



---

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ  
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )»

ΤΣΕΒΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

A.M. : 09910029

Επιβλέπων:

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΔΑΒΑΖΟΓΛΟΥ (ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α –  
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ)

ΑΘΗΝΑ 2013



# Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	7
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	7

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Κεφάλαιο 1

#### ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

1.1 Εισαγωγή.....	10
1.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	10
1.3 Ειδική αγωγιμότητα σε ημιαγωγούς προσμίξεων.....	11
1.4 Το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ).....	12
1.5 Ημιαγωγοί πρόσμειξης.....	14
1.6 Συσχέτιση ηλεκτρονίων-οπών στους ημιαγωγούς προσμίξεων.....	16
1.7 Επανασύνδεση φορέων και φωτοδιέγερση.....	17
1.8 Ένωση μετάλλου με ημιαγωγό.....	18
1.9 Ροή ηλεκτρικού ρεύματος σε δίοδο Schottky.....	19

### Κεφάλαιο 2

#### ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Εισαγωγή.....	24
2.2 Τύποι φωτοβολταϊκών στοιχείων και χαρακτηριστικά.....	24
2.3 Επαφή p-n.....	28
2.4 Ορθή πόλωση (φορά).....	30

2.5 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	30
2.6 Απορρόφηση της ακτινοβολίας στα Φωτοβολταϊκά.....	31
2.7 Ισοδύναμο κύκλωμα Φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	34
2.8 Μέγιστη ισχύς Φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	35
2.9 Απόδοση Φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	37
2.10 Συντελεστής πλήρωσης (FF) Φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	37
2.11 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ΦΒ στοιχείου.....	38
2.12 Υπολογισμοί αντιστάσεων σε σειρά – παράλληλα.....	40

## **Κεφάλαιο 3**

### **ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ**

3.1 Εισαγωγή.....	42
3.2 Χημική εναπόθεση από ατμό (CVD).....	42
3.3 Λεπτά υμένια.....	43
3.4 Νουκλεοποίηση.....	50
3.5 Σύστημα CVD.....	51

## **Κεφάλαιο 4**

### **ΧΑΛΚΟΣ – ΟΞΕΙΔΙΑ ΧΑΛΚΟΥ**

4.1 Χαλκός έναντι αλουμινίου.....	57
4.2 Οξείδια χαλκού.....	58
4.3 Ηλεκτρονιακή δομή και ιδιότητες του Cu <sub>2</sub> O.....	59

## **Κεφάλαιο 5**

### **ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ $\text{Cu}_2\text{O}$ ΥΜΕΝΙΩΝ**

5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	63
5.2 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	65
5.3 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD).....	66
5.4 Μέτρηση ειδικής αντίστασης (τεσσάρων σημείων).....	69

## **Κεφάλαιο 6**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

6.1 Πειραματική διαδικασία.....	70
6.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης – ρεύματος (I - V).....	72
6.3 Χαρακτηρισμός SEM και AFM.....	77
6.4 Χαρακτηρισμός περίθλασης ακτίνων – X (XRD).....	84
6.5 Συμπεράσματα.....	85
Βιβλιογραφία.....	86



# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων από χαλκό-οξειδίω αυτου. Σκοπός της κατασκευής αυτής είναι η μείωση του κόστους και των υλικών σε σχέση με τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου, καθώς και η μελέτη των δομών χαλκό-οξειδίω χαλκού για μελλοντικές εφαρμογές.

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Δημήτρη Δαβάζογλου ερευνητή Α' στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής στο ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ για την επίβλεψη και την καθοδήγηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, τόσο στο θεωρητικό όσο και στο πειραματικό κομμάτι. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδάκτορες Γ. Παπαδημητρόπουλο και Γ. Κωστή για την πολύτιμη βοήθειά τους καθώς και όλο το ερευνητικό και τεχνικό προσωπικό του ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ. Θερμές μου ευχαριστίες για τις πολύτιμες γνώσεις που αποκόμισα από τον καθηγητή από το διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» του Ε.Μ.Π. Τέλος, μέσα από την καρδιά μου και με πολλή αγάπη θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την διαρκή υλική και ψυχολογική υποστήριξη όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

### 1.1 Εισαγωγή

Ημιαγωγός είναι το στερεό υλικό του οποίου οι δομικοί λίθοι συνδέονται με ομοιοπολικούς ή ιοντικούς χημικούς δεσμούς και το οποίο παρουσιάζει αγωγιμότητα μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτήν που χαρακτηρίζει έναν μονωτή. Επίσης ως ημιαγωγός θεωρείται ένα υλικό το οποίο έχει ενεργειακό χάσμα μικρότερο από το χάσμα ενός μονωτή δηλαδή της τάξης του 0,5-3 eV. Σε χαμηλές θερμοκρασίες π.χ. σε μηδέν βαθμούς Kelvin ( $T = 0 \text{ K}$ ), οι ημιαγωγοί είναι μονωτές καθώς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας είναι αμελητέα.

### 1.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Οι ημιαγωγοί είναι στερεά υλικά που εμφανίζουν ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες είναι ιδιαίτερα χρήσιμες σε ηλεκτρονικές εφαρμογές. Ένα χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα, που οφείλεται στην μετακίνηση φορτισμένων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) προς συγκεκριμένη κατεύθυνση, υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια που λαμβάνουν μέρος στην μετακίνηση αυτή είναι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, δηλαδή τα ηλεκτρόνια που έχουν χωρικά αποδεσμευτεί από τα άτομα στα οποία ανήκουν, χάνοντας την εντοπισμό τους, τα αντίστοιχα ισχύουν και για τις οπές. Οι φορείς αγωγιμότητας του υλικού βρίσκονται σε «αέναη» θερμική κίνηση, ακόμα και κατά την απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma$ ) ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ( $\rho$ ) και μετράτε στο S.I. σε  $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Στην επιστήμη των ηλεκτρονικών υλικών, βασικό κριτήριο κατάταξης είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα και η κατηγοριοποίηση αυτών.

--Μονωτές ή διηλεκτρικά χαρακτηρίζονται τα υλικά όπως τα πολυμερή και τα κεραμικά και χαρακτηρίζονται από τιμή ειδικής αγωγιμότητας της τάξης του  $10^{-10}$  με  $10^{-20} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

--Ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται τα υλικά όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $10^{-7}$  και  $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

--Αγωγοί χαρακτηρίζονται τα υλικά όπως τα μέταλλα και τα κράματα τους με τιμή ειδικής αγωγιμότητας  $10^5$  και  $10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

--Υπεραγωγοί χαρακτηρίζονται τα υλικά των οποίων η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτών εκδηλώνεται με πρακτικά μηδενική αντίσταση κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, τιμή μαγνητικού πεδίου και πυκνότητα ρεύματος και έχει εξαιρετικά υψηλές τιμές που είναι  $> 10^{28} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

### 1.3 Ειδική αγωγιμότητα σε ημιαγωγούς προσμίξεων

Οι αμιγείς ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από εξίσωση της συγκέντρωσης των ελευθέρων ηλεκτρονίων (n) και των οπών (p). Στους ημιαγωγούς προσμίξεων όμως, η συγκέντρωση του ενός είδους φορέων, δηλαδή των φορέων πλειονότητας επικρατεί σημαντικά, με αποτέλεσμα η συμβολή των φορέων μειονότητας στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού να θεωρείται αμελητέα. Η συνολική ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγών προσμίξεων είναι:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_N \quad (1.3.1)$$

όπου  $\sigma_N$  η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στους φορείς πλειονότητας και  $\sigma_i$  η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στους φορείς μειονότητας.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες ο πρώτος όρος του αθροίσματος καθίσταται αμελητέος, αφού δεν υπάρχει η απαραίτητη ενέργεια πλέγματος για να τελεστεί η ενδογενής αγωγιμότητα, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες η ενδογενής ημιαγωγιμότητα

είναι τόσο σημαντική που σχεδόν καταργείται ο χαρακτήρας n ή p του ημιαγωγού (αφού στην ουσία έχουμε απ' ευθείας μεταφορά φορέων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας).

Στους ημιαγωγούς τύπου n, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα δίδεται από την σχέση:

$$\sigma_{N_D} = N_D^+ \cdot |e| \cdot \mu_e \quad (1.3.2)$$

όπου  $N_D^+$  η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών και  $\mu_e$  η ευκινησία αγωγιμότητας των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση των ατόμων-δοτών ανά μονάδα όγκου (συνολική συγκέντρωση) είναι  $N_D$ , τότε για κάθε θερμοκρασία T, ισχύει ο τύπος:

$$N_D^+ = N_D \cdot \exp\left(-\frac{E_g - E_d}{kT}\right) \quad (1.3.3)$$

όπου  $E_d$  είναι η ενεργειακή στάθμη των δοτών και  $E_g$  το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού τύπου n.

Στους ημιαγωγούς τύπου-p, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα δίδεται από την σχέση:

$$\sigma_{N_A} = N_A^- \cdot |e| \cdot \mu_h \quad (1.3.4)$$

όπου  $N_A^-$  είναι η συγκέντρωση των ιονισμένων δεκτών και  $\mu_h$  η ευκινησία αγωγιμότητας των οπών. Αν η συνολική συγκέντρωση των ατόμων-δεκτών είναι  $N_A$ , τότε η συγκέντρωση των ιονισμένων δεκτών είναι:

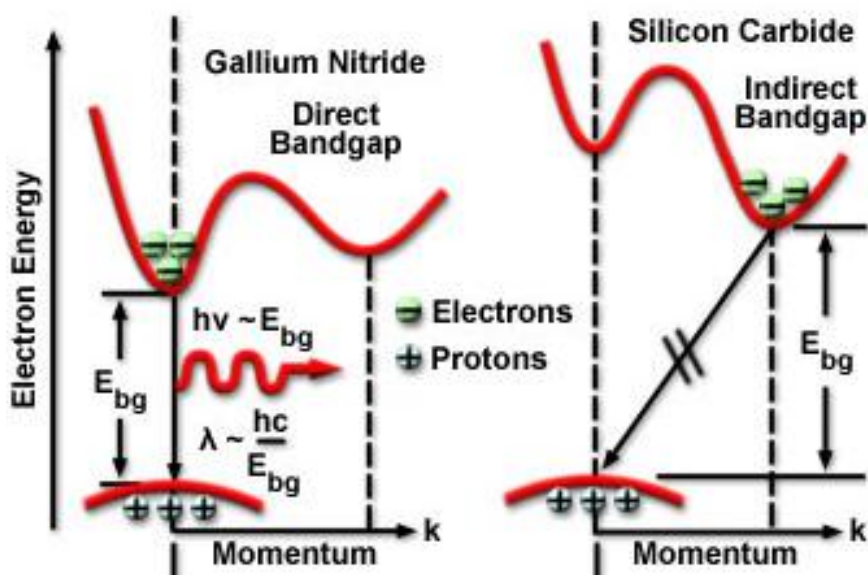
$$N_A^- = N_A \cdot \exp\left(-\frac{E_a - E_g}{kT}\right) \quad (1.3.5)$$

όπου η  $E_a$  αντιστοιχεί στην ενεργειακή στάθμη των δεκτών και  $E_g$  το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού τύπου p.

## 1.4 Το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ )

Το ενεργειακό χάσμα υπάρχει σε υλικά όπου όλα τα ηλεκτρόνια σθένους είναι δέσμια και ορίζεται σαν το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερπηδηθεί ώστε ένα

ηλεκτρόνιο να μπορέσει να προωθηθεί από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Κατά τη συμπύκνωση των ατόμων και την οργάνωσή τους σε στερεές μορφές δημιουργούνται ζεύγη τροχιακών τα οποία χωρίζονται σε δεσμικά και αντιδεσμικά. Τα ηλεκτρόνια σθένους καταλαμβάνουν τα δεσμικά τροχιακά ενώ η ζώνη αγωγιμότητας απαρτίζεται από τις αντιδεσμικές καταστάσεις οι οποίες όταν όλα τα ηλεκτρόνια σθένους είναι δέσμια, χωρίζονται από τις δεσμικές με ένα ενεργειακό χάσμα.



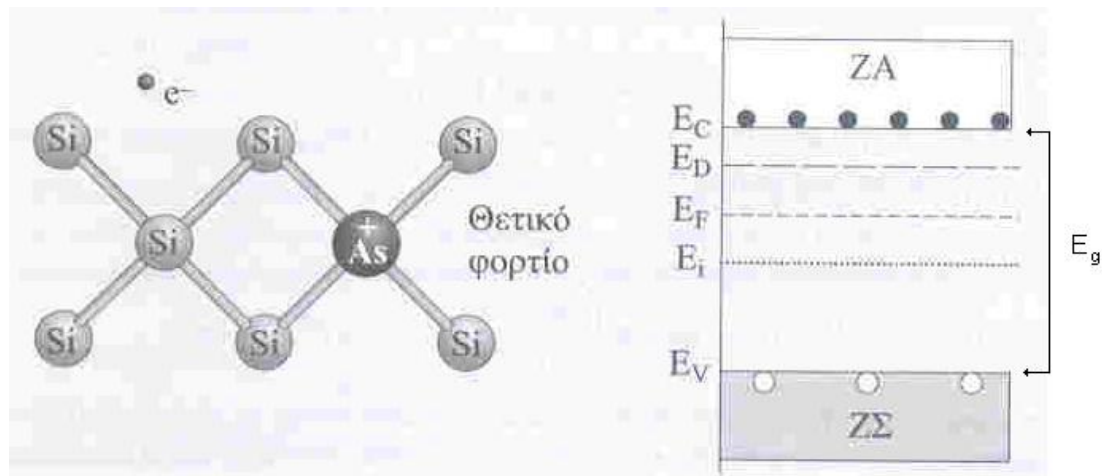
Σχήμα 1.4.1 Ημιαγωγός άμεσου(direct) και έμμεσου(indirect) ενεργειακού χάσματος

Αν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους βρίσκονται στην ίδια τιμή κυματανίσματος  $k$ , του αντίστροφου χώρου τότε ένα φωτόνιο ενέργειας  $E_{ph}$  επαρκεί για να δημιουργήσει ζεύγος ηλεκτρονίου οπής. Ένας τέτοιος ημιαγωγός λέγεται άμεσου ενεργειακού χάσματος. Σε περίπτωση όμως που ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους διαφέρουν ως προς την τιμή κυματανίσματος τότε η ενέργεια του φωτονίου δεν είναι ικανή να προκαλέσει διέγερση ηλεκτρονίου καθώς η μετακίνηση του μεταξύ δύο θέσεων διαφορετικού  $k$  θα παραβίαζε την αρχή διατήρησης της ορμής. Έτσι λοιπόν πρέπει στο ηλεκτρόνιο να δοθεί ενέργεια αλλά και κατάλληλη ορμή και αυτό πραγματοποιείται με την παροχή φωτονίου στο ηλεκτρόνιο τη στιγμή της απορρόφησης. Οι ημιαγωγοί τέτοιου τύπου λέγονται ημιαγωγοί έμμεσου ενεργειακού χάσματος.

