιμές σε On/Off λειτουργία για τη μελέτη της απόκρισης και της κατάστασης του συστήματος συνολικά.

### 5.2.1. Αποτελέσματα: Χαρακτηριστικές Καμπύλες Θερμοκρασίας

Στις αμέσως επόμενες σελίδες παρατίθενται τα διαγράμματα των χαρακτηριστικών καμπυλών θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου. Στα διαγράμματα παρατηρούμε 3 βασικές καμπύλες. Η καμπύλη **SetPoint** (κόκκινο χρώμα) αναφέρεται στην επιθυμητή θερμοκρασία στην οποία επιδιώκουμε να σταθεροποιήσουμε το σύστημα. Η καμπύλη **Temp** (μπλε χρώμα) είναι η χαρακτηριστική καμπύλη που διαμορφώνεται συναρτήσει του χρόνου, ενώ η καμπύλη **Out%** (πράσινη καμπύλη) δείχνει την παροχή τάσης, **σε ποσοστό επί της συνολικής ισχύος**, με την οποία ο ελεγκτής θερμοκρασίας τροφοδοτεί το σύστημα ανά πάσα στιγμή. Για την καλύτερη ερμηνεία και επεξεργασία των αποτελεσμάτων έχουν σχεδιαστεί οι ευθείες (σκουρό πράσινο) που προσεγγίζουν κατά βέλτιστο τρόπο τα σημεία μέτρησης της Temp (μπλε καμπύλη).

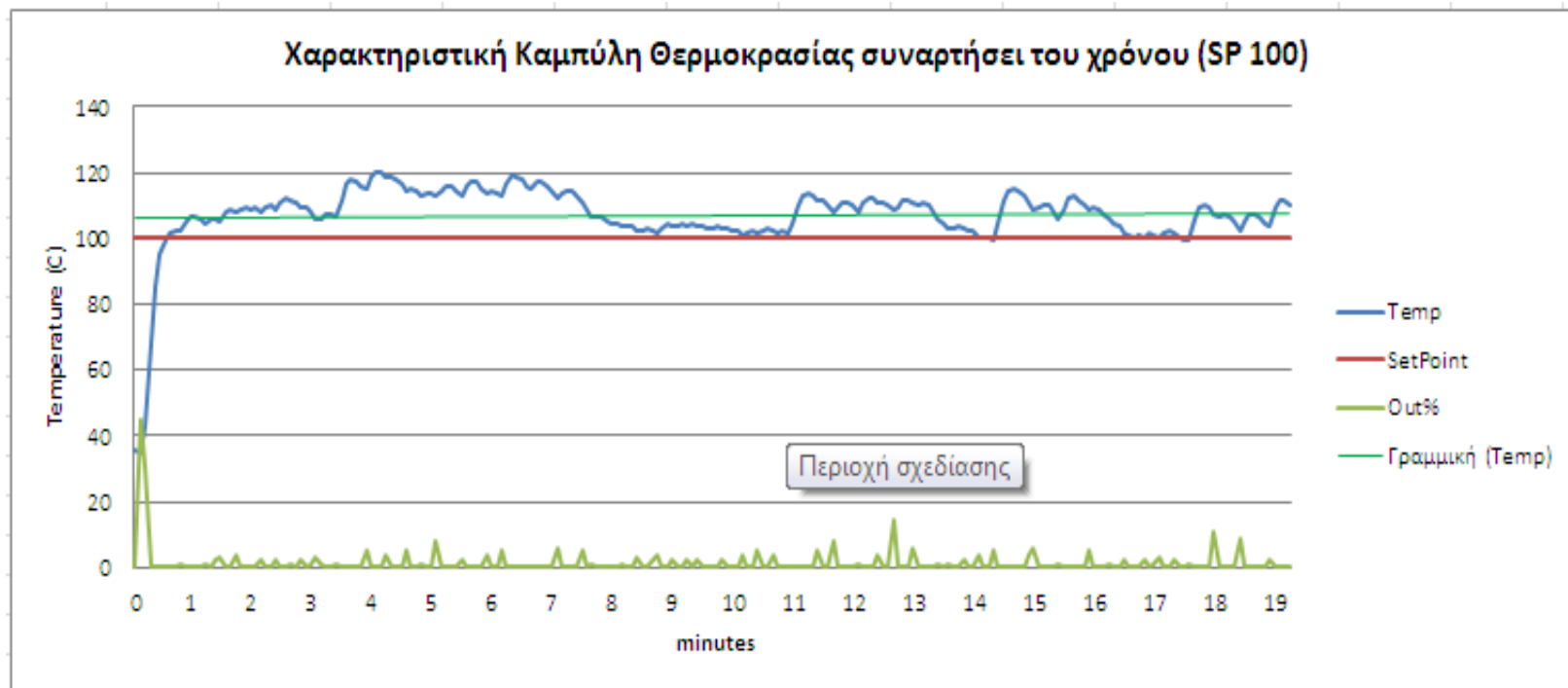
✓ 1<sup>η</sup> Χαρακτηριστική καμπύλη

Χαρακτηριστικά μέτρησης: Θερμοκρασία περιβάλλοντος : 19 °C/ Set Point ( SP) : 50 °C/ Χρόνος απόκρισης: 5 sec



✓ 2<sup>η</sup> Χαρακτηριστική καμπύλη

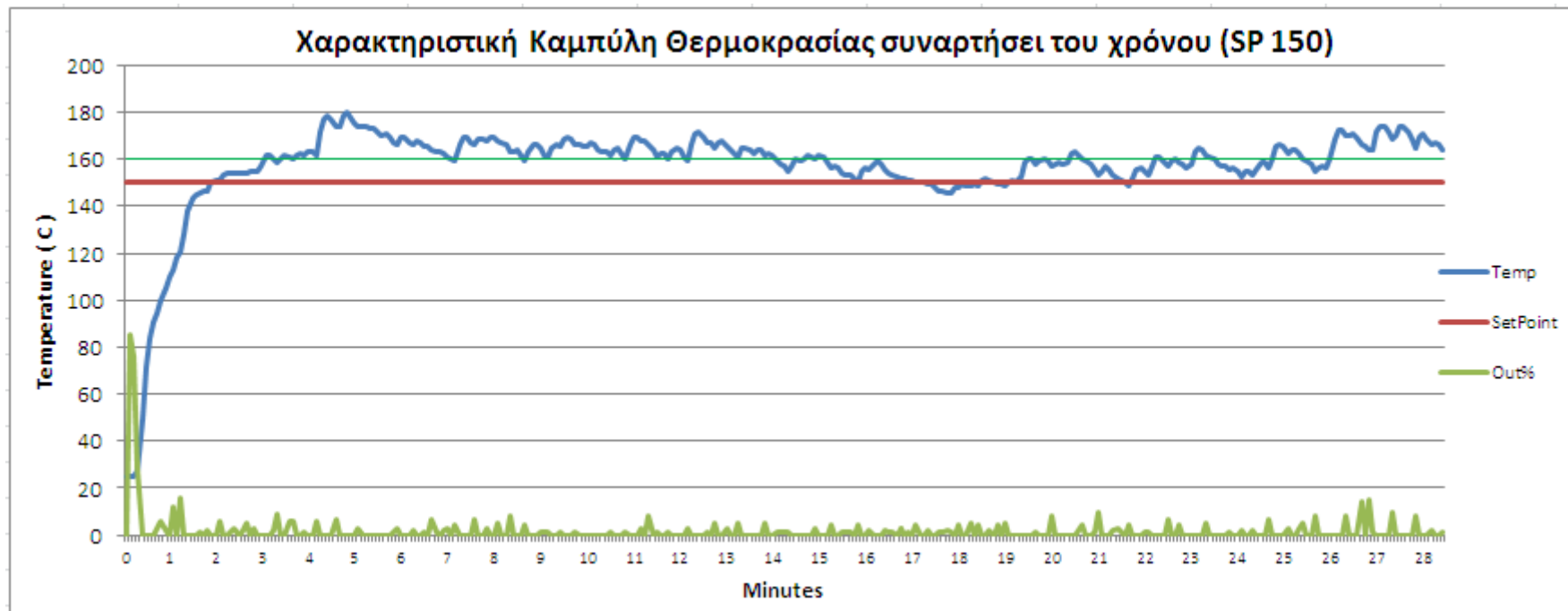
Χαρακτηριστικά μέτρησης: Θερμοκρασία περιβάλλοντος : 19 °C/ Set Point ( SP) : 100 °C/ Χρόνος απόκρισης: 5 sec





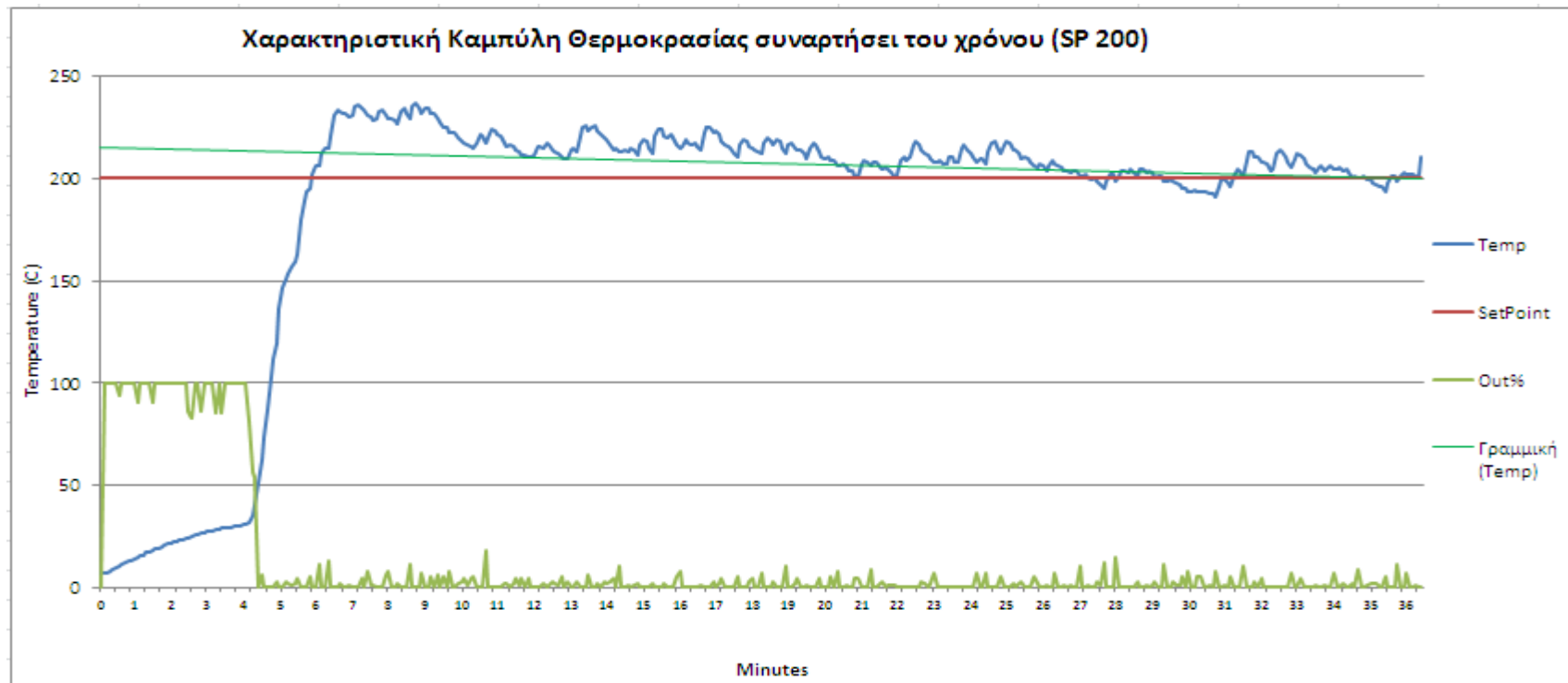
✓ 3<sup>η</sup> Χαρακτηριστική καμπύλη

Χαρακτηριστικά μέτρησης: Θερμοκρασία περιβάλλοντος : 19 °C/ Set Point ( SP ) : 150 °C/ Χρόνος απόκρισης: 5 sec



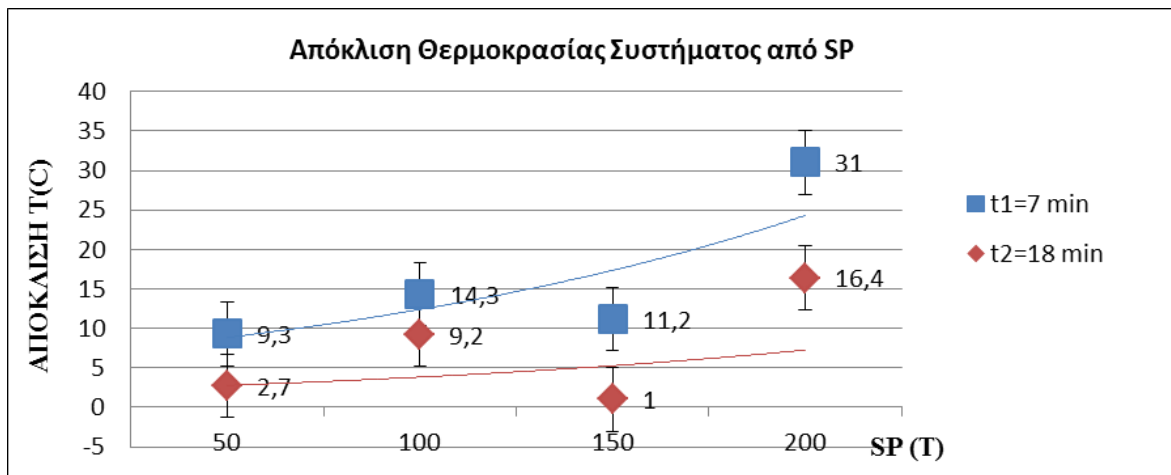
✓ 4<sup>η</sup> Χαρακτηριστική καμπύλη

Χαρακτηριστικά μέτρησης: Θερμοκρασία περιβάλλοντος : 19 °C/ Set Point ( SP ) : 200 °C/ Χρόνος απόκρισης: 5 sec



## 6. ΣΥΛΛΟΓΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ & ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 6.1. Απόκλιση Θερμοκρασίας Συστήματος από SP



Διάγραμμα 1: Θερμοκρασιακή Απόκλιση Συστήματος από την SP για t1= 7min και t2=18min

#### Πίνακας Δεδομένων :

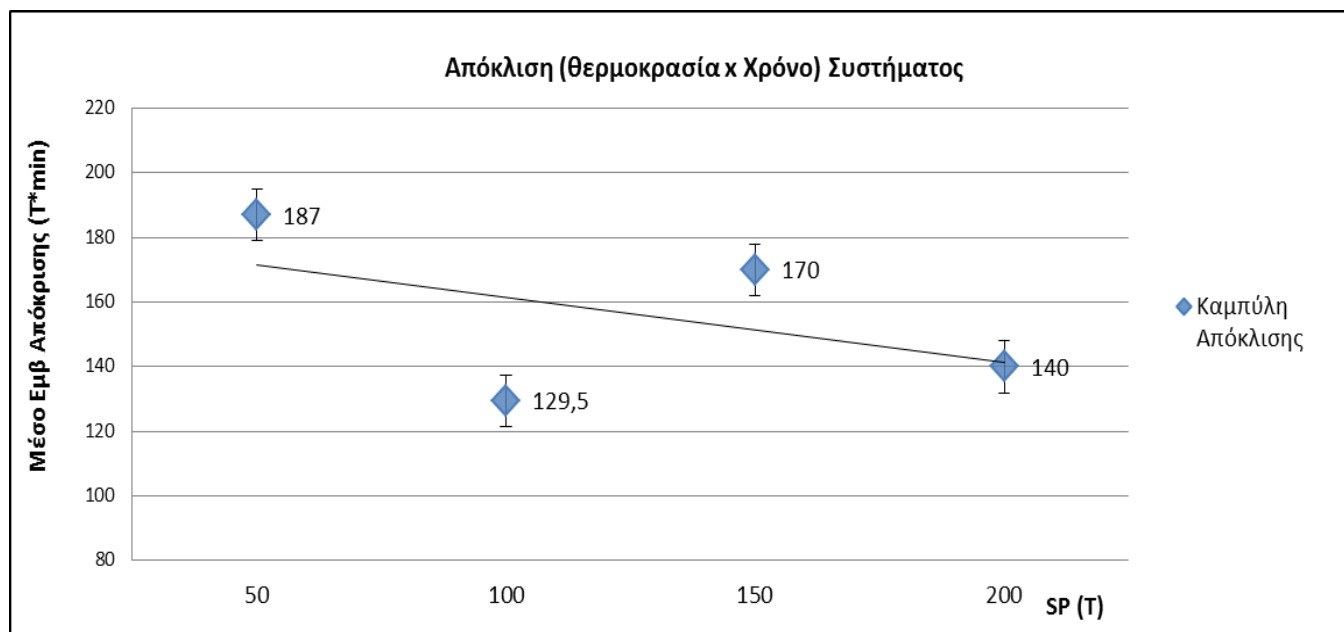
		50	100	150	200
t1 (7min)	Temp	59,00	114,3	161,2	231
	Απόκλιση	9,00	14,30	11,20	31,00
t2 (18min)	Temp	52,70	109,2	149	216,4
	Απόκλιση	2,70	9,20	1,00	16,40

Στο παραπάνω συλλογικό διάγραμμα (Διάγραμμα 1) απεικονίζονται **2 καμπύλες** για δύο ξεχωριστές χρονικές στιγμές των μετρήσεων. Οι χρονικές στιγμές που επιλέχθηκαν είναι **7 min** και **18 min** ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά του συστήματος στην αρχική φάση και, αφού ξεκινήσει η σταθεροποίησή του, σε κάποια μεταγενέστερη φάση, ώστε να υπάρχει ικανό χρονικό διάστημα για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων. Στο διάγραμμα μελετάται η απόκλιση της θερμοκρασίας από την επιδιωκόμενη κάθε φορά θερμοκρασία.

### **Συμπεράσματα & Παρατηρήσεις:**

1. Η απόλυτη τιμή της απόκλισης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και μειώνεται με την πάροδο του χρόνου
2. Η απόλυτη τιμή της απόκλισης αυξάνει για μεγαλύτερες θερμοκρασίες
3. Το σύστημα με το χρόνο τείνει να σταθεροποιηθεί στην επιδιωκόμενη θερμοκρασία (Set-Point =SP)

## 6.2. Απόκλιση (Θερμοκρασίας x Χρόνο) Συστήματος



Διάγραμμα 2: Καμπύλη απόκλισης (Θερμοκρασία x Χρόνο) Συστήματος

### Πίνακας Δεδομένων:

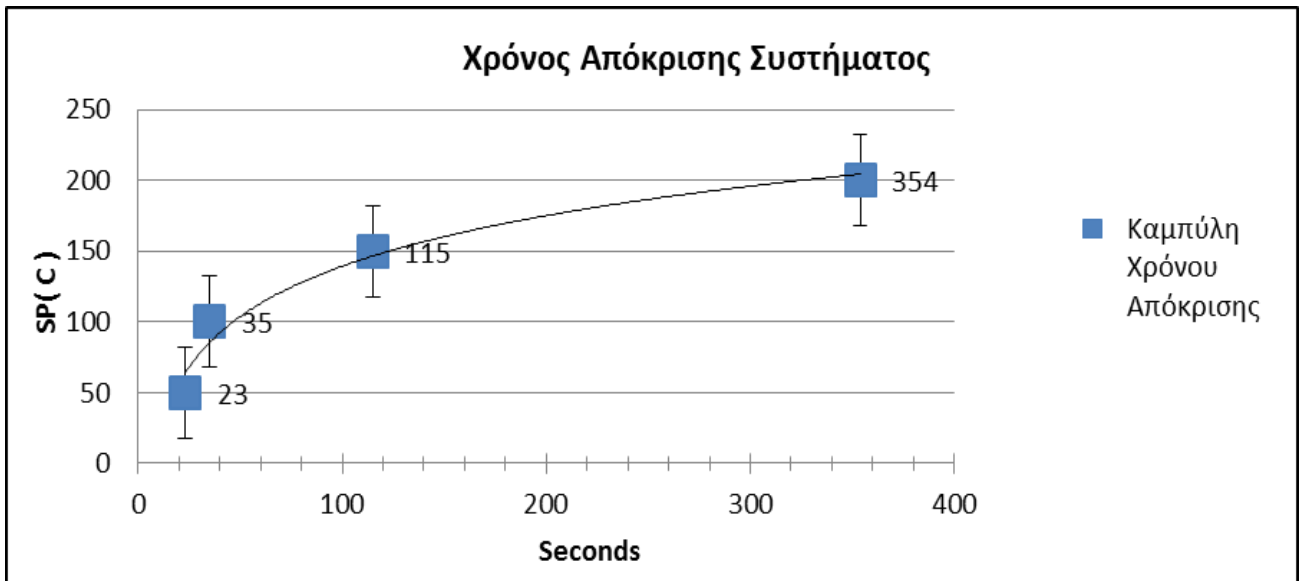
Temp	Μέσο Εμβ. απόκλισης
50	187
100	129,5
150	170
200	140

Στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 2), ο κάθετος άξονας είναι το εμβαδόν που περικλείεται μεταξύ των γραμμικών προσεγγίσεων στα διαγράμματα των χαρακτηριστικών καμπυλών της θερμοκρασίας (κεφάλαιο 5.2.1.) και της σταθερής καμπύλης Set Point. Τα εμβαδά υπολογίστηκαν για το χρονικό διάστημα μεταξύ του σημείου που η καμπύλη Temp τέμνει για πρώτη φορά την καμπύλη SetPoint και ως τα 19 min.

### **Συμπεράσματα & Παρατηρήσεις:**

1. Το σύστημα εμφανίζει ελάχιστη απόκλιση από την SP για υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλους χρόνους

### 6.3. Χρόνος Απόκρισης Συστήματος



Διάγραμμα 3: Χρόνος απόκρισης συστήματος

#### Πίνακας Δεδομένων :

SP	Seconds
50	23
100	35
150	115
200	354

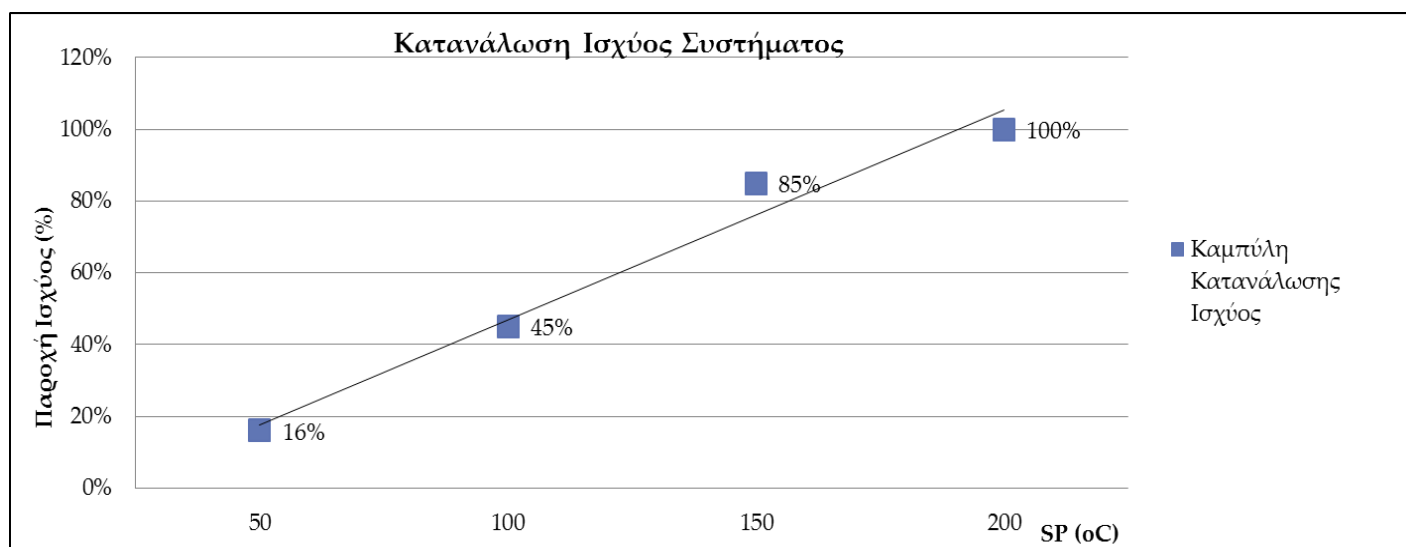
Το παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 3) δείχνει την **χρονική απόκριση του συστήματος** έως ότου φτάσει για πρώτη φορά στην επιδιωκόμενη θερμοκρασία SetPoint. Επιπλέον, έχει ληφθεί υπόψη τυπικό σφάλμα μετρήσεων, από το οποίο προκύπτει η γραμμική προσέγγιση. Το **τυπικό σφάλμα θεωρήθηκε 30 °C**, όσο και η μέγιστη απόκλιση από το SetPoint που παρατηρήθηκε στο *διάγραμμα 1* της Θερμοκρασιακής Απόκλισης.