## 1.5 Ημιαγωγοί πρόσμιξης

Μεταξύ των ημιαγωγών, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι λεγόμενοι ημιαγωγοί πρόσμιξης, που μέσα στο κρυσταλλικό τους πλέγμα περιέχουν διασπαρμένα άτομα από διαφορετικό χημικό στοιχείο. Υπάρχουν δύο τύποι τέτοιων ημιαγωγών: **τύπου n** και **τύπου p**

Ο ημιαγωγός **τύπου n**, προκύπτει από τον αντίστοιχο ενδογενή ημιαγωγό αν αντικατασταθούν μερικά από τα άτομα του, με άτομα άλλου υλικού, με μεγαλύτερο σθένος. Παραδείγματος χάριν, αν μερικά άτομα του κρυσταλλικού πυριτίου (Si), τα οποία χαρακτηρίζονται από σθένος 4, αντικατασταθούν, με άτομα Αρσενικού(As) με σθένος 5, δημιουργείται ο ημιαγωγός τύπου n του πυριτίου. Η αντικατάσταση αυτή έχει ως αποτέλεσμα να μένει ένα ηλεκτρόνιο ανά άτομο πρόσμιξης, μη συμμετέχον σε δεσμό και το οποίο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, εγκαταλείπει το άτομο του As και γίνεται ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας. Έτσι ο ημιαγωγός τύπου n, περιέχει περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια σε σχέση με τον ενδογενή. Τα άτομα της 5 σθενούς πρόσμιξης ονομάζονται δότες.



Σχήμα 1.5.1 πυρίτιο τύπου n και ενεργειακές ζώνες

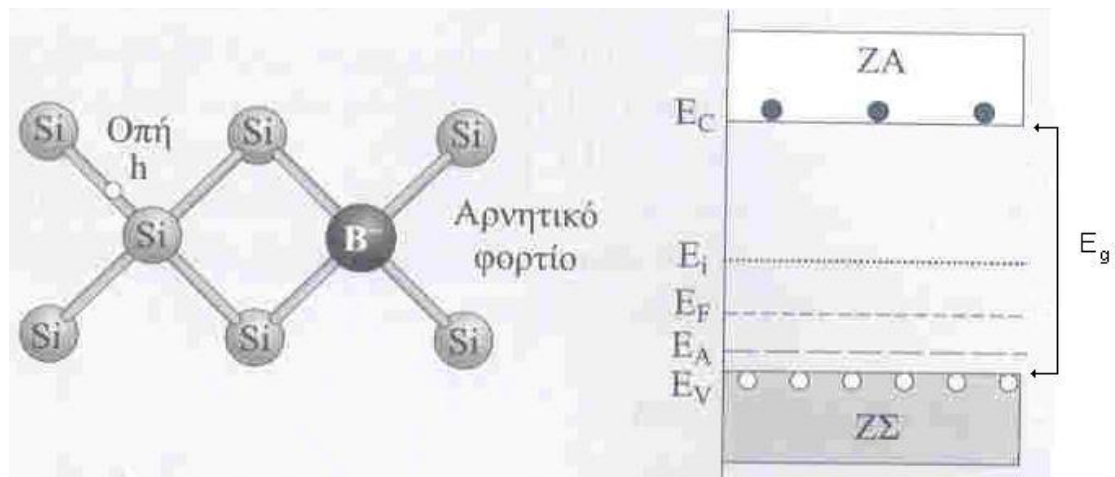
Οι ηλεκτρονικές στάθμες των ατόμων των δοτών βρίσκονται λίγο κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, κατά το ποσό των  $\sim 50\text{meV}$ , αφού με αυτό το ποσό ενέργειας, τα ηλεκτρόνια των σταθμών αυτών γίνονται «ελεύθερα» στο εσωτερικό του υλικού. Παριστάνονται με μικρές διακριτές γραμμές, για να τονιστεί ότι πρόκειται για μεμονωμένα άτομα μέσα στο σύνολο των ατόμων του κυρίως υλικού, σ' όλη την έκταση του ημιαγωγού αυτού. Η κατανομή τους δεν είναι

ομοιόμορφη. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων  $n$ , στη ΖΑ(ζώνη αγωγιμότητας) δίδεται από την σχέση:

$$n = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_i}{k_B T}\right) \quad (1.5.2)$$

Όπου  $E_F$ , η ενεργειακή στάθμη Fermi στον ημιαγωγό τύπου  $n$  και  $E_i$  η στάθμη Fermi στον αντίστοιχο ενδογενή,  $N_c$  είναι η ισοδύναμη πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων της ΖΑ,  $E_C$  η ενεργειακή στάθμη της ΖΑ,  $E_D$  η ενεργειακή στάθμη των δοτών,  $k_B$  η σταθερά Boltzmann,  $E_g$  η ενέργεια χάσματος και  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin.

Αντίστοιχα ο ημιαγωγός **τύπου p** προκύπτει αν μερικά από τα άτομα του κύριου υλικού αντικατασταθούν με άτομα μικρότερου σθένους. Με αντικατάσταση ενός ατόμου πυριτίου (Si), με ένα άτομο βορίου (B), το οποίο έχει σθένος 3, δημιουργείται υλικό στο οποίο υπάρχουν άτομα που μπορούν να δεχθούν ένα ηλεκτρόνιο, έτσι ώστε να συμπληρωθεί ο ελεύθερος δεσμός. Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι δημιουργείται μία οπή.



Σχήμα 1.5.3 πυρίτιο τύπου p και ενεργειακές ζώνες

Από τα γειτονικά άτομα Si, στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, αποσπάται ένα από τα ηλεκτρόνια σθένους και αποδίδοντας, όπως και στην περίπτωση των δοτών, το ποσό των  $\sim 50$  meV η οποία μεταβαίνει για κάλυψη του δεσμού στο βόριο. Στη συνέχεια η κάλυψη του δημιουργούμενου κενού δεσμού του ατόμου Si, γίνεται με μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου «σθένους», από άλλο άτομο

Si. Άρα η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, θέτει μερικά από τα ηλεκτρόνια σθένους σε κίνηση, η οποία ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση. Τα άτομα των προσμίξεων αυτών ονομάζονται αποδέκτες. Οι ηλεκτρονικές στάθμες των αποδεκτών βρίσκονται αμέσως πάνω από την ζώνη σθένους. Η συγκέντρωση των οπών  $p$ , στη ΖΣ (ζώνη σθένους) δίδεται από την σχέση:

$$p = N_V \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right) \quad (1.5.4)$$

Όπου  $E_F$ , η ενεργειακή στάθμη Fermi στον ημιαγωγό τύπου p και  $E_i$ , η στάθμη Fermi στον αντίστοιχο ενδογενή,  $N_V$  είναι η ισοδύναμη πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων της ΖΣ,  $E_V$  η ενεργειακή στάθμη της ΖΣ,  $E_A$  η ενεργειακή στάθμη των δεκτών,  $k_B$  η σταθερά Boltzmann,  $E_g$  η ενέργεια χάσματος και  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin.

## 1.6 Συσχέτιση ηλεκτρονίων-οπών στους ημιαγωγούς προσμίξεων

Το γινόμενο των συγκεντρώσεων των φορέων αγωγιμότητας σε κάθε ημιαγωγό μεταβάλλεται ουσιαστικά μόνο με την θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων πλειονότητας σε έναν ημιαγωγό προσμίξεων, συνοδεύεται από μείωση της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας, ώστε για κάθε θερμοκρασία το γινόμενο να παραμένει σταθερό. Για οποιαδήποτε δηλαδή θερμοκρασία οι συγκεντρώσεις οπών-ηλεκτρονίων βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία και εκφράζεται από την σχέση:

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (1.6.1)$$

όπου  $n_i$  είναι η ενδογενής συγκέντρωση (πυκνότητα φορέων) και έχει χαρακτηριστική τιμή για κάθε ημιαγωγό σε κάθε θερμοκρασία. Για παράδειγμα το πυρίτιο στην συνηθισμένη θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει τιμή  $n_i = 10^{16} \cdot m^{-3}$  περίπου, ανεξάρτητα αν πρόκειται για καθαρό πυρίτιο ή για πυρίτιο προσμίξεων.



## 1.7 Επανασύνδεση φορέων και φωτοδιέγερση

Αν ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, που κινείται σε έναν ημιαγωγό, συναντήσει μία οπή, που επίσης κινείται στο πλέγμα, γίνεται ταυτόχρονη εξαφάνιση ηλεκτρονίου-οπής, προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού. Το φαινόμενο αυτό αποδίδει ενέργεια ίση με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και ονομάζεται επανασύνδεση φορέων. Τα ηλεκτρόνια όμως και οι οπές είναι γενικά πολύ αραιά διασπαρμένα στον όγκο του ημιαγωγού (ένας φορέας για κάθε  $10^8$  με  $10^{12}$  άτομα), με αποτέλεσμα η πιθανότητα επανασύνδεσης του φορέα να είναι περιορισμένη.

Η πιθανότητα, να αποκτήσουν τα ηλεκτρόνια σθένους αρκετή ενέργεια από το περιβάλλον, ώστε να διεγερθούν και να υπερπηδήσουν το ενεργειακό διάκενο εξαρτάται από την απόλυτη θερμοκρασία του σώματος. Η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων  $n$  και η συγκέντρωση των οπών  $p$  στους καθαρούς ημιαγωγούς δίνεται από την σχέση:

$$n = p = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (1.7.1)$$

όπου  $N_C$  είναι η ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας που συνιστά σταθερά αναλογίας και περίπου ίδια για όλους τους ημιαγωγούς (αυξάνεται ελαφρά με την θερμοκρασία) και έχει τιμή  $N_C = 2,5 \cdot 10^{25} \cdot m^{-3}$ . Από αυτήν την σχέση συμπεραίνουμε ότι για το καθαρό πυρίτιο ( $E_g = 1,12$  eV) υπάρχουν στην συνηθισμένη θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $T=300$  K), περίπου  $10^{16}$  ελεύθερα ηλεκτρόνια και  $10^{16}$  οπές ανά κυβικό μέτρο.

Τέλος η διέγερση των ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες με απορρόφηση φωτονίων μπορεί να συμβεί σε κάθε υλικό, κρίνεται όμως ιδιαίτερης σημασίας για τους ημιαγωγούς, αφού έχει άμεσο αντίκτυπο στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Η απόδοση ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τον διαχωρισμό των ελευθέρων ηλεκτρονίων και οπών που παράγονται. Αν όμως δεν συμβεί διαχωρισμός αλλά επανασύνδεση φορέων, τότε η ενέργεια των φωτονίων που απορροφήθηκε, μετατρέπεται σε φθορισμό ή θερμότητα. Οι ημιαγωγοί είναι οι κατεξοχήν πρώτη ύλη για την φωτοβολταϊκή τεχνολογία, αφού διαθέτουν μηχανισμούς παρεμπόδισης των επανασυνδέσεων των φορέων. Αυτή η ιδιότητα απορρέει από την ύπαρξη του επιφανειακού φράγματος δυναμικού. Σε συνθήκες

ισορροπίας, σε έναν n-τύπου ημιαγωγό, το ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται λόγω του χωρικού πεδίου, οδηγεί τα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό και τις οπές στην επιφάνεια του κρυστάλλου, αλλά προκαλεί μηδενική καθαρή ροή. Η ακτινοβολήση του ημιαγωγού με φως, ανατρέπει την ισορροπία και προκαλεί ροή ηλεκτρονίων προς το εσωτερικό και οπών προς την επιφάνεια, όπου με κατάλληλες ηλεκτρικές επαφές και συνδέσεις μπορεί να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα. Αντίστροφη διαδικασία συμβαίνει στους ημιαγωγούς τύπου p.

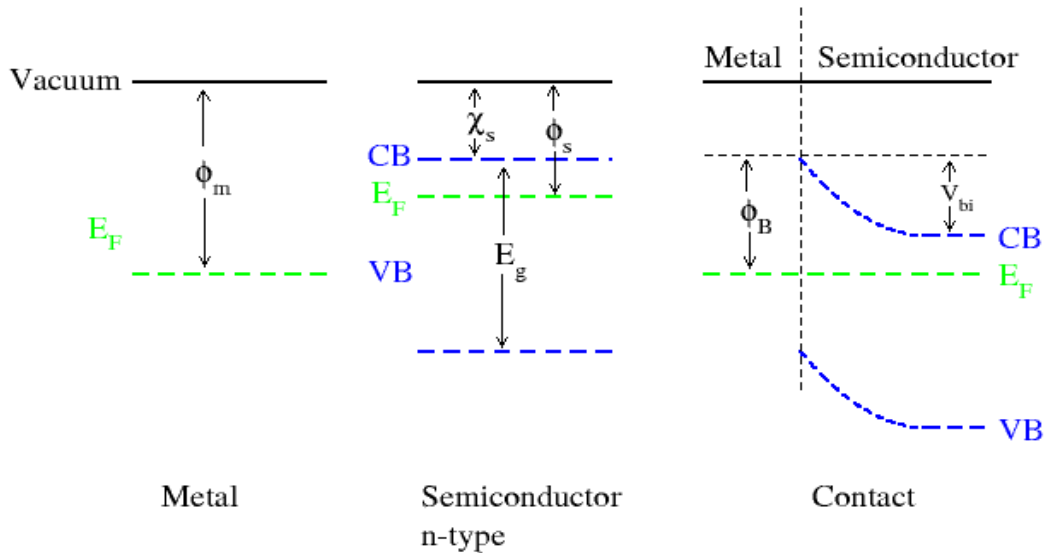
## 1.8 Ένωση μετάλλου με ημιαγωγό

Οι ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού μπορεί να είναι είτε ανορθωτικές, είτε ωμικές ανάλογα με τη φύση του μετάλλου και τον ημιαγωγό που συμμετέχει στην ένωση (τύπος ημιαγωγού, p ή n). Οι ανορθωτικές ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζονται δίοδοι Schottky, ενώ οι ωμικές ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζονται ωμικές επαφές.

Η δίοδος Schottky είναι μία ετεροένωση και για να μελετηθεί, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οι κανόνες που αφορούν το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών, η στάθμη Fermi οφείλει να είναι επίπεδη και μακριά από την ένωση, τα δύο υλικά πρέπει να ακολουθούν τις μεμονωμένες ενεργειακές ιδιότητές τους.

Κατά το σχηματισμό επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού, τα φορτία ανακατανέμονται ταχύτατα στις δύο πλευρές, με αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτροστατικού πεδίου που οδηγεί στην κάμψη των ζωνών στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. Με αρκετή καλή προσέγγιση, θεωρούμε ότι το μέταλλο είναι τέλειος αγωγός, που σημαίνει ότι το ενεργειακό του διάγραμμα είναι σταθερό στην επιφάνεια της ένωσης και μακριά από αυτήν. Η απαραίτητη συνθήκη για την λειτουργία μιας δίοδου Schottky, είναι η στάθμη Fermi του μετάλλου να είναι χαμηλότερα από την στάθμη του ημιαγωγού τύπου n, δηλαδή το έργο εξόδου των ηλεκτρονίων να είναι μεγαλύτερο στο μέταλλο. Στην ένωση μετάλλου-ημιαγωγού τύπου n, γίνεται μετάβαση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό, από το τμήμα δηλαδή που έχει υψηλότερη στάθμη Fermi, προς το μέταλλο, δημιουργώντας έτσι μια ζώνη εξάντλησης στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια προσκολλώνται στην επιφάνεια του μετάλλου, προσδίδοντας ένα στρώμα αρνητικού φορτίου και αφήνουν στον ημιαγωγό μια περιοχή, η οποία στερείται φορέων και έχει

μόνο θετικούς δότες (σχήμα 1.8.1). Για την ένωση μετάλλου με ημιαγωγό τύπου p, το έργο εξόδου του μετάλλου πρέπει να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού, ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί η επαφή ως ανορθωτική δίοδος Schottky.



Σχήμα 1.8.1 (α) Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου και ημιαγωγού τύπου- n πριν την ένωση και (β) Ενεργειακό διάγραμμα της δίοδου Schottky σε ισορροπία

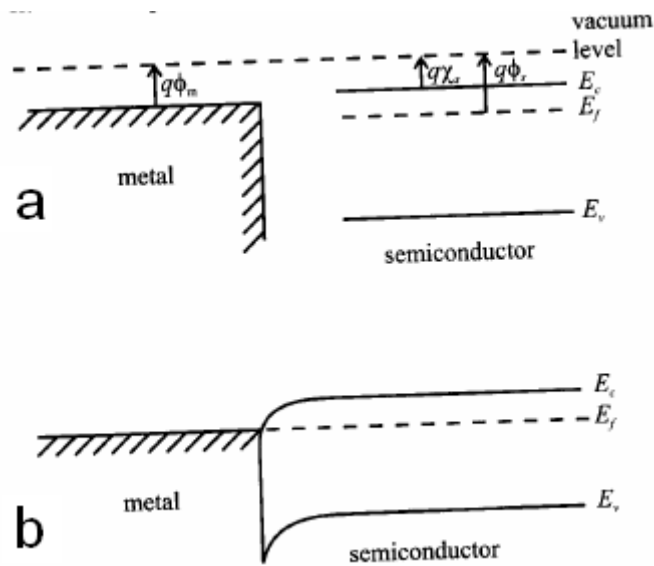
Στο σχήμα 1.8.1, διαπιστώνεται ότι το φράγμα δυναμικού για την δίοδο Schottky έχει τιμή:

$$\Phi_B = \Phi_m - X_s \quad (1.8.2)$$

όπου  $\Phi_m$  είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και  $X_s$  η ηλεκτρονιοσυγγένεια του ημιαγωγού αντίστοιχα. Το φράγμα αυτό κατανέμεται στην περιοχή της επαφής και καταλαμβάνει συνολικό εύρος  $w$  (κυρίως εντός του ημιαγωγού), αφού το αρνητικό φορτίο στο μέταλλο κατανέμεται σε μήκος Debye (περίπου  $0,5 \text{ \AA}$ ), το οποίο είναι τουλάχιστον κατά τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερο από το βάθος κατανομής στον ημιαγωγό. Η μεγάλη αυτή διαφορά στην κατανομή των φορτίων, οφείλεται στην διαφορά στις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων στην περιοχή του μετάλλου και την συγκέντρωση των ιονισμένων προσμίξεων στον ημιαγωγό.

Στις ωμικές επαφές, το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού τύπου n, ενώ για ημιαγωγό τύπου p πρέπει να είναι

μεγαλύτερο (για παράδειγμα στο πυρίτιο τύπου n, χρησιμοποιείται απλή εναπόθεση αλουμινίου με έργο εξόδου του αλουμινίου  $\Phi_{Al} \approx 5\text{eV}$ , ενώ στο πυρίτιο τύπου p χρησιμοποιείται χρυσός με έργο εξόδου του χρυσού  $\Phi_{Au} \approx 7\text{eV}$ ). Στις ωμικές επαφές, οι στάθμες Fermi πρέπει και πάλι να ευθυγραμμιστούν και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται (στην περίπτωση ένωσης μετάλλου-ημιαγωγού τύπου n) από το μέταλλο στον ημιαγωγό, παράγοντας έτσι αρνητικό φορτίο στον ημιαγωγό. Συνεπώς, οι ενέργειες ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό αυξάνονται και το διάγραμμα των ενεργειών κάμπτεται στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού (σχήμα 1.8.3).



Σχήμα 1.8.3 (α) Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου- ημιαγωγού πριν την επαφή και (β) Ενεργειακό διάγραμμα ωμικής επαφής σε ισορροπία

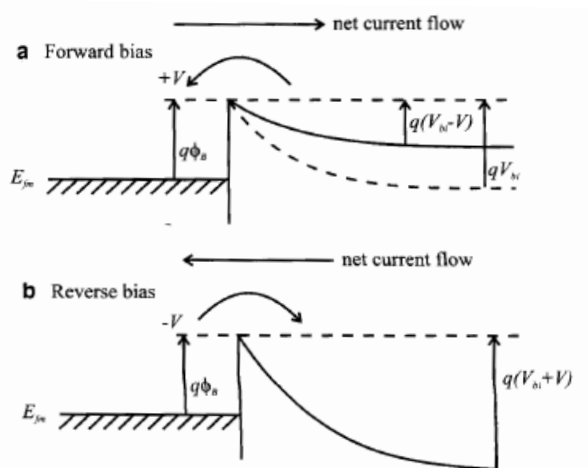
Στις ωμικές επαφές, δεν υπάρχει περιοχή που να στερείται ελευθέρων φορέων όπως στην δίοδο Schottky, ενώ το φράγμα δυναμικού είναι πολύ μικρό με αποτέλεσμα αυτό να μπορεί εύκολα να ξεπεραστεί όταν εφαρμοστεί μικρό δυναμικό, γεγονός που υποστηρίζει την ωμική συμπεριφορά της επαφής. Η κατασκευή ωμικών επαφών είναι εν γένει δύσκολη, γιατί δεν είναι εύκολη η εύρεση μετάλλου που όταν συνδυαστεί με ημιαγωγό να δίνει χαμηλό φράγμα δυναμικού. Η πιο συνηθισμένη τακτική κατασκευής ωμικών επαφών, είναι η παραγωγή στενού φράγματος δυναμικού που οι φορείς να μπορούν να περάσουν μέσω του κβαντομηχανικού φαινομένου σήραγγος (απ' ευθείας διέλευση φορέων μέσα από το στενό φράγμα δυναμικού), όταν επιβληθεί πόλωση. Αυτές οι επαφές που βασίζουν την λειτουργία

τους στο φαινόμενο της σήραγγος χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι το εύρος του φράγματος δυναμικού είναι επαρκώς μικρό (περίπου  $50\text{-}100 \text{ \AA}$ ) και δίνουν σχεδόν γραμμική χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, συντελώντας έτσι στην ωμική φύση της επαφής.

## 1.9 Ροή ηλεκτρικού ρεύματος σε δίοδο Schottky

Στις διόδους Schottky, οι βασικοί μηχανισμοί της ροής του ηλεκτρικού ρεύματος, παρόλο που είναι ποιοτικά ίδιοι με αυτούς στους οποίους υπακούουν οι ομοενώσεις, απορρέουν από διαφορετικές φυσικές διεργασίες, με κυριότερη την παρουσία της θερμοϊονικής εκπομπής (υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού από τους φορείς). Η θερμοϊονική εκπομπή αποτελεί κβαντομηχανικό μηχανισμό μεταφοράς σε αντίθεση με τη διάχυση που συνιστά κλασσικό μηχανισμό μεταφοράς.

Όταν επιβάλλεται θετική τιμή δυναμικού  $V$  (σε eV) στο μέταλλο σε σχέση με τον ημιαγωγό, η δίοδος Schottky πολώνεται ορθά. Η εφαρμοζόμενη αυτή τάση προκαλεί ελάττωση του φαινομένου φράγματος, ενώ αντίθετα, στην ανάστροφη πόλωση, το φράγμα δυναμικού αυξάνεται (σχήμα 1.9.1).



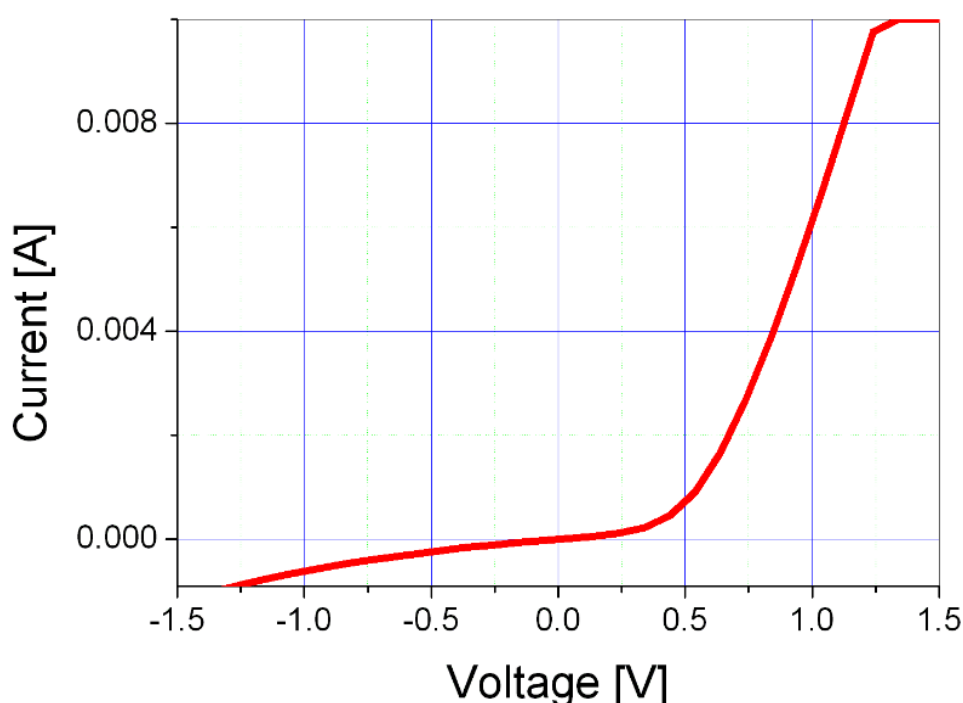
Σχήμα 1.9.1 Ενεργειακά διαγράμματα δίοδου Schottky

(α) σε ορθή πόλωση (β) Σε ανάστροφη πόλωση

Στην δίοδο Schottky το ρεύμα καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από την κίνηση των ηλεκτρονίων. Παρόλο που θεωρητικά υφίσταται ρεύμα από τις οπές, αυτό αγνοείται, χωρίς σημαντική βλάβη της γενικότητας. Έτσι το ολικό ρεύμα ( $J_n$ )

προέρχεται από δύο συνιστώσες κίνησης των ηλεκτρονίων, την μετάβασή τους από το μέταλλο στον ημιαγωγό και την κίνηση τους από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο.