### **Συμπεράσματα & Παρατηρήσεις:**

1. Ο χρόνος απόκρισης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας
2. Στην ιδανική περίπτωση ελαχιστοποίησης των σφαλμάτων, η χρονική απόκριση τείνει να γίνει γραμμική και είναι ανάλογη της θερμοκρασίας



## 6.4. Καμπύλη Κατανάλωσης Ισχύος



Διάγραμμα 4: Απόκριση ισχύος

### Πίνακας Δεδομένων:

SP	Ποσοστό μέγιστης παρεχόμενης Ισχύος	Χρόνος επίτευξης μέγιστης παροχής ( sec)
50	16%	10
100	45%	10
150	85%	10
200	100%	10

Στο παραπάνω διάγραμμα μελετάται η συμπεριφορά του τρόπου παροχής ισχύος στο σύστημα. Επιλέχτηκε να μελετηθεί η αρχική φάση εκκίνησης λειτουργίας, όπου παρέχεται μεγάλη ισχύς στο σύστημα προκειμένου να προσεγγιστεί η επιδιωκόμενη θερμοκρασία. Μελετάται, δηλαδή, το ίδιο διάστημα όπως και στο διάγραμμα 3 του χρόνου απόκρισης του συστήματος.

### **Συμπεράσματα & Παρατηρήσεις:**

1. Η κατανάλωση ισχύος κατά το χρόνο απόκρισης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας

Ας σημειωθεί, ότι η μέγιστη παροχή ισχύος κατά το χρόνο απόκρισης λαμβάνει χώρα 10 sec μετά την έναρξη λειτουργίας σε όλες τις μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί και ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας SP.

## 7. ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 7.1. Η πειραματική διάταξη

Κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, έγινε σημαντική προσπάθεια ώστε να συντηρηθούν διάφορα τμήματα της διάταξης EBE με σκοπό να βελτιωθεί η λειτουργικότητα και η αποτελεσματικότητά της.

Κατέσται εφικτό, καταρχήν, να μελετηθεί, να κατανοηθεί και να καταγραφεί η λειτουργία της διάταξης στο σύνολό της, πράγμα που είναι αναγκαίο για οποιοδήποτε μελλοντική εργασία. Επιπλέον, προχώρησαν σημαντικές βελτιώσεις στη διάταξη, οι οποίες έχουν αυξήσει την αποδοτικότητά της με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται κενό της τάξης των  $10^{-5}$  mbar. Για να τεθεί σε λειτουργία το κανόνι-ηλεκτρονίων (e-gun) απαιτείται κενό  $< 10^{-6}$  mbar.

Για την ανάπτυξη υμενίων βέλτιστης ποιότητας, απαιτείται αρχικό κενό της τάξης των  $10^{-8}$  mbar.

**Με την αποκατάσταση του βασικού τμήματος της διάταξης, λειτουργούν ικανοποιητικά τα μηχανικά τμήματα (μηχανική αντλία-ρότορας, μηχανισμός ανύψωσης θαλάμου κτλ.) καθώς και τα ηλεκτρονικά συστήματα (ηλεκτρική τροφοδοσία, κανόνι-ηλεκτρονίων, ανιχνευτές πίεσης, λαμπτήρες πυράκτωσης, κτλ.), ενώ προχώρησαν εξ ίσου ικανοποιητικά σημαντικές εργασίες στεγανοποίησης.**

Σε επόμενη φάση, προτείνεται να γίνει περαιτέρω στεγανοποίηση της διάταξης, ώστε να αποκατασταθούν τυχόν μικρές διαρροές και να επιτευχθούν μεγαλύτερες τιμές κενού εντός του θαλάμου. Επιπλέον, προτείνεται η αντικατάσταση της μηχανικής αντλίας με συμβατή υψηλότερης απόδοσης.

## **7.2. Το σύστημα Θερμαντικό Στοιχείο – Ελεγκτής Θερμοκρασίας**

Η ορθή λειτουργία του συστήματος αυτού, δηλαδή η δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας αποτέλεσε το βασικό πειραματικό στόχο και σκοπό της εργασίας. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προκύπτει ότι:

**Το σύστημα Θερμαντικό Στοιχείο – Ελεγκτής Θερμοκρασίας έχει τη δυνατότητα να προσεγγίζει τις επιθυμητές θερμοκρασίες με απόκλιση 8 ως 10 °C. Η σχετικά μεγάλη απόκλιση οφείλεται στο γεγονός, ότι ο αισθητήρας θερμοκρασίας δεν ήταν ενσωματωμένος στο θερμαντικό στοιχείο και ότι οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στην ατμόσφαιρα.**

Το σύστημα εμφανίζει ταχεία επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας και επαναληψιμότητα των βασικών χαρακτηριστικών του, όπως θερμοκρασιακή απόκλιση, θερμοκρασιακή απόκλιση x χρόνος, χρόνος απόκρισης, κατανάλωση ισχύος.

Ο Ελεγκτής Θερμοκρασίας λειτουργεί ορθά. Η απόκρισή του καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων ήταν η αναμενόμενη και λειτουργούσε με τον ίδιο τρόπο στις διάφορες μεταβολές.

**Λειτουργίες που θα πρέπει να ελέγχονται καλύτερα και που αποτελούν παράγοντες αστάθειας του συστήματος θα πρέπει να αναζητηθούν:**

### **α) στο θερμοζεύγος και β) στο θερμαντικό στοιχείο**

Σε ότι αφορά το θερμοζεύγος, πέραν της βαθμονόμησης που πρέπει να είναι σωστή, έχει μεγάλη σημασία να κάνει καλή επαφή με το θερμαντικό στοιχείο.

Σε ότι αφορά το θερμαντικό στοιχείο, η συχνή χρήση δημιουργεί φυσική κόπωση και φθορά και άρα επηρεάζεται η σωστή απόκριση και λειτουργία του. Για το λόγο αυτό και προκειμένου να προφυλαχτεί το στοιχείο, οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες μέχρι και 200 °C και το στοιχείο θερμάνθηκε για χρόνους ως 30 min. Σε όλες τις μετρήσεις παρατηρείται, ότι η σταθερότητα του συστήματος στην επιθυμητή θερμοκρασία είναι καλύτερη σε πιο υψηλές θερμοκρασίες (η επιθυμητή θερμοκρασία προσεγγίζεται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα).

**Τελικώς, προκύπτει ότι το σύστημα Θερμαντικό Στοιχείο – Ελεγκτής Θερμοκρασίας έχει μία ικανοποιητική συμπεριφορά για χρόνους έως και 30 min και φαίνεται να υπάρχουν περιθώρια περαιτέρω βελτίωσης της δυνατότητας ελέγχου της θερμοκρασίας.**

**Προτείνεται,** στο άμεσο μέλλον, να γίνουν μετρήσεις υπό κενό σε μεγαλύτερες ακόμα θερμοκρασίες και για μεγαλύτερο χρόνο θέρμανσης. Οι μετρήσεις αυτές θα είναι ιδιαίτερα χρήσιμες εφόσον δε θέτουν σε κίνδυνο το θερμαντικό στοιχείο.

Επιπλέον, θα πρέπει να βρεθεί τρόπος βελτίωσης της επαφής του θερμοζεύγους με το θερμαντικό στοιχείο, ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακόμα ακρίβεια των μετρήσεών.

Κατά τις μετρήσεις εντός του θαλάμου, υπό κενό, πρέπει να δοθεί προσοχή στη σωστή μόνωση του συστήματος και των καλωδίων τροφοδοσίας και στην αποφυγή οξείδωσης, εάν το κενό δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

## 8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1ο : ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Στο παρακάτω κεφάλαιο αναλύονται όλες οι μέθοδοι που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στις εγκαταστάσεις του ΕΜΠ, προκειμένου να μελετηθούν τα υλικά που θα επιστρωθούν μελλοντικά με την πειραματική διάταξη ΕΒΕ. Παρατίθενται οι μέθοδοι για λόγους πληρότητας και μελλοντικής αξιοποίησης. Ως εκ τούτου περιγράφονται οι δύο βασικές κατηγορίες μεθόδων χαρακτηρισμού, ο δομικός και ο οπτικός χαρακτηρισμός.

### 8.1. Δομικός Χαρακτηρισμός

#### 8.1.1. Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

Οι ακτίνες Χ είναι εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα, όπως το φως, αλλά με πολύ μικρότερο μήκος κύματος  $\lambda$  (0,02 ως 0,25nm). Όταν μία δέσμη ακτίνων Χ προσπέσει σε ένα κρυσταλλικό στερεό υπό κάποια γωνία  $\theta$  ως προς κάποια ομάδα κρυσταλλογραφικών επιπέδων, ένα μέρος της δέσμης ανακλάται από τον κρύσταλλο κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, ενώ το υπόλοιπο σκεδάζεται στο πλέγμα. Αν η διαφορά φάσης μεταξύ των σκεδαζόμενων ακτίνων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του  $2\pi$ , τότε έχουμε ενίσχυση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Με εφαρμογή του νόμου Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (n=1,2,3 \dots \text{ όπου } n \text{ η τάξη της περίθλασης}),$$

μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση  $d$  των κρυσταλλογραφικών επιπέδων του δείγματος.

Η απόσταση  $d$  είναι χαρακτηριστική για κάθε κρύσταλλο, αντιστοιχεί στην πλεγματική σταθερά του υλικού και με τον προσδιορισμό της γίνεται αναγνώριση του υλικού.

### **8.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι μία διάταξη που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια παράγονται με πυράκτωση νήματος βολφραμίου και επιταχύνονται υπό την επίδραση υψηλής τάσης, ενώ ταυτόχρονα εστιάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών και κατευθύνονται εν κενώ (για την αποφυγή παρεμβολών) σε μία πολύ λεπτή τομή του δείγματος που εξετάζεται. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος δημιουργώντας μία ανάγλυφη αναπαράσταση της επιφάνειας αυτής και παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα παρατήρησης και μεγέθυνσης των μορφολογικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας.

Η αρχή λειτουργίας του SEM βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μία επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μία καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας.

Η διακύμανση στην ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό αναπαράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

## 8.2. Οπτικός Χαρακτηρισμός

Τα ενεργειακά χάσματα των περισσότερων ημιαγωγών κυμαίνονται στην περιοχή 0-4 eV και τα αντίστοιχα μήκη κύματος από το υπεριώδες ως το υπέρυθρο. Το φως, ως ηλεκτρομαγνητικό κύμα υπακούει στις εξισώσεις Maxwell και όταν προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υλικού λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα της **ανάκλασης, διάθλασης, απορρόφησης και σκέδασης**.

Ανιχνεύοντας αυτά τα φαινόμενα με διάφορες μεθόδους, κυρίως με οπτικές μεθόδους, μπορούν να προσδιοριστούν αντίστοιχα μεγέθη που αφορούν χαρακτηριστικά της μικροδομής των χαλκοπυριτών.

Οι περισσότερες οπτικές μετρήσεις σε ημιαγώγιμα υλικά είναι επί το πλείστον **ελλειψομετρικές μετρήσεις**. Δεδομένου όμως ότι αυτού του είδους οι μετρήσεις επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφολογία (τραχύτητα) του υλικού, πιο αξιόπιστη μέθοδος, σε ότι αφορά στον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος, θεωρείται η **φασματοσκοπία διαμόρφωσης** και ιδιαίτερα η **φασματοσκοπία φωτοανακλαστικότητας**. Επίσης, το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος κρυστάλλων και γενικά υλικών υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας μπορεί να προσδιοριστεί με **φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας**.