Στην ορθά πολωμένη δίοδο Schottky, η ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο υπερπηδά το μειωμένο φράγμα δυναμικού και έτσι το ρεύμα που προέρχεται από την μετάβαση αυτή αυξάνεται δραματικά καθώς αυξάνεται η τιμή της ορθής πόλωσης. Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια που κινούνται από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό, υπερπηδούν το ίδιο φράγμα δυναμικού που υπήρχε και στην ισορροπία της δίοδου Schottky, επομένως το ρεύμα είναι ανεξάρτητο από το επιβαλλόμενο δυναμικό. Για τον λόγο αυτό, το ολικό ρεύμα είναι αντισυμμετρικό σε σχέση με την εφαρμοζόμενη ορθή πόλωση (σχήμα 1.9.2).



Σχήμα 1.9.2 Διάγραμμα χαρακτηριστικής καμπύλης τάσης-έντασης (V-I) για μια δίοδο Schottky

Στην πόλωση της δίοδου Schottky, όταν τα ηλεκτρόνια που υπερπηδούν το φράγμα δυναμικού εισέλθουν στο χώρο του μετάλλου, βρίσκονται απότομα σε περιβάλλον με στάθμη Fermi κατά πολύ χαμηλότερη από την ενέργειά τους, γεγονός που σημαίνει ότι έχουν πολύ υψηλότερες ενέργειες από τα υπόλοιπα και για τον λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως θερμά. Τα θερμά αυτά ηλεκτρόνια μετατρέπουν την επιπλέον ενέργεια σε ταχύτητα, με διαδοχική εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, προκειμένου να αποκτήσουν ενέργεια ίση με την στάθμη Fermi του

μετάλλου. Η θερμοϊονική λοιπόν εκπομπή είναι μια συνιστώσα ρεύματος που προέρχεται από φορείς πλειονότητας, κατά την οποία μόνο τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (μεγαλύτερης από το φράγμα δυναμικού), μπορούν να διαπεράσουν από το τεμάχιο ημιαγωγού στο μέταλλο. Η αυστηρή ορολογία της θερμοϊονικής εκπομπής συνδέεται τυπικά με την διαφυγή ηλεκτρονίων από μια ζεστή επιφάνεια ή κάθοδο και γι' αυτό, εμφανίζεται στην δίοδο Schottky, όπου η μεταλλική επαφή είναι παρούσα.

Στην ορθή πόλωση, το ρεύμα θερμοϊονικής εκπομπής που προέρχεται από ηλεκτρόνια που μεταβαίνουν από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, κυριαρχεί και αυξάνεται εκθετικά σύμφωνα με την σχέση (1.9.3).

$$J_n = J_{st} \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.9.3)$$

όπου  $J_{st}$  το ανάστροφο ρεύμα κόρου κατά αντιστοιχία προς τις αρχές λειτουργίας των ομοενώσεων υπό επιβολή τάσης. Αντίθετα, στην ανάστροφη πόλωση, ο εκθετικός όρος τείνει να μηδενιστεί και έτσι η σχέση (1.9.3) δίνει το ρεύμα ανάστροφης πολώσεως, που είναι ίσο με  $-J_{st}$ .

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

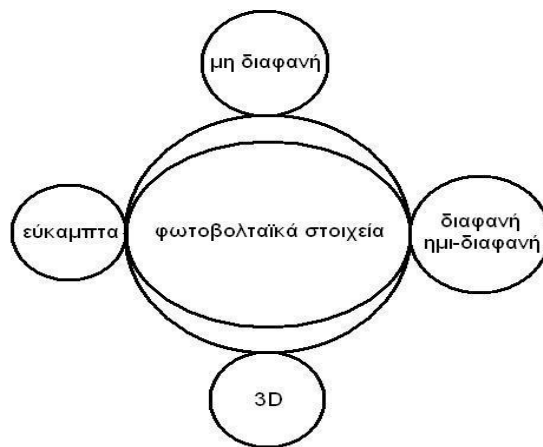
## ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

### 2.1 Εισαγωγή

Ο όρος φωτοβολταϊκό προέρχεται από την ελληνική λέξη φως και την λέξη volt, από τον Ιταλό φυσικό Volta. Η ανάγκη για αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων αποτελεί συνεχές αντικείμενο μελέτης και πειραματισμού αρκετά χρόνια για πολλούς επιστήμονες παγκοσμίως. Κριτήριο για ένα καλό φωτοβολταϊκό είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής του και ταυτόχρονα η υψηλή του απόδοση.

### 2.2 Τύποι φωτοβολταϊκών στοιχείων και χαρακτηριστικά

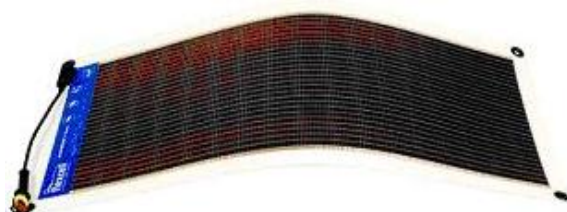
Μέχρι σήμερα υπάρχουν τέσσερις τύποι φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ωστόσο στα επόμενα χρόνια θα κατασκευαστούν τόσο μετεξελιγμένες γενεές όσον αφορά τα υλικά κατασκευής όσο και τον τύπο τους.



*Σχήμα 2.2.1 Τύποι φωτοβολταϊκών στοιχείων*



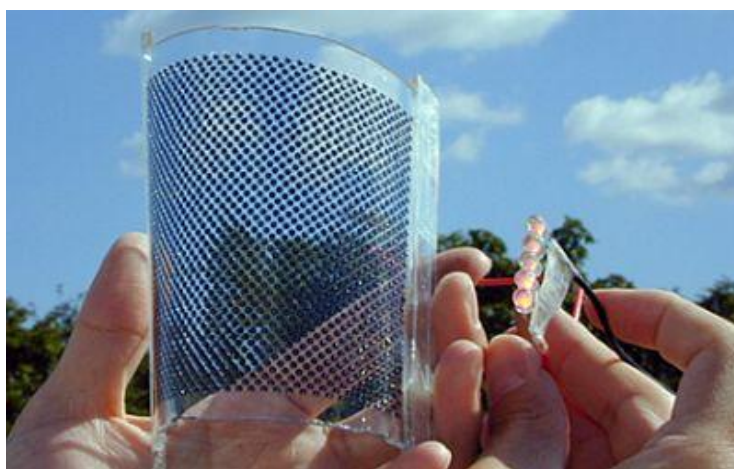
Τα υλικά κατασκευής του φωτοβολταϊκού στοιχείου ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του. Τα κυριότερα από αυτά είναι το Si (πυρίτιο), Ge (γερμάνιο), Al (αλουμίνιο), Pb (μόλυβδος), In (ίνδιο), Ga (γάλλιο), As (αρσενικό), B (βόριο), N (άζωτο) Ag (άργυρος), Sn (κασσίτερος), P (φώσφορος) . Ωστόσο τα τελευταία χρόνια γίνεται χρήση υλικών όπως αγωγία πολυμερή, νανοσωλήνες άνθρακα, Zn (ψευδάργυρος), Cu (χαλκός) ακόμα και συνθέσεις μεταλλικών οξειδίων.



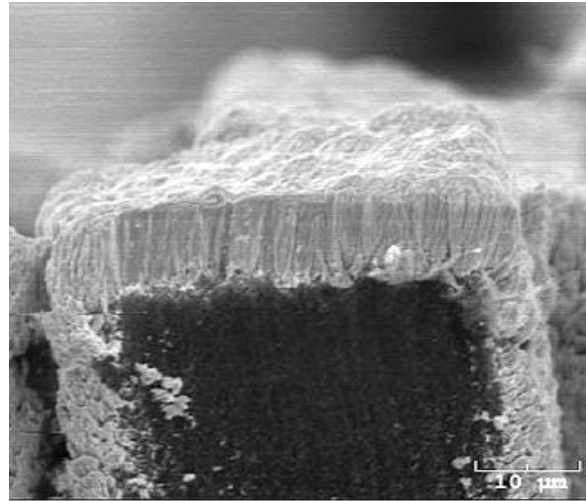
Σχήμα 2.2.2 Εύκαμπτα φωτοβολταϊκά στοιχεία



Σχήμα 2.2.3 Διαφανή φωτοβολταϊκά στοιχεία



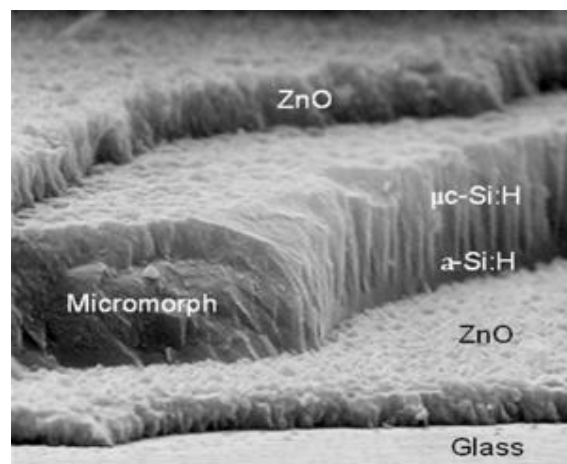
Σχήμα 2.2.4 Ημι-διαφανή φωτοβολταϊκά στοιχεία



*Σχήμα 2.2.5 3D φωτοβολταϊκά στοιχεία  
(κάδμιο και τελλούριο εναποτίθενται σε νανο-σωλήνες άνθρακα)*

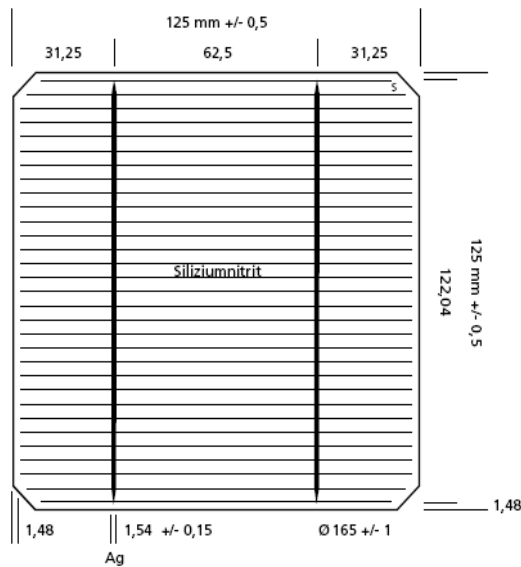


*Σχήμα 2.2.6 Μη διαφανή φωτοβολταϊκά στοιχεία*

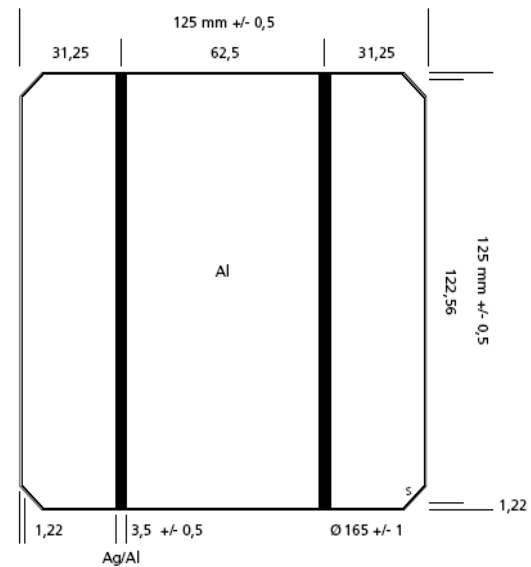


*Σχήμα 2.2.7 Micromorph tandem solar cells*

(εμπρόσθιο μέρος)

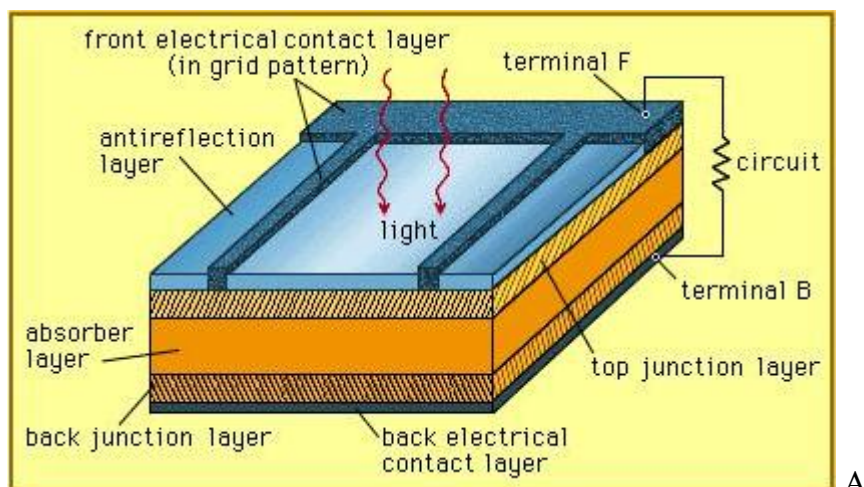


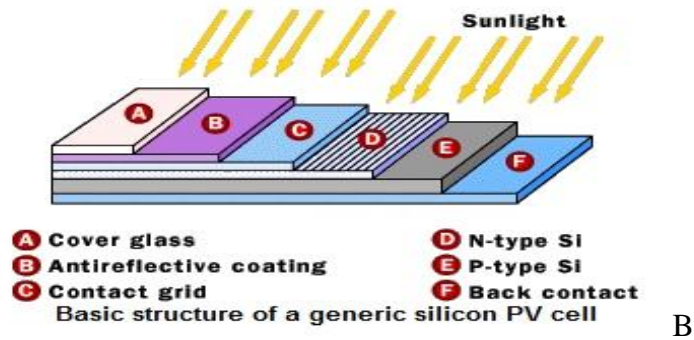
(οπίσθιο μέρος)



Σχήμα 2.2.7 (σχέδιο φωτοβολταϊκού στοιχείου διαστάσεων 125mm x 125mm)

Ένα ΦΒ στοιχείο αποτελείται από πέντε επιμέρους επίπεδα. Στην συγκεκριμένη εργασία, μεγαλύτερο συντελεστή βαρύτητας έχουν τα επίπεδα συλλογής του φορτίου από το ΦΒ στοιχείο. Πιο συγκεκριμένα και όπως φαίνεται και στο σχήμα (2.2.7), στις κατακόρυφες λωρίδες Ag (αργύρου) Bus-bars με πλάτος 1,54 +/- 0,15mm στο εμπρόσθιο μέρος και οι αντίστοιχες Ag/Al (αργύρου / αλουμινίου) με πλάτος 3,5 +/- 0,5 mm στο οπίσθιο μέρος γίνεται η συγκέντρωση του φορτίου. Η συλλογή του ολικού φορτίου στα Bus-bars, γίνεται μέσω των οριζόντιων λωρίδων (Grid) Ag (αργύρου).



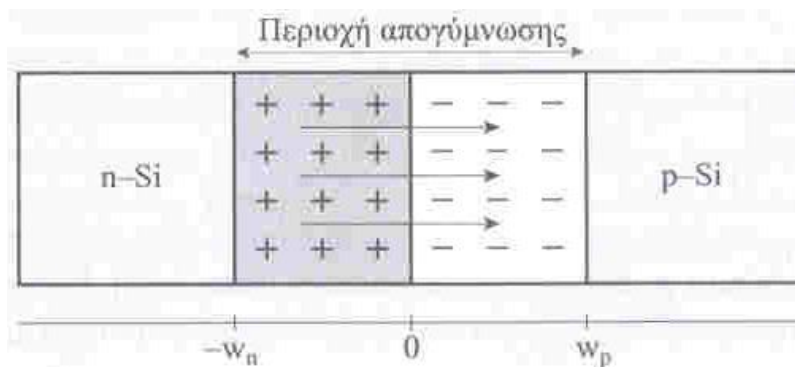


B

Σχήματα 2.2.8 A-B, απεικονίζονται η τομή ενός ΦΒ στοιχείου και η δομή των επιμέρους επιπέδων αντίστοιχα

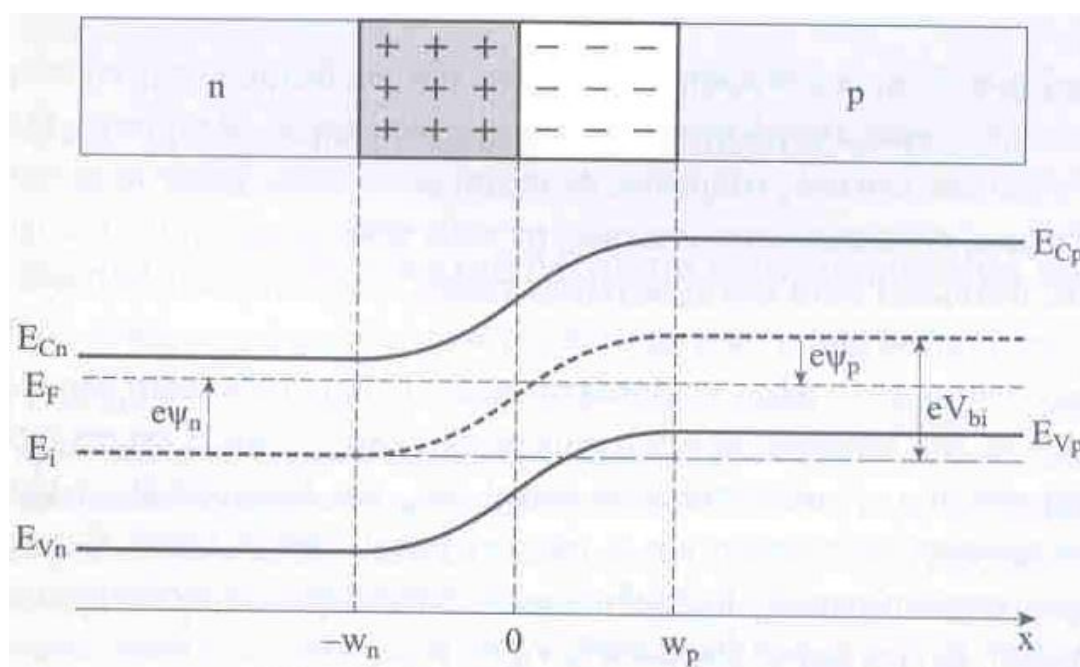
### 2.3 Επαφή p-n

Όταν δημιουργηθεί επαφή p-n μεταξύ δυο ημιαγωγών του ίδιου κυρίως υλικού (Si), τότε ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό n-Si τύπου μεταβαίνουν με διάχυση στον ημιαγωγό p-Si τύπου. Αυτό σημαίνει ότι, στο τμήμα n-Si κι εκεί απ' όπου έφυγαν τα ηλεκτρόνια, παραμένουν θετικά φορτισμένα ιόντα. Ομοίως, οπές του τμήματος p-Si, περνούν με διάχυση στην απέναντι μεριά αφήνοντας ακάλυπτα τα αντίστοιχα αρνητικά ιόντα του χώρου τους. Η μετακίνηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα να παραμείνουν ιόντα στις γειτονικές περιοχές, δεξιά και αριστερά της επαφής (θέση 0 στην εικόνα 2.3.1). Αρνητικά ιόντα σε μέρος της περιοχής του ημιαγωγού τύπου p και θετικά σε μέρος της περιοχής του ημιαγωγού τύπου n. Έτσι δημιουργείται η περιοχή απογύμνωσης δηλαδή, περιοχή απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια αγωγιμότητας και οπές. Το μήκος απογύμνωσης μέσα στην περιοχή p, συμβολίζεται με  $w_p$  και αντίστοιχα στην περιοχή n με  $w_n$ . Η συνολική περιοχή  $w = w_p + w_n$ , έχει μήκος 1 - 10  $\mu\text{m}$ . Στην περιοχή αυτή, η πυκνότητα φορτίου στο χώρο παραμένει σταθερή και στα δύο τμήματα δεξιά και αριστερά της επαφής.



Σχήμα 2.3.1 Περιοχή απογύμνωσης p-n επαφής

Στην περίπτωση της επαφής p-n σε θερμοδυναμική ισορροπία, οι ενεργειακές ζώνες στα δύο τμήματά της, προκύπτουν με μετακίνηση των ενεργειακών σταθμών του ενός τμήματος σε σχέση με το άλλο, χωρίς να μεταβληθούν οι μεταξύ τους ενεργειακές αποστάσεις σε κάθε τύπο ημιαγωγού. Οι αρχικά διαφορετικές ενεργειακές στάθμες Fermi των ημιαγωγών τύπου n και p, μετακινούνται έτσι ώστε να ταυτιστούν σε μία, (όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3.2). Αυτό επιβάλλεται από την αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στο σύστημα των δύο ημιαγωγών.



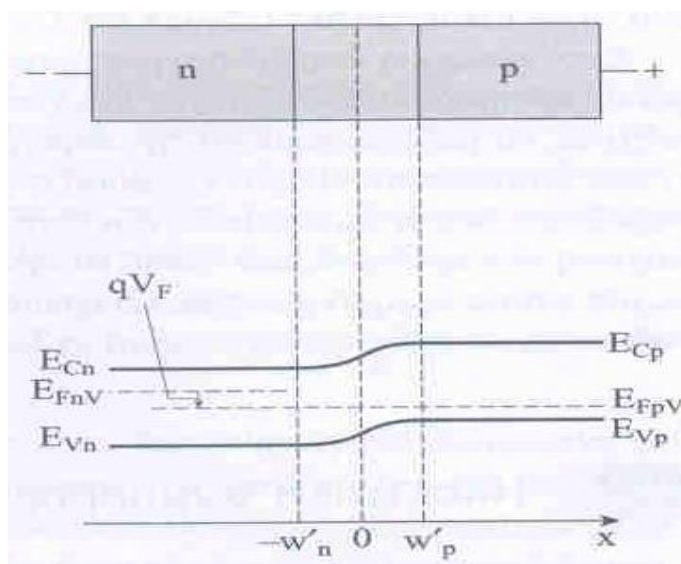
*Σχήμα 2.3.2 Ενεργειακό διάγραμμα ζωνών επαφής p-n*

Ηλεκτρικό πεδίο υπάρχει μόνο στην περιοχή απογύμνωσης φορτίου, το οποίο δημιουργεί ένα φράγμα δυναμικού  $\Phi$  που εμποδίζει την περαιτέρω διάχυση των φορέων διαμέσου της επαφής. Αποτέλεσμα της δράσης αυτού του πεδίου που θέτει ενεργειακούς φραγμούς στην περαιτέρω διάχυση των φορέων είναι η καμπύλωση των ενεργειακών ζωνών στην περιοχή απογύμνωσης. Εκτός της περιοχής απογύμνωσης φορτίου, το ηλεκτρικό πεδίο ισούται με μηδέν, αφού ο αριθμός των αρνητικών φορτίων είναι ίσος με τον αριθμό των θετικών φορτίων και η διαφορά δυναμικού ισούται με μηδέν εξαιτίας αυτής της ουδετερότητας φορτίου.



## 2.4 Ορθή πόλωση (φορά)

Η διάταξη που μόλις περιγράψαμε ονομάζεται ημιαγωγική επαφή p-n ή δίοδος επαφής και το βασικό ηλεκτρικό της χαρακτηριστικό είναι ότι όταν εφαρμόζεται στα άκρα της ηλεκτρική τάση, κατά την μία ή την άλλη φορά άγει ηλεκτρικό ρεύμα με χαρακτηριστικά διαφορετική ένταση σε κάθε περίπτωση. Συγκεκριμένα, όταν πολώνεται κατά την ορθή φορά, δηλαδή όταν ο θετικός πόλος της πηγής συνεχούς τάσεως συνδέεται με την μεριά του ημιαγωγού p τύπου και ο αρνητικός πόλος με την μεριά του ημιαγωγού n τύπου, τότε αυξανόμενης της εφαρμοζόμενης τάσης το ρεύμα παίρνει δυσανάλογες μεγάλες τιμές (όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4.1).



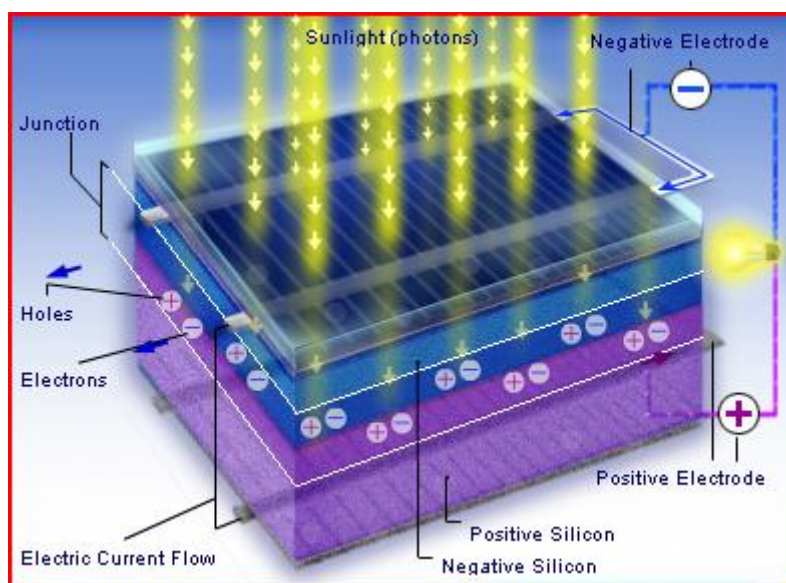
Σχήμα 2.4.1 Ενεργειακό διάγραμμα ζωνών ορθής πόλωσης επαφής p-n

## 2.5 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Για λόγους συντομίας ο όρος φωτοβολταϊκό στοιχείο θα αντικαθίσταται από τον όρο ΦΒ στοιχείο. Ένα ΦΒ στοιχείο είναι μία επαφή υλικών (ημιαγωγών), στην οποία η απορροφούμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μετατρέπεται άμεσα σε ηλεκτρική ενέργεια. Το φως παράγει «ελεύθερα» ηλεκτρόνια και οπές, σε όλη την έκταση των δύο σε επαφή ημιαγωγών. Όσα από αυτά δημιουργούνται μέσα και κοντά στην επαφή των υλικών, προωθούνται από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της επαφής, στα δύο άκρα της επαφής αντίστοιχα. Ο ρυθμός που παράγονται, οι ελεύθεροι φορείς είναι τέτοιος ώστε το ηλεκτρικό ρεύμα καθώς και η ηλεκτρική

τάση στα άκρα του ΦΒ στοιχείου να διατηρούνται σε πρακτικά αξιοποιήσιμα επίπεδα, όσον αφορά την αποδιδόμενη στον καταναλωτή ηλεκτρική ισχύ. Συνεπώς, το ΦΒ στοιχείο εμφανίζει χαρακτηριστικά πηγής ενέργειας. Συμπερασματικά, η συνεργασία των δύο αναφερθέντων παραγόντων, του ενδογενούς ηλεκτρικού πεδίου των δύο σε επαφή φωτοαγωγίμων υλικών και του φωτός, έχει ως αποτέλεσμα το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

**Φωτοβολταϊκό φαινόμενο = Επαφή υλικών + Φως**



Σχήμα 2.5.1 Ολοκληρωμένο φωτοβολταϊκό στοιχείο

## 2.6 Απορρόφηση της ακτινοβολίας στα Φωτοβολταϊκά

Η πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας σε ένα ηλιακό στοιχείο, έχει ως αποτέλεσμα την διέγερσή του και την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, του οποίου το μέγεθος είναι ανάλογο με τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων. Ωστόσο, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία δεν μετατρέπουν όλη την ηλιακή ακτινοβολία την οποία δέχονται στην επιφάνειά τους σε ηλεκτρική ενέργεια. Ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του ηλιακού κυττάρου και διαχέεται στο περιβάλλον, ενώ από την ακτινοβολία που διεισδύει στον ημιαγωγό, μόνο ορισμένα μήκη κύματος απορροφούνται. Τα φωτόνια που έχουν ενέργεια μικρότερη από το

ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, διαπερνούν το ημιαγώγιμο υλικό του στοιχείου, σαν να είναι διαφανές σώμα και απορροφούνται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που καλύπτει την πίσω όψη του, με αποτέλεσμα να το θερμαίνουν. Τα φωτόνια που έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, απορροφούνται αλλά η περίσσεια ενέργεια μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από τον δεσμό και μετατρέπεται τελικά σε θερμότητα. Έτσι λοιπόν μόνο το μέρος της ενέργειας που ισούται με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού συμβάλλει στο ΦΒ φαινόμενο, αφού η εμφάνιση θερμότητας πρακτικά μειώνει την απόδοση των ηλιακών στοιχείων.