### 8.2.1. Ελλειψομετρία

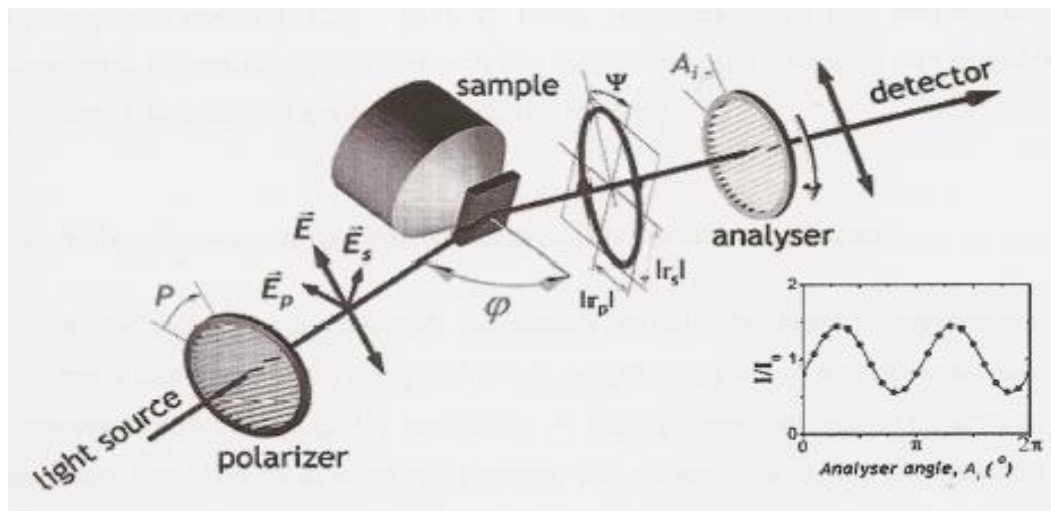
Η Ελλειψομετρία είναι μία από τις βασικές φασματοσκοπικές μεθόδους οπτικού χαρακτηρισμού. Οι οπτικές μέθοδοι, ελάχιστα επηρεάζουν το υπό μελέτη δοκίμιο, εφόσον πρόκειται για μη-καταστροφικές μεθόδους, και μπορούν να εφαρμοστούν με υψηλή φασματική, χρονική και χωρική διακριτική ικανότητα. Με τη μέθοδο της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας προσδιορίζεται η διηλεκτρική συνάρτηση  $\epsilon(\omega)$  του υλικού, και επομένως, ο δείκτης διάθλασης και ο συντελεστής απορρόφησης για μεγάλη περιοχή συχνοτήτων, συνήθως, από το NIR ( εγγύς υπέρυθρο/ 1.5eV ) ως το NUV ( εγγύς υπεριώδες/ 5.5eV ), και μάλιστα με υψηλή ακρίβεια, ευαισθησία και επαναληψιμότητα.



Η μέθοδος της ελλειψομετρίας είναι κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό πολυστρωματικών υλικών (ετεροδομών και υπερπλεγμάτων). Η διηλεκτρική συνάρτηση παρέχει πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή, για το πάχος και την δομική μορφολογία των στρώσεων καθώς και για την μορφολογία της επιφάνειας και των διεπιφανειών (τοπικές ανομοιογένειες και τραχύτητα).

### 8.2.2. Είδη ελλειψομέτρων

Οι απλούστερες ελλειψομετρικές διατάξεις είναι τα Ελλειψόμετρα-Μηδενισμού. Τα κυριότερα τμήματα μιας τέτοιας διάταξης είναι ο πολωτής (polarizer), το υπό μελέτη δείγμα (sample), ο αναλυτής (analyzer) και ο αντισταθμιστής φάσης (compensator), όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα



**Σχήμα 7.2.1:** Τα βασικά της διάταξης ενός ελλειψομέτρου. Δεξιά φαίνεται η ένταση του ανιχνευόμενου φωτός, ως συνάρτηση της σχετικής θέσης του αναλυτή και της έλλειψης που διατρέχει το άνυσμα της έντασης του πεδίου του ανακλώμενου φωτός.

Επιπροσθέτως στα βασικά τμήματα της διάταξης, απαραίτητα εξαρτήματα για την φασματοσκοπική ανάλυση είναι η πηγή φωτός μεγάλου φασματικού εύρους (π.χ.

φασματική λυχνία αλογόνου ή Xe), ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής (φωτοπολλαπλασιαστής ή δίοδος ημιαγωγού).

Ο πολωτής μετατρέπει την προσπίπτουσα δέσμη σε γραμμικά πολωμένη. Η κατάσταση πόλωσης του φωτός μεταβάλλεται λόγω της αλληλεπίδρασής του με το υπό μελέτη υλικό σε ελλειπτική. Ο αντισταθμιστής φάσης μηδενίζει τη διαφορά φάσης μεταξύ των δύο συνιστωσών της ανακλώμενης δέσμης, επαναφέροντας την κατάσταση πόλωσης σε γραμμική. Με διασταύρωση της διεύθυνσης του αναλυτή με την διεύθυνση πόλωσης της ανακλώμενης δέσμης μηδενίζεται η ένταση του ανιχνευόμενου φωτός. Για το λόγο αυτό, τα ελλειψόμετρα αυτού του τύπου ονομάζονται ελλειψόμετρα μηδενισμού.

Σε πιο σύγχρονες διατάξεις, τα φωτομετρικά ελλειψόμετρα, ανιχνεύεται η ένταση του ανακλώμενου φωτός στο ρυθμό διαμόρφωσης της κατάστασης πόλωσης του ανακλώμενου ή του προσπίπτοντος φωτός. Σ' αυτές τις διατάξεις δεν είναι πλέον απαραίτητος ο αντισταθμιστής φάσης. Ευρύτατα διαδεδομένος είναι ο τύπος ελλειψομέτρου με περιστρεφόμενο αναλυτή. Εδώ, το ανακλώμενο φως διαμορφώνεται στη συχνότητα περιστροφής του αναλυτή και ανιχνεύεται με αναφορά στη συχνότητα διαμόρφωσης με ενισχυτή εγκλειδωσης φάσης (lock-in)

### 8.2.3. Δεδομένα και επεξεργασία ελλειψομετρικών μετρήσεων

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό ελλειπτικά πολωμένου φωτός συχνότητας  $\omega$ , απαιτούνται 7 παράμετροι. Οι 3 από αυτές ορίζουν τον χωρικό προσανατολισμό του ηλεκτρομαγνητικού κύματος, ενώ οι υπόλοιπες 4 περιγράφουν τα χαρακτηριστικά της έλλειψης που διατρέχει το άνυσμα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου στο xy επίπεδο. Αν η διάδοση του φωτός περιορισθεί στη διεύθυνση z, οι υπόλοιπες 4 παράμετροι χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν τις συνιστώσες του πεδίου στις διευθύνσεις x και y:

$$E_x = E_{0x} e^{i(kz - \omega t - \delta x)}$$

$$E_y = E_{0y} e^{i(kz - \omega t - \delta y)}$$

Επομένως, για την περιγραφή της κατάστασης πόλωσης αρκούν τα πλάτη  $E_{ox}$ ,  $E_{oy}$  και οι φάσεις  $\delta_x$  και  $\delta_y$ . Άρα, οποιαδήποτε κατάσταση πόλωσης μπορεί να χαρακτηριστεί με ένα δυσδιάστατο διάνυσμα της μορφής:

$$\mathbf{E} = (E_{ox} e^{i\delta_x}, E_{oy} e^{i\delta_y})$$

όπου οι δύο συνιστώσες είναι γενικά μιγαδικοί αριθμοί. Τα διανύσματα αυτά ονομάζονται διανύσματα Jones και περιγράφουν το ελλειπτικά πολωμένο φως.

Η ένταση του φωτός προσδιορίζεται από το γινόμενο  $\mathbf{E}\mathbf{E}^*$ , ενώ ο λόγος συνιστωσών  $\left| \frac{E_x}{E_y} \right|$  και η διαφορά φάσης  $e^{i(\delta_y - \delta_x)}$  αρκεί για να χαρακτηρίσει την ελλειπτικότητα.

#### 8.2.4. Φασματοσκοπία διαμόρφωσης

Η μελέτη της διηλεκτρικής συνάρτησης μπορεί να γίνει, εκτός από την Ελλειψομετρία, και με τη χρήση φασματοσκοπίας διαμόρφωσης. Με αυτή τη μέθοδο, οι δομές του φάσματος της διηλεκτρικής συνάρτησης γίνονται εξαιρετικά ευκρινείς. Η φασματοσκοπία διαμόρφωσης ασχολείται με την μέτρηση και την ερμηνεία μεταβολών της οπτικής απόκρισης ενός συστήματος που προκαλούνται με κατάλληλη διαμόρφωση των συνθηκών μέτρησης. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με *εξωτερική*, είτε με *εσωτερική διαμόρφωση*.

Η εξωτερική διαμόρφωση περιλαμβάνει περιοδικές μεταβολές:

- Ενός εξωτερικού πεδίου, ηλεκτρικού ή μαγνητικού
- θερμοκρασίας
- πίεσης

Η εσωτερική διαμόρφωση περιλαμβάνει μεταβολές μιας εσωτερικής παραμέτρου του ίδιου του συστήματος όπως:

- κατάσταση πόλωσης
- μήκους κύματος

Η φασματοσκοπία διαμόρφωσης έχει αρκετά πλεονεκτήματα:

Είναι, γενικά, ευκολότερη η παρατήρηση των μεταβολών, δηλαδή των παραγώγων ενός φάσματος, απ' ό,τι η καταγραφή του ίδιου του φάσματος. Οι προκαλούμενες μεταβολές είναι συνήθως μικρές, αλλά τα καταγραφόμενα φάσματα είναι πολύ καθαρά λόγω της διαφορικής φύσης των ανιχνευόμενων σημάτων. Ουσιαστικά, καταγράφεται η παράγωγος του φάσματος ως προς την παράμετρο διαμόρφωσης. Η διαφορική φύση της φασματοσκοπίας διαμόρφωσης τονίζει τις διζωνικές μεταβάσεις και εκμηδενίζει το υπόβαθρο θορύβου. Ασθενείς κορυφές, οι οποίες μπορεί να περνούν απαρατήρητες στο απλό φάσμα, αναδεικνύονται με τη φασματοσκοπία διαμόρφωσης.

Η οπτικά διαμορφωμένη ανακλαστικότητα ή φωτοανακλαστικότητα (photoreflectance-PR) επιτυγχάνεται με την περιοδική μεταβολή του πλάτους της προσπίπτουσας δέσμης. Κατά συνέπεια, μεταβάλλεται η πυκνότητα των φορέων κοντά στην επιφάνεια του δείγματος οδηγώντας σε ένα αυξανόμενο επιφανειακό ηλεκτρικό πεδίο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διαμόρφωση της ανακλαστικότητας, η οποία μετράται σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. Η διαμορφωμένη ηλεκτροανακλαστικότητα (ER) επιτυγχάνεται με την περιοδική μεταβολή ενός εξωτερικά και απευθείας στο δείγμα επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

### **8.2.5. Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας**

Η φωταύγεια είναι αποτέλεσμα της ακτινοβολητικής αποδιέγερσης ηλεκτρονίων. Προϋπόθεση για την εκπομπή φωταύγειας είναι η εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας κατανομή των φορέων στις ζώνες ή στις ενεργειακές στάθμες προσμίξεων. Εάν η διαταραχή της θερμοδυναμικής ισορροπίας επήλθε μετά από ακτινοβόληση του υλικού, η

διαδικασία επανασύνδεσης ονομάζεται *φωτοφωταύγεια*, ενώ αν οφείλεται στην εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης, ονομάζεται *ηλεκτροφωταύγεια*.

Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας χρησιμοποιείται για την χαρτογράφηση των ηλεκτρονιακών καταστάσεων ενός υλικού. Πρόκειται για μη καταστροφική μέθοδο που δεν απαιτεί επαφή του υπό εξέταση υλικού με την υπόλοιπη διάταξη. Φως οδηγείται στην επιφάνεια του δείγματος, όπου απορροφάται, προσδίδοντας επιπλέον ενέργεια στο υλικό (Φώτο-διέγερση). Προκαλούνται μ' αυτόν τον τρόπο μετακινήσεις των ηλεκτρονίων σε στάθμες ενεργειακά διεγερμένες. Όταν αυτά τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στη θέση ισορροπίας τους, χάνουν ενέργεια υπό μορφή φωτός [9].

### 8.3. Διάδοση και Ανάκλαση Η/Μ ακτινοβολίας σε Διαχωριστικές επιφάνειες και Φαινόμενα συμβολής σε λεπτά υμένια

Το κλάσμα του ηλεκτρικού πεδίου που ανακλάται και διέρχεται από τη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των δύο μέσων μετράται μέσω των συντελεστών Fresnel που ορίζονται ως το μιγαδικό πλάτος του προσπίπτοντος κύματος  $E_o$  προς το πλάτος του ανακλώμενου  $E_r$  ή του διερχόμενου κύματος  $E_t$ , αντίστοιχα. Οι συντελεστές ανάκλασης και διέλευσης Fresnel στην διεπιφάνεια μεταξύ δύο μέσων  $i$  και  $j$  του σχήματος 7.3.1. με μιγαδικούς δείκτες διάθλασης  $n_i$  και  $n_j$ , προσδιορίζονται ως εξής [6]:

$$r_{ij,p} = \frac{n_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad , \text{ για ανάκλαση p-πόλωσης}$$

$$r_{ij,s} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad , \text{ για ανάκλαση s-πόλωσης}$$

$$t_{ij,p} = \frac{2n_j \cos \theta_i}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad , \text{ για διέλευση p-πόλωσης}$$

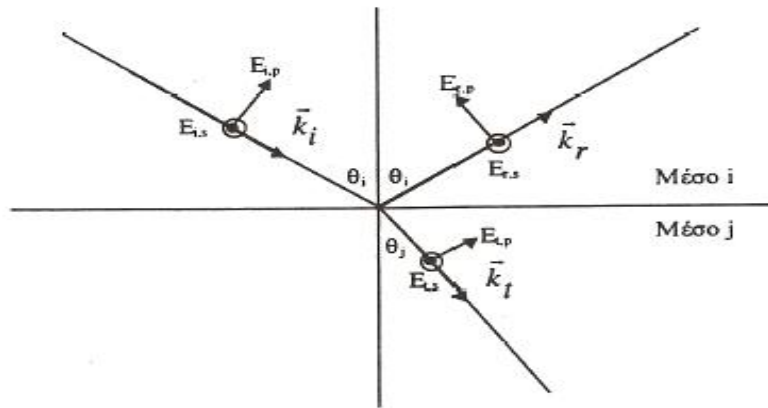
$$t_{ij,s} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad , \text{ για διέλευση s-πόλωσης}$$

όπου, οι γωνίες πρόσπτωσης και ανάκλασης συνδέονται μέσω του νόμου του Snell:

$$n_i \sin \theta_i = n_j \sin \theta_j .$$

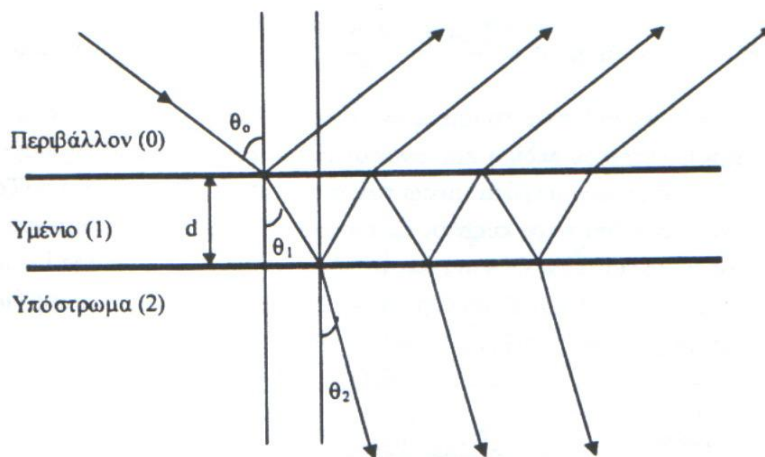
Τελικά το ανακλώμενο Η/Μ κύμα προσδιορίζεται μέσω των συντελεστών Fresnel από τη σχέση:

$$\vec{E}_r = (r_p \vec{E}_{ox} \hat{x} + r_s \vec{E}_{oy} \hat{y}).$$



**Σχήμα 7.3.1.:** Διάγραμμα της γεωμετρίας ανάκλασης-διάθλασης (διέλευσης) της H/M ακτινοβολίας από μία διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο μέσων με διαφορετικές οπτικές ιδιότητες (διηλεκτρική συνάρτηση και δείκτη διάθλασης)

Ο φορμαλισμός των συντελεστών Fresnel είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για τη μελέτη μονοστρωματικών και πολυστρωματικών λεπτών υμενίων και εφαρμόζεται και για τις δύο καταστάσεις πόλωσης. Στην απλή περίπτωση ενός λεπτού υμενίου επί ενός στερεού υποστρώματος υπάρχουν πλέον δύο διαχωριστικές επιφάνειες, μια μεταξύ περιβάλλοντος μέσου-υμενίου και μια μεταξύ υμενίου-υποστρώματος (σχ. 7.3.2.)



**Σχήμα 7.3.2.:** Γεωμετρία ανάκλασης και διάθλασης από ένα λεπτό υμένιο επί ενός στερεού υποστρώματος και γένεση πολλαπλών ανακλάσεων

Σε κάθε διαχωριστική το H/M κύμα διαχωρίζεται σε μία ανακλώμενη και μία διερχόμενη δέσμη με αποτέλεσμα την εμφάνιση πολλαπλών ανακλάσεων από τις δύο

επιφάνειες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4. Η σχετική ένταση της κάθε ανάκλασης υπολογίζεται μέσω των συντελεστών Fresnel. Κάθε φορά που η ακτινοβολία συναντά την επιφάνεια 01 ή την επιφάνεια 12, μέρος της περνά και μέρος της ανακλάται. Η διαφορά φάσης μεταξύ δύο διαδοχικών ανακλάσεων από την επιφάνεια 01 είναι:

$$\Delta\varphi = 2\pi(d/\lambda)n_1\cos\theta_1$$

Για να συμβάλλουν οι ανακλώμενες δέσμες θα πρέπει να είναι σύμφωνες και για να δίνουν μέγιστο συμβολής, η διαφορά οπτικού τους να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δηλαδή, καταλήγει κανείς στο γνωστό νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n=1,2,3\dots \text{όπου } n \text{ η τάξη της περίθλασης})$$



## 9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2<sup>ο</sup> :ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Temperature (C)	SetPoint	Out%	seconds				
1η σειρά μετρήσεων (log50_2)				59,00	50,00	0	300
24,60	50,00	0	5	58,80	50,00	0	305
24,60	50,00	16	10	58,30	50,00	0	310
28,30	50,00	10	15	57,20	50,00	0	315
44,00	50,00	0	20	56,60	50,00	0	320
52,70	50,00	0	25	56,50	50,00	0	325
57,60	50,00	0	30	55,70	50,00	0	330
59,90	50,00	0	35	55,50	50,00	2	335
61,10	50,00	0	40	57,20	50,00	0	340
61,60	50,00	0	45	58,20	50,00	0	345
61,20	50,00	0	50	58,00	50,00	0	350
61,00	50,00	2	55	57,30	50,00	0	355
61,80	50,00	0	60	56,60	50,00	0	360
61,80	50,00	0	65	55,60	50,00	2	365
61,50	50,00	0	70	57,30	50,00	0	370
60,30	50,00	0	75	58,20	50,00	0	375
60,00	50,00	0	80	58,20	50,00	0	380
60,30	50,00	0	85	58,10	50,00	0	385
59,80	50,00	1	90	57,90	50,00	5	390
60,10	50,00	0	95	60,10	50,00	0	395
59,80	50,00	0	100	61,50	50,00	0	400
59,50	50,00	0	105	61,40	50,00	0	405
58,80	50,00	1	110	61,10	50,00	0	410
59,70	50,00	0	115	60,00	50,00	0	415
60,40	50,00	0	120	59,30	50,00	0	420
60,10	50,00	0	125	58,40	50,00	0	425
59,60	50,00	0	130	57,40	50,00	2	430
59,10	50,00	1	135	59,40	50,00	0	435
59,50	50,00	0	140	59,90	50,00	0	440
59,10	50,00	0	145	60,00	50,00	0	445
58,20	50,00	0	150	59,80	50,00	0	450
57,90	50,00	1	155	58,60	50,00	0	455
58,10	50,00	0	160	58,10	50,00	1	460
58,10	50,00	0	165	57,70	50,00	0	465
57,70	50,00	0	170	57,30	50,00	1	470
56,90	50,00	0	175	57,50	50,00	0	475
57,70	50,00	0	180	57,30	50,00	0	480
59,00	50,00	0	185	56,80	50,00	0	485
59,50	50,00	0	190	56,40	50,00	1	490
59,30	50,00	0	195	65,30	50,00	0	495
58,50	50,00	2	200	70,30	50,00	0	500
58,60	50,00	0	205	73,00	50,00	0	505
59,10	50,00	0	210	73,80	50,00	0	510
58,80	50,00	0	215	73,80	50,00	0	515
58,20	50,00	0	220	72,90	50,00	0	520
57,00	50,00	0	225	72,30	50,00	0	525
56,50	50,00	0	230	70,80	50,00	0	530
56,30	50,00	1	235	69,50	50,00	0	535
59,50	50,00	0	240	68,50	50,00	0	540
61,30	50,00	0	245	67,10	50,00	0	545
61,90	50,00	0	250	65,50	50,00	1	550
61,50	50,00	0	255	65,00	50,00	0	555
60,50	50,00	0	260	64,20	50,00	0	560
59,90	50,00	0	265	63,10	50,00	0	565
59,00	50,00	1	270	62,10	50,00	0	570
60,60	50,00	0	275	60,50	50,00	1	575
61,40	50,00	0	280	60,00	50,00	0	580
61,30	50,00	0	285	58,70	50,00	0	585
60,50	50,00	0	290	58,10	50,00	0	590
59,90	50,00	0	295	56,90	50,00	1	595
				56,80	50,00	0	600