Η ενέργεια ενός φωτονίου δίνεται από την σχέση:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.6.1)$$

όπου  $h$  η σταθερά του Planck,  $f$  η συχνότητα ακτινοβολίας,  $c$  η ταχύτητα του φωτός και  $\lambda$  το μήκος κύματος. Αντικαθιστώντας στην σχέση αυτή, την σταθερά του Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34} Js$ ), την ταχύτητα του φωτός ( $c = 3 \cdot 10^8 m/sec$ ) και θέτοντας ως ελάχιστη ενέργεια απορροφούμενου φωτονίου το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχουμε το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος ακτινοβολίας:

$$\lambda_{\max g} = \frac{1241(nm \cdot eV)}{E_g} \quad (2.6.2)$$

Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιλογή του ημιαγωγού ως πρώτη ύλη για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο, και συνδέεται με την ροή φωτονίων ( $\Phi$ ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου σε συνάρτηση με την διανυόμενη απόσταση της ακτινοβολίας μέσα στον ημιαγωγό. Ο ρυθμός μεταβολής της ροής φωτονίων μιας ακτινοβολίας σε ένα βάθος (έστω  $x$  μέσα στον ημιαγωγό) έχει αρνητική τιμή, αφού η ροή μειώνεται με την αύξηση της απόστασης και είναι ανάλογος με την τιμή της ροής στο σημείο αυτό, υπακούοντας στην σχέση:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a \cdot \Phi_x \quad (2.6.3)$$



όπου  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας. Θεωρώντας ότι στην επιφάνεια του ημιαγωγού ( $x=0$ ), έχουμε αρχική τιμή ροής φωτονίων ίση με  $\Phi(0) = \Phi_0$ , η λύση της διαφορικής εξίσωσης (2.6.3) δίνει την εξίσωση του Beer:

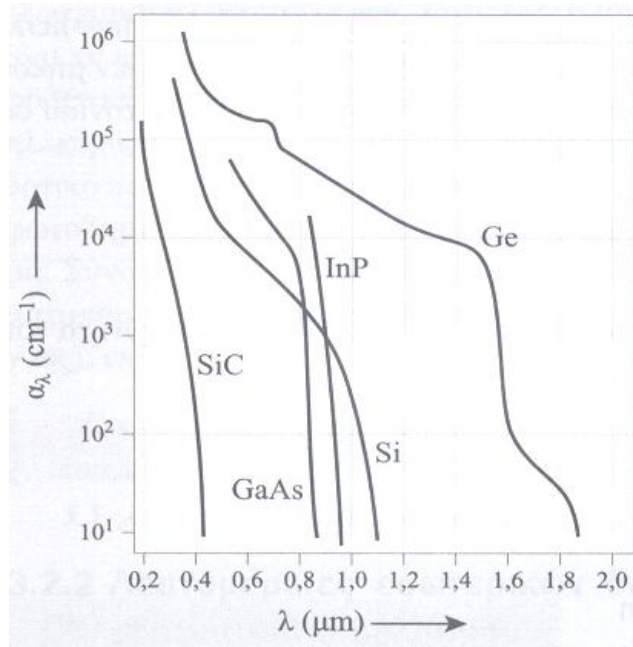
$$\Phi_x = \Phi_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.6.4)$$

Με συνδυασμό των δύο τελευταίων σχέσεων:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = \alpha \cdot \Phi_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.6.5)$$

που υποδεικνύει ότι ο ρυθμός απορρόφησης των φωτονίων και επομένως και της δημιουργίας φορέων λόγω οπτικής διέγερσης, είναι μέγιστος κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού και μειώνεται εκθετικά με την απόσταση.

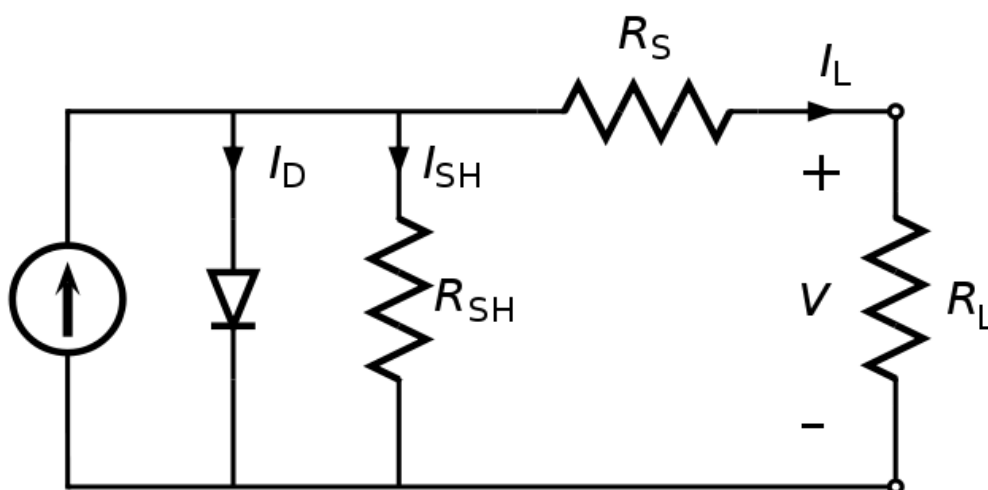
Ο συντελεστής απορρόφησης μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και παρουσιάζει μηδενική τιμή, όταν το μήκος κύματος υπερβαίνει το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος  $\lambda_{\max g}$ , αφού τότε δεν πραγματοποιείται απορρόφηση. Αντίθετα εμφανίζει την μέγιστη τιμή, όταν το μήκος κύματος είναι το ελάχιστο, που σημαίνει πρακτικά ότι η απορρόφηση γίνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού (σχήμα 2.6.6).



Σχήμα 2.6.6 Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha$ ) συναρτήσει του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) και της ενέργειας των φωτονίων για τους κυριότερους φωτοβολταϊκούς ημιαγωγούς.

## 2.7 Ισοδύναμο κύκλωμα Φωτοβολταϊκού στοιχείου

Η λειτουργία ενός ΦΒ στοιχείου μπορεί να προσομοιωθεί με το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 2.7.1. Κύριο στοιχείο του κυκλώματος αυτού είναι η ιδανική πηγή εντάσεως, η οποία ελέγχεται από μία διόδο και απεικονίζει την λειτουργία του ΦΒ στοιχείου. Επίσης στο κύκλωμα συμπεριλαμβάνεται μία παρασιτική αντίσταση σε σειρά ( $R_s$ ), που εκφράζει τις αντιστάσεις που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων αγωγιμότητας μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο μπροστινό επιφανειακό τμήμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Πέραν της αντίστασης  $R_s$ , το κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση  $R_{sh}$ , η οποία παρεμβάλλει τις διαρροές ρεύματος διαμέσου της διόδου, λόγω κατασκευαστικών ατελειών της τελευταίας.



*Σχήμα 2.7.1 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου, που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς  $R_s$  καθώς και τις παράλληλες αντιστάσεις  $R_{sh}$*

Αν η τάση στα άκρα του φορτίου του κυκλώματος είναι  $V_L$  και το ρεύμα που το διαρρέει είναι  $I_L$ , ισχύει η σχέση:

$$I_L = I_\phi - I_D - I_{sh} \quad (2.7.2)$$

$$I_L = I_\phi - I_o \left[ \exp\left(\frac{e(V_L + I_L R_s)}{\gamma k T}\right) - 1 \right] - \frac{V_L + R_s I_L}{R_{sh}} \quad (2.7.3)$$

Στην περίπτωση που έχουμε ιδανικές συνθήκες (οι αντιστάσεις  $R_s$  και  $R_{sh}$  παραλείπονται), και το ΦΒ στοιχείο είναι ανοιχτού-κυκλώματος, αναπτύσσεται μεταξύ των δύο όψεων του ηλιακού κυττάρου ένα αντίθετο ρεύμα, που αντισταθμίζει το φωτόρευμα, ενώ στα άκρα του εμφανίζεται η τάση ανοιχτού-κυκλώματος. Έτσι έχουμε ένα απλοποιημένο ισοδύναμο κύκλωμα, όπου για ρεύμα  $I_L = 0$  και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η τιμή του φωτορεύματος είναι αρκετά μεγαλύτερη από το ανάστροφο ρεύμα κόρου, προκύπτει η σχέση:

$$V_{oc} = \frac{\gamma k T}{e} \ln \frac{I_{\phi}}{I_o} \quad (2.7.4)$$

Αν το ΦΒ στοιχείο βραχυκυκλωθεί, δηλαδή για  $V_L = 0$  και οι αντιστάσεις  $R_s$ ,  $R_{sh}$  θεωρηθούν αμελητέες, το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$  υπακούει στην σχέση:

$$I_{sc} = I_{\phi} \quad (2.7.5)$$

Τέλος, όταν επικρατούν ιδανικές συνθήκες και στο κύκλωμα του ΦΒ στοιχείου έχει συνδεθεί φορτίο, η τιμή του ρεύματος που διαρρέει το φορτίο είναι:

$$I_L = I_{\phi} - I_D \quad (2.7.6)$$

$$I_L = I_{\phi} - I_o \left[ \exp\left(\frac{eV_L}{\gamma k T}\right) - 1 \right] \quad (2.7.7)$$

## 2.8 Μέγιστη ισχύς Φωτοβολταϊκού στοιχείου

Όταν το ΦΒ στοιχείο παρουσιάζει ιδανικές συνθήκες και το κύκλωμά του κλείνει μέσω εξωτερικής αντίστασης ( $R_L$ ), το ρεύμα που διαρρέει το φορτίο ακολουθεί την εξίσωση (2.7.5). Προφανώς, υπάρχει κάποια τιμή της αντίστασης φορτίου (θεώρημα μεταφοράς μέγιστης ισχύος), η οποία μεγιστοποιεί την

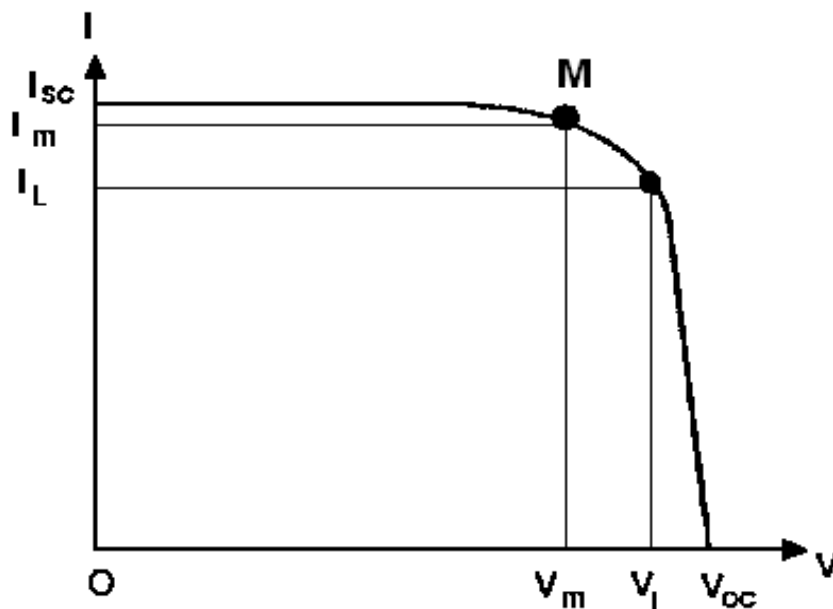
παραγόμενη ισχύ του ΦΒ στοιχείου. Για την τιμή αυτή της αντίστασης, η μέγιστη ισχύς  $P_m$ , δίνεται από την σχέση:

$$P_m = I_m V_m \quad (2.8.1)$$

Στην χαρακτηριστική καμπύλη τάσεως-ρεύματος V-I ενός ΦΒ στοιχείου (σχήμα 2.8.3), διακρίνουμε την τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ , την ένταση βραχυκυκλώσεως  $I_{sc}$ , την τάση και ένταση μέγιστης ισχύος  $V_m, I_m$  και την τάση και ένταση τυχόντος σημείου  $V_L, I_L$  στο οποίο το φωτοβολταϊκό στοιχείο λειτουργεί, με ισχύ:

$$P_L = I_L V_L \leq P_m \quad (2.8.2)$$

Η μέγιστη ισχύς  $P_m$ , ισούται με το εμβαδόν του ορθογωνίου  $I_m M V_m O$  και αναφέρεται και ως ονομαστική ισχύς του φωτοβολταϊκού στοιχείου.