55,90	50,00	1	605	72,50	50,00	0	940
61,40	50,00	0	610	73,60	50,00	0	945
65,90	50,00	0	615	73,60	50,00	0	950
67,40	50,00	0	620	72,70	50,00	0	955
67,90	50,00	0	625	71,90	50,00	0	960
67,70	50,00	0	630	71,10	50,00	0	965
67,20	50,00	0	635	69,30	50,00	0	970
66,00	50,00	0	640	67,60	50,00	0	975
65,10	50,00	0	645	66,10	50,00	0	980
64,00	50,00	0	650	64,90	50,00	0	985
62,50	50,00	0	655	63,60	50,00	1	990
61,10	50,00	7	660	62,80	50,00	0	995
62,50	50,00	0	665	62,20	50,00	0	1000
63,90	50,00	0	670	60,70	50,00	3	1005
64,30	50,00	0	675	63,80	50,00	0	1010
64,00	50,00	0	680	65,20	50,00	0	1015
63,10	50,00	0	685	65,50	50,00	0	1020
62,40	50,00	0	690	65,20	50,00	0	1025
60,90	50,00	0	695	64,40	50,00	0	1030
60,30	50,00	0	700	63,40	50,00	0	1035
60,20	50,00	0	705	62,40	50,00	17	1040
59,60	50,00	0	710	62,10	50,00	0	1045
58,70	50,00	0	715	62,20	50,00	0	1050
57,70	50,00	1	720	61,20	50,00	0	1055
58,40	50,00	0	725	60,40	50,00	0	1060
59,60	50,00	0	730	59,50	50,00	0	1065
59,60	50,00	0	735	58,20	50,00	0	1070
59,00	50,00	0	740	57,20	50,00	0	1075
58,50	50,00	0	745	55,80	50,00	1	1080
57,40	50,00	2	750	55,20	50,00	0	1085
57,80	50,00	0	755	54,50	50,00	1	1090
57,70	50,00	0	760	54,70	50,00	0	1095
57,10	50,00	0	765	54,10	50,00	0	1100
56,40	50,00	2	770	53,50	50,00	0	1105
57,20	50,00	1	775	52,60	50,00	0	1110
61,60	50,00	0	780	51,90	50,00	1	1115
63,80	50,00	0	785	52,20	50,00	0	1120
64,00	50,00	0	790	52,00	50,00	0	1125
64,00	50,00	0	795	51,80	50,00	0	1130
63,30	50,00	0	800	51,50	50,00	1	1135
62,50	50,00	0	805	52,70	50,00	0	1140
62,20	50,00	5	810	52,80	50,00	0	1145
66,60	50,00	0	815	52,50	50,00	0	1150
68,60	50,00	0	820	51,90	50,00	0	1155
69,40	50,00	0	825	51,30	50,00	1	1160
69,30	50,00	0	830	51,00	50,00	0	1165
68,90	50,00	0	835	50,80	50,00	0	1170
67,80	50,00	0	840	50,20	50,00	0	1175
66,60	50,00	0	845	49,60	50,00	4	1180
65,70	50,00	0	850	50,50	50,00	0	1185
65,50	50,00	1	855	51,80	50,00	0	1190
68,70	50,00	0	860	52,20	50,00	0	1195
70,20	50,00	0	865	52,00	50,00	0	1200
70,60	50,00	0	870	51,70	50,00	0	1205
69,90	50,00	0	875	51,40	50,00	3	1210
69,00	50,00	0	880	56,00	50,00	0	1215
68,10	50,00	0	885	58,30	50,00	0	1220
66,70	50,00	0	890	59,00	50,00	0	1225
65,40	50,00	0	895	59,30	50,00	0	1230
65,40	50,00	0	900	59,10	50,00	0	1235
66,80	50,00	0	905	58,40	50,00	0	1240
67,10	50,00	0	910	57,50	50,00	0	1245
66,40	50,00	0	915	56,40	50,00	0	1250
65,80	50,00	0	920	55,70	50,00	0	1255
64,40	50,00	0	925	54,30	50,00	0	1260
63,80	50,00	4	930	53,50	50,00	0	1265
69,70	50,00	0	935	52,30	50,00	1	1270

52,90	50,00	0	1275	50,50	50,00	1	1400
52,60	50,00	0	1280	51,20	50,00	0	1405
52,10	50,00	4	1285	51,60	50,00	0	1410
56,10	50,00	0	1290	51,60	50,00	0	1415
58,90	50,00	0	1295	50,80	50,00	0	1420
59,20	50,00	0	1300	50,30	50,00	0	1425
59,50	50,00	0	1305	50,00	50,00	9	1430
59,10	50,00	0	1310	55,60	50,00	0	1435
58,60	50,00	0	1315	58,90	50,00	0	1440
57,60	50,00	0	1320	60,70	50,00	0	1445
56,80	50,00	0	1325	60,80	50,00	0	1450
55,80	50,00	0	1330	60,80	50,00	0	1455
54,10	50,00	0	1335	60,30	50,00	0	1460
53,20	50,00	1	1340	59,30	50,00	0	1465
52,60	50,00	0	1345	58,30	50,00	0	1470
52,10	50,00	2	1350	57,60	50,00	1	1475
52,10	50,00	0	1355	57,40	50,00	0	1480
51,80	50,00	0	1360	56,50	50,00	0	1485
50,90	50,00	0	1365	56,00	50,00	0	1490
50,30	50,00	0	1370	54,70	50,00	0	1495
49,00	50,00	0	1375	58,10	50,00	0	1500
49,60	50,00	0	1380	65,40	50,00	0	1505
50,90	50,00	0	1385	68,90	50,00	0	1510
51,60	50,00	0	1390	70,30	50,00	0	1515
51,30	50,00	0	1395				

Temperature (C)	SetPoint	Out%	seconds
<b>2η σειρά μετρήσεων(log100_4)</b>			
19,8	100	0	5
19,8	100	53	10
23,6	100	37	15
52,7	100	0	20
68,8	100	0	25
78,9	100	0	30
84	100	0	35
86,6	100	0	40
87,7	100	2	45
89,7	100	0	50
90,9	100	0	55
92,7	100	6	60
96,5	100	0	65
97,8	100	0	70
98,2	100	1	75
98,9	100	0	80
98,4	100	6	85
102,8	100	0	90
107,4	100	0	95
108,4	100	0	100
108,3	100	2	105
109,5	100	0	110
109,9	100	0	115
109,6	100	0	120
108,1	100	3	125
107,9	100	0	130
107,6	100	0	135
108,8	100	4	140
113,7	100	0	145
115,1	100	0	150
115	100	0	155
113,8	100	0	160
114,2	100	0	165
114,8	100	0	170
114,8	100	0	175
113,2	100	0	180
111,1	100	3	185
110,1	100	0	190
110	100	1	195
110,8	100	0	200
110,1	100	0	205
108,8	100	1	210
108,6	100	0	215
109,7	100	0	220
109,1	100	0	225
107,2	100	0	230
106,7	100	3	235
106,9	100	0	240
106,4	100	0	245
105,5	100	2	250
106,8	100	0	255
106,9	100	0	260
106,2	100	2	265
106,7	100	1	270
106,9	100	0	275
106	100	0	280
104,8	100	4	285
106	100	0	290
106,5	100	0	295
105,6	100	3	300
106,7	100	0	305
106,9	100	0	310
106,7	100	4	315

106,8	100	0	320
107,3	100	0	325
106,8	100	0	330
106,5	100	3	335
107,6	100	0	340
107,6	100	0	345
106,8	100	1	350
105,9	100	0	355
105,8	100	0	360
106,6	100	0	365
106,1	100	3	370
107	100	0	375
107,1	100	0	380
106,2	100	4	385
107	100	0	390
107	100	0	395
105,9	100	4	400
111,5	100	0	405
117,1	100	0	410
119,3	100	0	415
119,6	100	0	420
118,2	100	0	425
116,6	100	0	430
116,3	100	0	435
119,1	100	0	440
119,3	100	0	445
118,3	100	0	450
116,5	100	0	455
116,4	100	0	460
117,6	100	0	465
117,3	100	0	470
115,7	100	28	475
119,1	100	0	480
125,6	100	0	485
128,2	100	0	490
128,3	100	0	495
127,3	100	0	500
125,5	100	0	505
123,4	100	0	510
120,9	100	0	515
118,1	100	4	520
118	100	0	525
118,8	100	0	530
117,8	100	0	535
115,9	100	0	540
113,7	100	4	545
114,8	100	0	550
115,2	100	0	555
114,6	100	0	560
112,9	100	0	565
110,7	100	0	570
108,6	100	0	575
108,9	100	0	580
110,4	100	0	585
110,6	100	0	590
109,7	100	0	595
111,8	100	0	600
115,5	100	0	605
116,3	100	0	610
115,7	100	0	615
114,7	100	0	620
113,7	100	0	625
112,7	100	8	630
115,2	100	0	635
116,4	100	0	640
115,9	100	0	645
114,2	100	0	650
112,4	100	0	655
110	100	0	660

108,1	100	2	665
111,7	100	0	670
114,2	100	0	675
114,3	100	0	680
113,1	100	0	685
112,3	100	20	690
113,6	100	0	695
114	100	0	700
113	100	0	705
111,3	100	0	710
109,6	100	7	715
108	100	0	720
106,2	100	1	725
110,3	100	0	730
113,2	100	0	735
113,7	100	0	740
112,9	100	19	745
115,9	100	0	750
117,1	100	0	755
117	100	0	760
115,6	100	0	765
114	100	0	770
112,4	100	2	775
111,2	100	2	780
110,5	100	0	785
109,7	100	5	790
111,2	100	0	795
111,2	100	0	800
109,9	100	0	805
108,3	100	0	810
106,4	100	0	815
104,3	100	1	820
103,4	100	0	825
101,8	100	0	830
101,3	100	2	835
101,8	100	0	840
101,5	100	0	845
100,1	100	1	850
101,6	100	0	855
101,6	100	0	860
100,9	100	0	865
99,7	100	1	870
99,9	100	0	875
98,8	100	5	880
100,2	100	0	885
101,1	100	0	890
100,3	100	0	895
99	100	4	900
104,5	100	0	905
110,2	100	0	910
112,3	100	0	915
112,4	100	0	920
111,5	100	0	925
109,6	100	0	930
108	100	0	935
105,7	100	1	940
104,5	100	1	945
103,6	100	2	950
103,7	100	0	955
103,5	100	0	960
103,1	100	1	965
103,1	100	0	970
102,5	100	0	975
101,7	100	0	980
101,6	100	0	985
100,4	100	1	990
100,8	100	0	995
100,3	100	1	1000
100,6	100	0	1005

101,1	100	0	1010
100,4	100	1	1015
100	100	2	1020
99,6	100	0	1025
99,1	100	0	1030
98,8	100	0	1035
99,7	100	0	1040
99,3	100	0	1045
98,6	100	3	1050
98,7	100	0	1055
98,3	100	0	1060
97	100	1	1065
100,7	100	0	1070
103	100	0	1075
103,2	100	0	1080
102,7	100	0	1085
101,5	100	1	1090
101,7	100	0	1095
101	100	2	1100
100,5	100	0	1105
100,2	100	0	1110
99,6	100	0	1115
100,3	100	0	1120
100,1	100	0	1125
99,8	100	1	1130
107,1	100	0	1135
110	100	0	1140
111	100	0	1145
110,7	100	0	1150
109,6	100	0	1155
107,8	100	0	1160
105,7	100	0	1165
104,3	100	2	1170
109,5	100	0	1175
Temperature (C)	SetPoint	Out%	seconds
3η σειρά μετρήσεων (log150_5)			
18,0	150	0	5
17,9	150	88	10
17,8	150	90	15
17,9	150	84	20
18,4	150	87	25
20,5	150	38	30
36,9	150	0	35
64,7	150	0	40
77,1	150	0	45
84,5	150	0	50
88,9	150	3	55
95,6	150	0	60
101,4	150	0	65
104,9	150	3	70
107,9	150	26	75
116,1	150	0	80
125,1	150	0	85
128,9	150	0	90
131,6	150	0	95
134,7	150	4	100
136,2	150	1	105
138,9	150	2	110
141,9	150	0	115
142,3	150	15	120
149,4	150	0	125
154,3	150	0	130
155,6	150	2	135
157	150	0	140
157,4	150	0	145
157,8	150	5	150
164,3	150	0	155
167,1	150	0	160
167	150	1	165

167,3	150	7	170
170,4	150	0	175
170,4	150	0	180
168,7	150	6	185
174,6	150	0	190
178	150	0	195
178,1	150	0	200
176	150	2	205
175,2	150	1	210
175,2	150	0	215
173	150	10	220
175,5	150	0	225
177,6	150	0	230
176,7	150	1	235
174,4	150	2	240
173	150	1	245
176,3	150	0	250
177,2	150	0	255
175,6	150	2	260
178,8	150	0	265
182,5	150	0	270
182,4	150	0	275
179,8	150	5	280
178,6	150	0	285
177,1	150	0	290
175,6	150	0	295
176,2	150	0	300
174,6	150	1	305
172,5	150	1	310
172,4	150	0	315
175	150	0	320
175	150	0	325
173,2	150	1	330
172,9	150	0	335
171,6	150	1	340
170,1	150	1	345
171,2	150	0	350
170,1	150	2	355
167,9	150	3	360
167,1	150	0	365
166,4	150	3	370
171,2	150	0	375
172,5	150	0	380
171	150	0	385
169,2	150	2	390
170,1	150	0	395
169,6	150	0	400
167,6	150	1	405
172,9	150	0	410
175,8	150	0	415
176	150	0	420
174	150	4	425
175,1	150	0	430
175	150	0	435
172,9	150	6	440
172,5	150	0	445
172	150	0	450
172,2	150	0	455
175	150	0	460
175	150	0	465
172,8	150	0	470
171,2	150	0	475
171,6	150	0	480
170,2	150	0	485
169	150	1	490
174,2	150	0	495
176,6	150	0	500
175,5	150	0	505