Σχήμα 2.8.3 Χαρακτηριστική τάσεως-εντάσεως

## 2.9 Απόδοση Φωτοβολταϊκού στοιχείου

Οι πιο βασικοί παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών είναι ο συντελεστής πλήρωσης (FF (Fill Factor)), το ρεύμα βραχυκυκλώσεως ( $I_{sc}$ ) και η τάση ανοιχτού-κυκλώματος ( $V_{oc}$ ). Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν την απόδοση των ΦΒ στοιχείων, η οποία ισούται με τον λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος του ΦΒ στοιχείου, προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ, ανά μονάδα επιφάνειας. Έτσι ο συντελεστής απόδοσης υπολογίζεται από την σχέση:

$$\eta = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{I_m \cdot V_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H \cdot A} \quad (2.9.1)$$

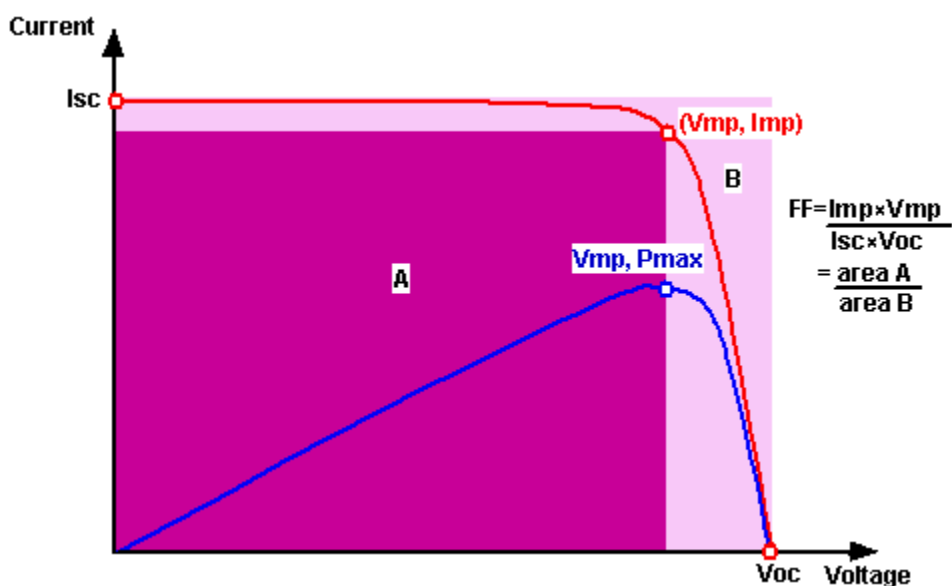
όπου  $H$ , η ένταση της ακτινοβολίας (πυκνότητα ισχύος) που δέχεται όλη η επιφάνεια του ΦΒ στοιχείου και  $A$ , το εμβαδόν της επιφάνειας αυτής.

## 2.10 Συντελεστής πλήρωσης (FF) Φωτοβολταϊκού στοιχείου

Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος  $P_m$  προς το γινόμενο της έντασης βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτού-κυκλώματος ΦΒ στοιχείου, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor).

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2.10.1)$$

Στο διάγραμμα του σχήματος 2.10.2, ο συντελεστής πλήρωσης δίνεται από το εμβαδόν του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στην χαρακτηριστική καμπύλη V-I του ΦΒ στοιχείου, σε συνθήκες ακτινοβολήσεως, προς το εμβαδόν που ορίζεται από τις τιμές  $V_{oc}$  και  $I_{sc}$ .



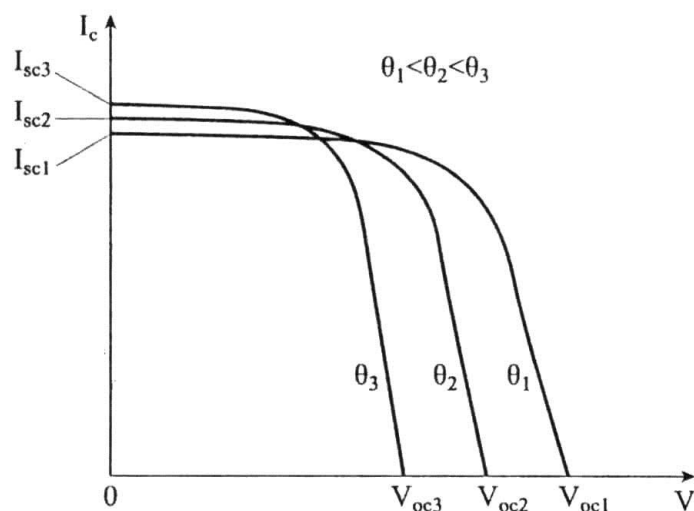
*Σχήμα 2.10.2 Χαρακτηριστική καμπύλη V-I ενός ΦΒ στοιχείου σε συνθήκες ακτινοβολήσης (εμβαδόν A) και μη λειτουργίας (εμβαδόν B)*

## 2.11 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ΦΒ στοιχείου

Μια θεωρητική τιμή για την απόδοση των ΦΒ στοιχείων πυριτίου είναι 22%. Ωστόσο ο συντελεστής απόδοσης δεν είναι σταθερός αλλά επηρεάζεται από παράγοντες όπως η «σύσταση» της ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, δύο δέσμες ακτινοβολίας ίδιας ισχύος αλλά διαφορετικού μήκους κύματος μπορούν να προκαλέσουν σε ένα στοιχείο διαφορετική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και συνεπώς να διαμορφώσουν διαφορετικό συντελεστή απόδοσης. Αυτή η διαφορά οφείλεται στην καταλληλότητα των φωτονίων σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού του ηλιακού στοιχείου.

Ο συντελεστής απόδοσης εξαρτάται επίσης από την θερμοκρασία και μάλιστα η σχέση των δύο αυτών μεγεθών είναι αντιστρόφως ανάλογη. Όπως προκύπτει από την σχέση (2.7.3), η τάση ανοιχτού-κυκλώματος εξαρτάται από διάφορες ιδιότητες του ημιαγωγού, όπως το ενεργειακό διάκενο ( $E_g$ ), την ενδογενή συγκέντρωση των φορέων ( $n_i$ ) και τις συγκεντρώσεις προσμίξεων ( $N_A, N_D$ ). Μια αύξηση της

θερμοκρασίας, λοιπόν, επιφέρει αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Έτσι εκδηλώνεται μείωση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  (λόγω ισχυρότερου ρεύματος διαρροής) που συνεπάγεται και μείωση της απόδοσης του ΦΒ στοιχείου (σχήμα 2.11.1).



Σχήμα 2.11.1 Τυπική καμπύλη της μεταβολής της απόδοσης των ΦΒ στοιχείων συναρτήσει της θερμοκρασίας τους

Τέλος, υπάρχουν και άλλες συνθήκες που μεγιστοποιούν τον συντελεστή απόδοσης, όπως η βελτιστοποίηση του ενεργειακού διακένου, η πλήρης απορρόφηση φωτονίων με ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό διάκενο, το υψηλό ενσωματωμένο δυναμικό διάχυσης της διόδου και ο τέλειος διαχωρισμός των παραγόμενων φορέων στην περιοχή της επαφής ( $w$ ). Στα πραγματικά φωτοβολταϊκά, η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται για μια μέση τιμή των μεγεθών που εμπλέκονται (λόγω ανταγωνιστικών μεγεθών), ενώ υπάρχουν και παράμετροι που δεν μπορούν να βελτιστοποιηθούν.

## 2.12 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΑΝΤΙΣΤΑΣΕΩΝ ΣΕΙΡΑ-ΠΑΡΑΛΛΗΛΑ

### Μαθηματικοί υπολογισμοί για την εύρεση της αντίστασης παράλληλα

Θεωρώ ότι η  $R_S$  έχει μικρή τιμή και ότι η  $R_{Sh}$  δεν έχει πολύ μεγάλη τιμή  
Απαλλαγή της εξίσωσης I-V από την  $R_S$ :

$$I(V) = I_{SC} - I_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{K_B T}\right) - 1 \right) - \frac{V}{R_{Sh}}$$

Παραγωγίζω την ανωτέρω σχέση ως προς V :

$$\frac{dI}{dV} = -\frac{q}{K_B T} I_0 \exp\left(\frac{qV}{K_B T}\right) - \frac{1}{R_{sh}}$$

Στο σημείο  $V=0$  το ρεύμα ισούται με  $I=I_{SC}$ . Άρα,

$$\frac{dI}{dV} = -\frac{qI_0}{K_B T} - \frac{1}{R_{sh}}$$

Όταν το  $R_{Sh} \rightarrow \infty$  τότε  $\frac{dI}{dV} = -\frac{qI_0}{K_B T}$

Συνεπώς, η κλίση είναι πολύ μικρή.

Όταν το  $R_{Sh}$  δεν έχει μεγάλη τιμή τότε (για  $V=0$ ):  $\frac{dI}{dV} = -\frac{qI_0}{K_B T} - \frac{1}{R_{sh}}$

Ο όρος  $\frac{qI_0}{K_B T}$  είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον όρο  $\frac{1}{R_{sh}}$  και συνεπώς η κλίση (για

$V=0$ ) είναι περίπου ίση με:

$$\frac{dI}{dV} \cong -\frac{1}{R_{sh}}$$

$R_{sh} = \frac{dV}{dI} = \frac{V_2 - V_1}{I - I} \rightarrow 0$ . Άρα  $R_{sh} \rightarrow \infty$ .

### Μαθηματικοί υπολογισμοί για την εύρεση της αντίστασης σε σειρά



$I(V) = I_{sc} - I_0 \left( \exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{K_B T}\right) - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$ . Η  $R_{sh}$  είναι πολύ μεγάλη και συνεπώς ο

όρος  $\frac{V + IR_s}{R_{sh}}$  απαλείφεται γιατί είναι πολύ μικρός.

$$I(V) = I_{sc} - I_0 \left( \exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{K_B T}\right) - 1 \right) \Rightarrow I_0 \exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{K_B T}\right) = I_{sc} + I_0 - I \Rightarrow \exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{K_B T}\right) =$$

$$\frac{I_{sc} + I_0 - I}{I_0} \Rightarrow \ln\left(\exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{K_B T}\right)\right) = \ln\left(\frac{I_{sc} + I_0 - I}{I_0}\right) \Rightarrow \frac{q(V + IR_s)}{K_B T} = \ln\left(\frac{I_{sc} + I_0 - I}{I_0}\right)$$

$$\Rightarrow V + IR_s = \frac{K_B T}{q} \ln\left(\frac{I_{sc} + I_0 - I}{I_0}\right) \Rightarrow$$

$$V = \frac{K_B T}{q} \ln\left(\frac{I_{sc} + I_0 - I}{I_0}\right) - IR_s$$

Παραγωγίζω ως προς I:

$$\frac{dV}{dI} = \frac{K_B T}{q} \frac{d\left(\frac{I_{sc} + I_0 - I}{I_0}\right)}{dI} \frac{1}{\frac{I_{sc} + I_0 - I}{I_0}} - \frac{dI}{dI} R_s \Rightarrow$$

$$\frac{dV}{dI} = \frac{K_B T}{q} \left(-\frac{1}{I_0}\right) \frac{I_0}{I_{sc} + I_0 - I} - R_s \Rightarrow \frac{dV}{dI} = -\frac{K_B T}{q} \frac{1}{I_{sc} + I_0 - I} - R_s \Rightarrow$$

$$R_s = -\frac{dV}{dI} - \frac{K_B T}{q} \frac{1}{I_{sc} + I_0 - I}$$

Από την τελευταία σχέση υπολογίζουμε την αντίσταση σε σειρά  $R_s = -\frac{dV}{dI}$ . Ο όρος

$\frac{K_B T}{q} \frac{1}{I_{sc} + I_0 - I}$  είναι πολύ μικρός σε σχέση με το  $\frac{dV}{dI}$  και δεν λαμβάνεται υπόψη

στον υπολογισμό της  $R_s$  (πιο συγκεκριμένα έχει τιμή 8,6 mΩ).

Το  $I_0$  είναι της τάξης  $10^{-8}$  mA/cm<sup>2</sup>.

Το ρεύμα  $I=0$  γιατί υπολογίζεται για τη μέγιστη τιμή της τάσης  $V$  που είναι η τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ .

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

### 3.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές εναπόθεσης υμενίων, ωστόσο στην μικρο- και νανο- τεχνολογία χρησιμοποιούνται μόνο λεπτά υμένια με πάχος από Angstrom έως μη με αποτέλεσμα να περιορίζεται ο αριθμός τεχνικών εναπόθεσης. Οι τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων είναι είτε καθαρώς φυσικές όπως οι μέθοδοι εξάχνωσης ή θρυμματισμού (sputtering) όπου λαμβάνουν χώρα μόνο μετατροπές φάσης ή καθαρά χημικές όπου λαμβάνει χώρα κάποια μορφής χημική αντίδραση. Εάν το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που εναποτίθεται στο υπόστρωμα, τότε αναφερόμαστε στη Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (PVD). Αντιθέτως, εάν το πρόδρομο υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι διαφορετικό από το τελικό εναποτιθέμενο υλικό, δηλαδή λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση, τότε αναφερόμαστε στη Χημική Εναπόθεση από Ατμό (CVD).