Temperature (C)	SetPoint	Out%	seconds
<b>4η σειρά μετρήσεων (log150_7)</b>			
25,2	150	0	5
24,6	150	85	10
24,8	150	76	15
27,5	150	29	20
49,6	150	0	25
71,6	150	0	30
83,9	150	0	35
90,6	150	0	40
94,2	150	3	45
99,4	150	6	50
104,9	150	2	55
109,7	150	0	60
112,6	150	12	65
117,8	150	0	70
120,5	150	16	75
127,9	150	0	80
138	150	0	85
143,1	150	0	90
144,7	150	0	95
145,3	150	1	100
146,1	150	0	105
146,6	150	2	110
149,9	150	0	115
151,1	150	0	120
150,6	150	6	125
153,1	150	0	130
154,2	150	0	135
154,2	150	1	140
154,2	150	3	145
154,3	150	0	150
153,9	150	2	155
153,8	150	5	160
154,4	150	0	165
154,5	150	3	170
154,9	150	0	175
157,4	150	0	180
161,3	150	0	185
161,7	150	0	190
160,4	150	2	195
158,5	150	9	200
160,2	150	0	205
161,5	150	0	210
161	150	6	215
159,9	150	6	220
161,4	150	0	225
162,1	150	0	230
161,9	150	1	235
163,4	150	0	240
162,9	150	0	245
161,7	150	6	250
171,3	150	0	255
176,8	150	0	260
178,2	150	0	265
176,7	150	0	270
173,7	150	7	275
174,2	150	0	280
178,4	150	0	285
179,6	150	0	290
178	150	0	295
175,7	150	0	300
173,9	150	3	305
174,1	150	0	310
173,7	150	0	315
173,1	150	0	320
173,3	150	0	325
171,7	150	0	330
169,7	150	0	335

170,5	150	0	340
169,4	150	0	345
166,9	150	1	350
166,2	150	3	355
169,1	150	0	360
169,3	150	0	365
167,3	150	0	370
165,9	150	2	375
167,9	150	0	380
167,2	150	0	385
165,7	150	1	390
165,5	150	0	395
163,9	150	7	400
163,1	150	1	405
163,1	150	0	410
162,1	150	2	415
161,2	150	3	420
160,3	150	0	425
159,6	150	4	430
166	150	0	435
168,9	150	0	440
169,2	150	0	445
167,3	150	0	450
166	150	7	455
168,8	150	0	460
168,8	150	0	465
167,4	150	3	470
169,4	150	0	475
169,3	150	0	480
167,4	150	5	485
167,1	150	0	490
166,1	150	0	495
163,2	150	8	500
163,4	150	0	505
163,6	150	0	510
161,9	150	0	515
159,5	150	4	520
163	150	0	525
166,2	150	0	530
166,5	150	0	535
164,4	150	1	540
162	150	1	545
160,7	150	1	550
164,7	150	0	555
166	150	0	560
165,1	150	1	565
168,2	150	0	570
169,6	150	0	575
168,7	150	0	580
166,4	150	1	585
166,2	150	0	590
165,3	150	0	595
165,8	150	0	600
167,3	150	0	605
166,4	150	0	610
163,9	150	0	615
162,9	150	0	620
163,2	150	0	625
161,9	150	1	630
164,1	150	0	635
164,4	150	0	640
162,3	150	0	645
160,3	150	1	650
166,4	150	0	655
169,3	150	0	660
169,3	150	0	665
167,5	150	3	670
167,5	150	0	675
166,4	150	8	680

164,1	150	0	685
161,1	150	1	690
162,6	150	0	695
162,3	150	0	700
160,4	150	1	705
163,1	150	0	710
164,6	150	0	715
163,6	150	0	720
160,9	150	0	725
159	150	3	730
166,2	150	0	735
170,6	150	0	740
171,3	150	0	745
169,6	150	0	750
167,3	150	1	755
166,6	150	0	760
164,8	150	5	765
166,7	150	0	770
167,5	150	0	775
165,8	150	3	780
164,1	150	0	785
162,1	150	0	790
160,9	150	5	795
164,4	150	0	800
165	150	0	805
163,8	150	0	810
162,1	150	0	815
163,8	150	0	820
163,6	150	0	825
161,6	150	5	830
162,3	150	0	835
161,3	150	0	840
159	150	1	845
157,7	150	1	850
156,7	150	1	855
155,1	150	1	860
157,2	150	0	865
160,2	150	0	870
159,7	150	0	875
160,4	150	0	880
161,9	150	0	885
161,1	150	0	890
160,1	150	3	895
161,3	150	0	900
160,7	150	0	905
158,2	150	0	910
156,2	150	4	915
156,8	150	0	920
156,2	150	0	925
154,1	150	1	930
153,6	150	1	935
153,2	150	1	940
151,8	150	0	945
149,9	150	4	950
154,5	150	0	955
156,4	150	0	960
155,6	150	2	965
158,1	150	0	970
159,3	150	0	975
158,1	150	0	980
155,3	150	2	985
153,8	150	1	990
153	150	1	995
152,4	150	0	1000
151,5	150	3	1005
151,5	150	0	1010
151,3	150	1	1015
151,3	150	0	1020
149,9	150	4	1025

150,4	150	0	1030
149,9	150	0	1035
149,3	150	2	1040
149,4	150	0	1045
148,2	150	0	1050
146,7	150	1	1055
146,7	150	1	1060
145,9	150	2	1065
145,4	150	1	1070
147,8	150	0	1075
148	150	4	1080
149,1	150	0	1085
149	150	0	1090
148,3	150	5	1095
149,2	150	0	1100
148,5	150	4	1105
150,8	150	0	1110
151,5	150	0	1115
150,9	150	2	1120
150,4	150	0	1125
149,5	150	4	1130
149,7	150	0	1135
149	150	5	1140
150,3	150	0	1145
151	150	0	1150
150,1	150	0	1155
152,2	150	0	1160
158,5	150	0	1165
160,4	150	0	1170
159,9	150	0	1175
157,5	150	1	1180
159	150	0	1185
160,4	150	0	1190
159,6	150	0	1195
157,2	150	8	1200
157,9	150	0	1205
158,9	150	0	1210
157,7	150	0	1215
158,7	150	0	1220
162,5	150	0	1225
163	150	0	1230
161,8	150	2	1235
160	150	4	1240
159,2	150	0	1245
157,6	150	0	1250
155,4	150	1	1255
152,9	150	10	1260
154,8	150	0	1265
156,8	150	0	1270
155,4	150	0	1275
153,5	150	2	1280
151,7	150	3	1285
150,8	150	1	1290
149,9	150	0	1295
148,3	150	4	1300
152	150	0	1305
155,6	150	0	1310
156,2	150	0	1315
154,7	150	1	1320
152,9	150	1	1325
157,2	150	0	1330
160,7	150	0	1335
160,8	150	0	1340
158,6	150	0	1345
156,9	150	7	1350
159,2	150	0	1355
160	150	0	1360
158,5	150	4	1365
158	150	0	1370

156,4	150	0	1375
157,9	150	0	1380
163,1	150	0	1385
164,9	150	0	1390
164	150	0	1395
161,3	150	5	1400
160,8	150	0	1405
160	150	0	1410
157,7	150	0	1415
156,8	150	0	1420
157	150	0	1425
155,8	150	1	1430
156,3	150	0	1435
155	150	0	1440
152,8	150	2	1445
154,4	150	0	1450
154,9	150	0	1455
153,1	150	2	1460
155,7	150	0	1465
158,4	150	0	1470
158,4	150	0	1475
156,3	150	7	1480
159,9	150	0	1485
165,3	150	0	1490
166,5	150	0	1495
165,4	150	0	1500
162,6	150	3	1505
163,8	150	0	1510
164,1	150	0	1515
162,4	150	3	1520
159,9	150	5	1525
159	150	0	1530
157,8	150	0	1535
154,9	150	8	1540
156,1	150	0	1545
157,3	150	0	1550
156,5	150	0	1555
160,1	150	0	1560
168,5	150	0	1565
172,3	150	0	1570
172,3	150	0	1575
170,1	150	8	1580
170,3	150	0	1585
170,8	150	0	1590
169,4	150	0	1595
166,5	150	14	1600
165,3	150	0	1605
164	150	15	1610
164,2	150	1	1615
171,3	150	0	1620
174,2	150	0	1625
174	150	0	1630
171,8	150	0	1635
168,5	150	10	1640
170,3	150	0	1645
173,7	150	0	1650
174	150	0	1655
171,6	150	0	1660
168,3	150	0	1665
165	150	8	1670
169,1	150	0	1675
170,7	150	0	1680
168,5	150	0	1685
166,4	150	2	1690
166,8	150	0	1695
166,1	150	0	1700
163,7	150	1	1705



Temperature (C)	SetPoint	Out%	seconds
<b>4η σειρά μετρήσεων (log150_7)</b>			
6,8	200	0	5
7	200	100	10
7,4	200	100	15
8	200	100	20
8,7	200	100	25
9,4	200	100	30
10,6	200	94	35
11	200	100	40
11,9	200	100	45
12,8	200	100	50
13,3	200	100	55
14	200	100	60
14,9	200	90	65
15,2	200	100	70
15,8	200	100	75
17,1	200	100	80
17,2	200	100	85
18,3	200	90	90
19	200	100	95
19	200	100	100
19,9	200	100	105
20,6	200	100	110
21,4	200	100	115
21,5	200	100	120
21,9	200	100	125
22,6	200	100	130
23,2	200	100	135
23,4	200	100	140
23,7	200	100	145
24,4	200	86	150
25,1	200	83	155
25,3	200	100	160
25,7	200	100	165
26,2	200	86	170
26,6	200	100	175
27,1	200	100	180
27,1	200	100	185
27,6	200	100	190
28	200	85	195
28,3	200	100	200
28,8	200	85	205
28,9	200	100	210
29	200	100	215
29,1	200	100	220
29,7	200	100	225
30	200	100	230
30,3	200	100	235
30,6	200	100	240
30,7	200	100	245
31,5	200	81	250
35,3	200	56	255
39,9	200	54	260
51,3	200	0	265
62	200	6	270
73,8	200	0	275
87,4	200	0	280
103,5	200	0	285
111,4	200	0	290
119,8	200	3	295
136,4	200	0	300
146,5	200	0	305
150,9	200	3	310
153,4	200	2	315
156,5	200	1	320
159,2	200	2	325
163,2	200	4	330

179,5	200	0	335
189,6	200	0	340
193,7	200	0	345
194,8	200	5	350
202,1	200	0	355
206	200	0	360
206	200	11	365
211,8	200	0	370
214,9	200	0	375
214,6	200	13	380
220,8	200	0	385
230,5	200	0	390
233,3	200	0	395
232,4	200	2	400
231,8	200	0	405
232	200	0	410
229,7	200	1	415
231	200	0	420
235,6	200	0	425
236	200	0	430
234,4	200	4	435
233,4	200	0	440
230,8	200	8	445
229,7	200	1	450
228,1	200	1	455
229	200	0	460
232,9	200	0	465
233,5	200	0	470
231	200	6	475
229,5	200	8	480
229,1	200	0	485
228,6	200	0	490
227	200	2	495
232,9	200	0	500
234,3	200	0	505
231,7	200	0	510
229,3	200	11	515
235,4	200	0	520
236,9	200	0	525
234,5	200	0	530
231,9	200	7	535
234,2	200	0	540
234,2	200	0	545
231,5	200	5	550
231,4	200	0	555
229,3	200	6	560
227,4	200	0	565
225,1	200	5	570
224,9	200	0	575
222,8	200	8	580
222,5	200	0	585
222,6	200	0	590
220,2	200	2	595
218,3	200	3	600
216,9	200	4	605
216,4	200	1	610
215,3	200	4	615
214,6	200	5	620
217,2	200	0	625
221,2	200	0	630
220,7	200	0	635
217,6	200	18	640
219,8	200	0	645
223,7	200	0	650
223,3	200	0	655
221,9	200	0	660
221,1	200	0	665
217,6	200	2	670
215,4	200	2	675

216,3	200	0	680
215,2	200	2	685
213,9	200	4	690
213	200	1	695
211,5	200	4	700
211,6	200	0	705
210,9	200	4	710
210,9	200	0	715
211,7	200	0	720
215,6	200	0	725
215,7	200	0	730
214,6	200	2	735
216,9	200	0	740
216,5	200	1	745
214,2	200	3	750
212,7	200	2	755
212	200	1	760
210,4	200	5	765
210	200	0	770
209,4	200	3	775
214,3	200	0	780
214,8	200	0	785
213	200	3	790
220,5	200	0	795
225,3	200	0	800
225,4	200	0	805
223,1	200	6	810
225,2	200	0	815
225,7	200	0	820
223,5	200	2	825
221,9	200	0	830
220,2	200	3	835
218,8	200	2	840
216,8	200	3	845
214,2	200	4	850
214,5	200	0	855
213,1	200	10	860
213,3	200	0	865
213,7	200	0	870
212,8	200	1	875
214,4	200	0	880
213,7	200	1	885
211,6	200	2	890
216,8	200	0	895
219,2	200	0	900
217,8	200	0	905
214,7	200	0	910
212,4	200	2	915
220,8	200	0	920
224,4	200	0	925
223,8	200	0	930
220,3	200	2	935
219,7	200	0	940
221,4	200	0	945
220,2	200	0	950
216,8	200	5	955
214,6	200	8	960
216	200	0	965
218,7	200	0	970
217,4	200	0	975
216,4	200	0	980
217,4	200	0	985
215,6	200	0	990
214,3	200	1	995
222	200	0	1000
225,3	200	0	1005
224,6	200	0	1010
222,2	200	3	1015
222,9	200	0	1020

221,6	200	2	1025
218,2	200	4	1030
216,2	200	0	1035
215,2	200	0	1040
215	200	0	1045
212,3	200	0	1050
210,3	200	5	1055
216,7	200	0	1060
219,4	200	0	1065
218,1	200	0	1070
215,4	200	3	1075
214,4	200	4	1080
214	200	0	1085
212,8	200	0	1090
212	200	7	1095
217,7	200	0	1100
220	200	0	1105
218,2	200	0	1110
216,4	200	3	1115
218,7	200	0	1120
217,8	200	0	1125
214,6	200	0	1130
212,5	200	10	1135
216,4	200	0	1140
217,3	200	0	1145
214,9	200	2	1150
213,6	200	4	1155
214,1	200	0	1160
212,3	200	0	1165
209,3	200	1	1170
214,4	200	0	1175
217,6	200	0	1180
216,5	200	0	1185
213,3	200	4	1190
210,9	200	0	1195
209,7	200	0	1200
210,4	200	0	1205
208,8	200	5	1210
208,6	200	0	1215
206,1	200	8	1220
206,2	200	0	1225
207,3	200	0	1230
205,2	200	1	1235
204,1	200	0	1240
203,8	200	0	1245
201,2	200	4	1250
201,4	200	4	1255
207,2	200	0	1260
209,1	200	0	1265
207,9	200	0	1270
206,1	200	9	1275
208,3	200	0	1280
207,9	200	0	1285
205,1	200	2	1290
204,3	200	3	1295
205,7	200	0	1300
204,8	200	1	1305
202,6	200	1	1310
200,5	200	1	1315
202,2	200	0	1320
208,8	200	0	1325
210,6	200	0	1330
209,2	200	0	1335
210,1	200	0	1340
216,5	200	0	1345
218,3	200	0	1350
216,2	200	0	1355
213,6	200	3	1360
211,9	200	2	1365

211,4	200	0	1370
209,9	200	2	1375
208	200	7	1380
208,3	200	0	1385
208,8	200	0	1390
207	200	0	1395
206,9	200	0	1400
210,6	200	0	1405
210,8	200	0	1410
208,1	200	0	1415
208,2	200	0	1420
214,6	200	0	1425
216,2	200	0	1430
214,3	200	0	1435
211,8	200	0	1440
210,4	200	0	1445
207,7	200	7	1450
209,8	200	0	1455
209,9	200	0	1460
207,4	200	7	1465
212,9	200	0	1470
217,6	200	0	1475
218,2	200	0	1480
215,6	200	0	1485
211,8	200	5	1490
216,2	200	0	1495
218,4	200	0	1500
217,3	200	0	1505
213,9	200	2	1510
214,2	200	0	1515
212,6	200	2	1520
209,9	200	3	1525
210,2	200	0	1530
209,7	200	0	1535
208,2	200	0	1540
206,5	200	5	1545
205,6	200	2	1550
207,3	200	0	1555
206,6	200	0	1560
203,9	200	1	1565
206,5	200	0	1570
208,4	200	0	1575
206,8	200	7	1580
206,2	200	0	1585
205,1	200	0	1590
203,3	200	1	1595
203,6	200	0	1600
202,5	200	1	1605
203,5	200	0	1610
203,8	200	0	1615
201,2	200	10	1620
201,3	200	0	1625
202,3	200	0	1630
200,6	200	1	1635
199,4	200	0	1640
200,1	200	0	1645
198,6	200	3	1650
197,2	200	1	1655
195,4	200	12	1660
198,2	200	0	1665
201,7	200	0	1670
201,6	200	0	1675
198,9	200	15	1680
200,7	200	0	1685
203,8	200	0	1690
203,7	200	0	1695
203,2	200	0	1700
204,6	200	0	1705
202,9	200	0	1710

201,2	200	3	1715
204,6	200	0	1720
204,7	200	0	1725
202,6	200	1	1730
203,5	200	0	1735
202,6	200	1	1740
200	200	3	1745
201	200	0	1750
201,3	200	0	1755
198,8	200	11	1760
198,7	200	0	1765
199,5	200	0	1770
198,2	200	3	1775
197,3	200	1	1780
197	200	1	1785
195,3	200	5	1790
195,2	200	0	1795
193,2	200	8	1800
193,2	200	0	1805
194,3	200	0	1810
193,1	200	5	1815
193,2	200	5	1820
193,7	200	0	1825
193,8	200	0	1830
192,3	200	1	1835
192,7	200	0	1840
190,9	200	8	1845
195,9	200	0	1850
199,5	200	0	1855
199,6	200	1	1860
197,9	200	0	1865
196	200	5	1870
201,5	200	0	1875
204,2	200	0	1880
203,4	200	0	1885
201,3	200	10	1890
208,7	200	0	1895
213,2	200	0	1900
213,2	200	0	1905
210,8	200	3	1910
210,4	200	0	1915
208,3	200	4	1920
207,8	200	0	1925
207	200	0	1930
203,9	200	0	1935
204,5	200	0	1940
212,2	200	0	1945
214,3	200	0	1950
212,9	200	0	1955
210,5	200	0	1960
208,3	200	0	1965
205,1	200	7	1970
210	200	0	1975
212,6	200	0	1980
211,6	200	4	1985
209,9	200	0	1990
206,9	200	0	1995
205,1	200	0	2000
204,7	200	0	2005
202,5	200	1	2010
205,2	200	0	2015
206	200	0	2020
204	200	1	2025
205,4	200	0	2030
206,5	200	0	2035
204,8	200	7	2040
204,5	200	0	2045
205	200	0	2050
203,9	200	2	2055

204,9	200	0	2060
203,1	200	0	2065
200,3	200	2	2070
201,2	200	0	2075
200	200	9	2080
200,5	200	0	2085
200,8	200	0	2090
199,3	200	1	2095
199	200	2	2100
197,4	200	2	2105
196,6	200	2	2110
196,4	200	0	2115
195,6	200	0	2120
193,7	200	5	2125
197,8	200	0	2130
201,4	200	0	2135
201,3	200	0	2140
198,2	200	11	2145
200,7	200	0	2150
202,7	200	0	2155
201,7	200	7	2160
201,8	200	0	2165
201,9	200	0	2170
200	200	1	2175
201,8	200	0	2180
210,6	200	0	2185



## 10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3ο : ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ



**Εικ.1:** Ο θάλαμος κενού της πειραματικής διάταξης. Διακρίνεται η βασική εσωτερική κατασκευή



**Εικ.2:** Η πειραματική διάταξη με τα μετρητικά συστήματα



Εικ.3: Η πειραματική διάταξη με τα μετρητικά συστήματα



Εικ.4: Η μηχανική αντλία περιστροφής



**Εικ.5:** Το θερμαντικό στοιχείο PBN της Kurt Lesker



**Εικ.6:** Ο ελεγκτής θερμοκρασίας (Temperature Controller) της Cole-Parmer





**Εικ.7:** Μετατροπέας τάσης από 220V σε 110V

## Αναφορές-Βιβλιογραφία

- [1] Κ. Ανέστου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης ΕΜΠ, **Συγκριτική Μελέτη Μονοκρυσταλλικών Χαλκοπυριτών για τη Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία**, ΕΜΠ 2007, σελ. 15-52
- [2] S. Theodoropoulou, Doctoral thesis, **CIGS Thin Film Photovoltaic Technology: Energy Band-Gap and lattice Defect Analysis in Chalcopyrite Semiconductor Heterostructures**, ΕΜΠ 2008, p 156-163
- [3] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, S. Bakenhe, R. Klenk, M. CH. Lux-Steiner, **Band-Gap Energies and strain effects in  $\text{CuIn}_{1-x}\text{GaS}_2$  based solar cells**
- [4] Α.Κ.Θαναηλάκη, **Τεχνολογία Ηλεκτροτεχνικών και Ηλεκτρονικών Διατάξεων**, Πανεπιστήμιο Θράκης (1990), Τόμος Β', σελ.1-90
- [5] S. O. Kasap, **Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και διατάξεων**, Μετάφραση Θ.Δρίτσας, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, ΕΜΠ (2004), σελ 465-586
- [6] Π. Α. Πατσαλάς, Διδακτορική Διατριβή, **Η Ιοντική Ακτινοβολία στην Ανάπτυξη και τις Μετατροπές Φάσεων Νέων Υλικών: Υμένια Νιτριδίου του Τιτανίου και Άμορφου Άνθρακα**, ΑΠΘ (2001),1:1-9, 2:13-25
- [7] Th. Kreidler, Studienarbeit, **Herstellung duenner ZnMnS-Schichten**, TU-Berlin (1988), S. 1-55
- [8] Γ. Καστρινάκη, Μεταπτυχιακή Εργασία, **Παρασκευή και Δομικός Χαρακτηρισμός Λεπτών Υμενίων ZnSe σε Υπόστρωμα από Γυαλί**, ΕΜΠ 2006, σελ.36-55
- [9] Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης, **Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών**, Εκδόσεις ΕΜΠ (2002), Κεφ. 5

- [10] S. M. Sze, **Physics of Semiconductor Devices**, John Wiley & Sons, New Jersey (2007)
- [11] A.Romeo, M.Terheggen, D. Abou-Ras, D.L. Baetzner, F-J Haug, M.Kaelin, D.Rudman, A.N. Tiwari, **Development of Thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and CdTe Solar Cells**, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **12** (2004) 93-111
- [12] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V.Dutta, **Thin-Film Solar Cells: An Overview**, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **12** (2004) 69-92
- [13] A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, **Solar cells: past, present, future**, Solar Energy Materials 7 Solar Cells **74** (2002) 1-11
- [14] R. Klenk, M.-Ch. Lux Steiner, **Chalcopyrite Based Solar Cells**, **6** (2006) 237-260
- [15] A. Goetzberger, Ch. Hebling, H.-W. Schock, **Photovoltaic materials, history, status and outlook**, Materials Science and Engineering, R **40** (2003) 1-46
- [16] N. Rega, Doctoral thesis, **Photolumineszenz von epitaktischen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten**, FU-Berlin (2004), S. 5-68
- [17] Δ.Παπαδημητρίου, Γ.Ρούπακας, Εργαστηριακή Άσκηση, **Παρασκευή Λεπτών Υμενίων με τη μέθοδο της εξάχνωσης με Δέσμη Ηλεκτρονίων**, ΕΜΠ (2004) Τομέας Φυσικής ΣΕΜΦΕ
- [18] N.L. Zhang, Q. Wan, Z.T. Zong, Q.W.Shen, X.R. Zhu and C.L. Lin, **High Quality ZrO<sub>2</sub> Thin Films Deposited on Silicon by High Vacuum Electron Beam Evaporation**, Chin. Phys. Lett. (2002), p.19-35, 309-395