### 3.2 Χημική εναπόθεση από ατμό (CVD)

Οι μέθοδοι δημιουργίας υμενίων με καθαρά χημικές διαδικασίες σε αέρια φάση περιλαμβάνουν τη χημική εναπόθεση από ατμό (CVD), κατά την οποία είναι μία διαδικασία χημικής σύνθεσης υλικών όπου τα συστατικά της αέριας φάσης αντιδρούν χημικά κοντά ή πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος σχηματίζοντας ένα υμένιο και τα υποπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται. Τα υλικά λεπτών υμενίων που μπορούν να παρασκευαστούν με CVD καλύπτουν μεγάλο εύρος

στοιχείων και ενώσεων. Ως πρόδρομα αέρια χρησιμοποιούνται ανόργανα, οργανομεταλλικά και οργανικά μόρια. Ενώσεις που είναι στην αέρια φάση σε θερμοκρασία δωματίου προτιμώνται, επειδή ελέγχονται και κατανέμονται πιο εύκολα στον αντιδραστήρα. Οι υγροί και στερεοί πρόδρομοι πρέπει να εξατμιστούν και εξαχνωθούν αντίστοιχα σε κατάλληλες θερμοκρασίες, χωρίς να αποσυντεθούν και να μεταφερθούν με ένα φέρον αέριο διαμέσου θερμαινόμενων σωλήνων στον αντιδραστήρα. Μεταβλητές της εναπόθεσης, όπως θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση, ροή αερίων και η γεωμετρία του αντιδραστήρα καθορίζουν τον ρυθμό εναπόθεσης καθώς και τις ιδιότητες του υμενίου. Επίσης, υπάρχουν ετερογενείς χημικές αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κυρίως κοντά ή πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος παρά στην αέρια φάση. Μη επιθυμητές αντιδράσεις στην αέρια φάση δημιουργούν σωματίδια που μπορεί να εναποτεθούν στο υμένιο και να προκαλέσουν ανομοιομορφία. Οι χημικές αντιδράσεις στην CVD μπορούν να προβλεφθούν από θερμοδυναμικά δεδομένα, όπως ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού. Η χημική κινητική ελέγχει τον ρυθμό των αντιδράσεων και εξαρτάται από την θερμοκρασία ακόμα και από τον προσανατολισμό του υποστρώματος. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η διάχυση, η μάζα και μεταφορά ορμής είναι ιδιαίτερα σημαντικοί στον σχεδιασμό ενός CVD αντιδραστήρα.

### 3.3 Λεπτά υμένια

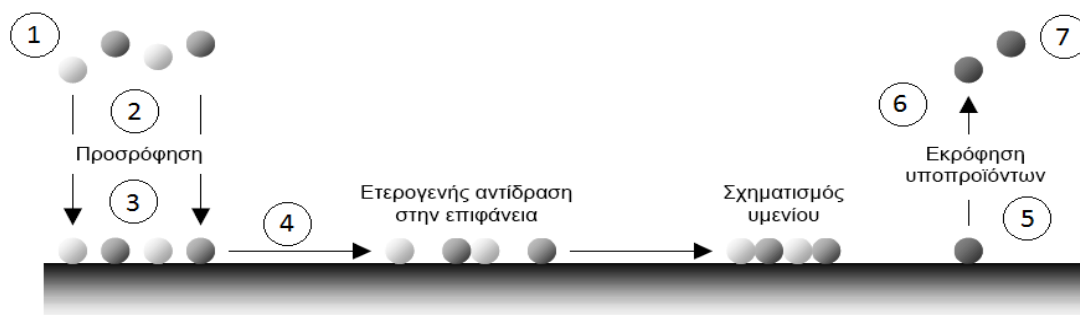
Τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην μικροηλεκτρονική, ανάμεσα στους κατασκευαστικούς ρόλους που εξυπηρετούν τα υμένια είναι μάσκες οξείδωσης, μάσκες διάχυσης και ιοντικής εμφύτευσης, προεναποτιθέμενα εμπλουτισμένα στρώματα, ηλεκτρόδια πύλης, αδρανοποίηση και πολλά άλλα. Επίσης, πολλά από τα εναποτιθέμενα υμένια απομακρύνονται από την επιφάνεια εναπόθεσης με χημικές ή μηχανικές διαδικασίες μετά την ολοκλήρωση του ρόλου τους. Σημαντικοί παράγοντες για την αξιοπιστία των υμενίων είναι το πάχος και η ομοιομορφία του, η δομή και σύνθεση καθώς και όλες οι φυσικές και οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

Η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα των διαδικασιών για την εναπόθεση υμενίων είναι σημαντική για την μικροηλεκτρονική. Πολλοί διαφορετικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την διαδικασία εναπόθεσης, γι αυτό είναι σημαντικός ο

απόλυτος έλεγχος και κατανόηση αυτών. Παράδειγμα, τα εναποτιθέμενα υμένια δεν θα πρέπει να επηρεάζουν τις προϋπάρχουσες δομές, θα πρέπει δηλαδή να γίνεται μελέτη για θερμικά φαινόμενα χημικές και μεταλλουργικές συμβατότητες καθώς και μηχανική συμβατότητα, έτσι ώστε να αποφεύγεται η μείωση της απόδοσης και η καταστροφή των υμενίων. Ορολογίες όπως, step coverage, aspect ratio και conformality, planarization είναι συνεχώς εμφανιζόμενες στα ερευνητικά εργαστήρια εναπόθεσης λεπτών υμενίων.

Ο σχηματισμός ενός υμενίου με CVD είναι μία ετερογενής χημική αντίδραση στην οποία πτητικά αντιδρώντα παράγουν ένα στερεό υμένιο κατά την αντίδρασή τους με μία θερμή επιφάνεια. Τα κινητικά βήματα ανάπτυξης ενός υμενίου με χρήση CVD είναι τα εξής:

- 1) Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων πάνω από την περιοχή εναπόθεσης
- 2) Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων με διάχυση από την κύρια ροή αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος διαμέσου ενός οριακού στρώματος
- 3) Προσρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος
- 4) Επιφανειακή διάχυση και αντίδραση των αντιδρώντων με την στερεά επιφάνεια και σχηματισμό του υμενίου
- 5) Εκρόφηση από την επιφάνεια του υποστρώματος των υποπροϊόντων της αντίδρασης
- 6) Μεταφορά των υποπροϊόντων με διάχυση διαμέσου του οριακού στρώματος στην κύρια ροή των αερίων
- 7) Μεταφορά των υποπροϊόντων με μεταγωγή μακριά από την περιοχή εναπόθεσης



Σχήμα 3.3.1 Σχηματική αναπαράσταση κινητικής στην CVD

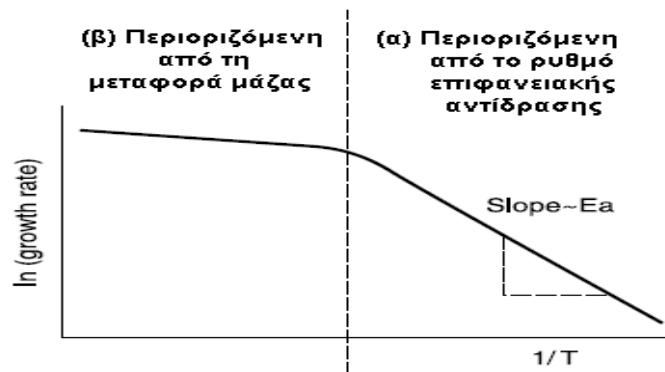
Σε μία θερμικά ενεργοποιούμενη αντίδραση, η σχέση του ρυθμού εναπόθεσης με την θερμοκρασία είναι της μορφής Arrhenious και δίνεται από την σχέση :

$$\ln(\text{growth\_rate}) = -E_a / RT + \text{const.}$$

Όπου  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R$  η σταθερά των αερίων και  $T$  η θερμοκρασία. Ωστόσο, εάν ο ρυθμός εναπόθεσης ελέγχεται από τη μεταφορά των αντιδρώντων, ο ρυθμός ανάπτυξης θα είναι σχεδόν ανεξάρτητος από την θερμοκρασία. Στους περισσότερους αντιδραστήρες CVD, παρατηρούμε δύο περιοχές:

- A) Η περιοχή όπου ο ρυθμός ανάπτυξης περιορίζεται από τον ρυθμό επιφανειακής αντίδρασης (σχέση Arrhenius)
- B) Η περιοχή όπου ο περιορισμός προέρχεται από την μεταφορά μάζας

Για αντιδράσεις που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία η ομοιομορφία στην θερμοκρασία είναι κρίσιμη για την ομοιομορφία του υμενίου. Ενώ για αντιδράσεις που ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία η ροή κατά μήκος της επιφάνειας του υποστρώματος αποτελούν κρίσιμο παράγοντα.



Σχήμα 3.3.2 Διάγραμμα ρυθμού εναπόθεσης

Η ροή των αντιδρώντων στοιχείων από την αέρια φάση στην επιφάνεια του δείγματος διαμέσου του οριακού στρώματος,  $F_1$  ( $\text{mol}/\text{cm}^2\text{sec}$ ) περιγράφεται από την σχέση (3.3.3):

$$F_1 = h_G (C_G - C_S) \quad (3.3.3)$$

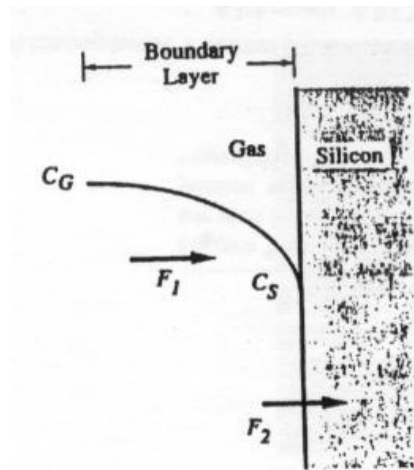
Ο όρος  $(C_G - C_S)$  είναι η διαφορά συγκέντρωσης ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) ανάμεσα στα αντιδρώντα της κύριας ροής αερίων και στην επιφάνεια του δείγματος και ο συντελεστής  $h_G$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας ( $\text{cm}/\text{sec}$ ). Αυτή η ροή

αντιπροσωπεύει της αέριας φάσης διάχυση διαμέσου του οριακού στρώματος που σχηματίζεται ανάμεσα σε ένα αέριο υπό ροή και σε ένα στερεό σώμα.

Η ροή των αντιδρώντων που καταναλώνονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια  $F_2$  περιγράφεται από την σχέση (3.3.4):

$$F_2 = k_S C_S \quad (3.3.4)$$

Όπου  $k_S$  είναι ο ρυθμός των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων (cm/sec) και  $C_S$  η συγκέντρωση ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) των αντιδρώντων στοιχείων στην επιφάνεια.



Σχήμα 3.3.5 Διάγραμμα περιοχής επιφάνειας-ροής αντιδρώντων στοιχείων

Υποθέτοντας συνθήκες σταθερής κατάστασης για την εναπόθεση, οι δύο αυτές ροές πρέπει να είναι ισοδύναμες, σχέση (3.3.6)

$$F_1 = F_2 \quad (3.3.6)$$

Έτσι προκύπτει η σχέση (3.3.7):

$$C_S = C_G \left( 1 + \frac{k_S}{h_G} \right)^{-1} \quad (3.3.7)$$

Ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να εκφραστεί από την σχέση (3.3.8)

$$u = \frac{F}{N} = \frac{k_S \cdot h_G}{k_S + h_G} \frac{C_G}{N} \quad (3.3.8)$$

όπου  $u$  ο ρυθμός εναπόθεσης (cm/sec) και  $N$  ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου σε ( $1/\text{cm}^3$ ). Στην συνέχεια εκφράζουμε το γραμμομοριακό κλάσμα ( $Y$ ) των στοιχείων από την αέρια φάση που ενσωματώνονται στην επιφάνεια σχέση (3.3.9):

$$Y = \frac{C_G}{C_T} \quad (3.3.9)$$

όπου  $C_T$  η συγκέντρωση όλων των μορίων στην αέρια φάση. Συνεπώς ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να ακφραστεί από την σχέση (3.3.10)

$$v = \frac{k_s \cdot h_G}{k_s + h_G} \frac{C_T}{N} Y \quad (3.3.10)$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από την μικρότερη τιμή  $k_s, h_G$ .

Αν  $k_s \ll h_G$  τότε

$$v = k_s \frac{C_T}{N} Y$$

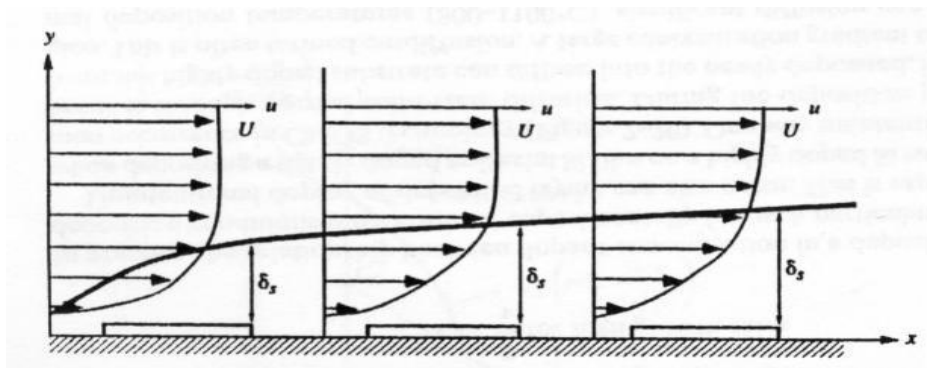
Σε αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις καθώς η μεταφορά αέριας μάζας διαμέσου του οριακού στρώματος είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία, ενώ η διαδικασία των χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια είναι αργή.

Αν  $k_s \gg h_G$  τότε

$$v = h_G \frac{C_T}{N} Y$$

Σε αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από την διάχυση αέριας μάζας στην επιφάνεια διαμέσου του οριακού στρώματος, καθώς η επιφανειακές χημικές αντιδράσεις γίνονται γρήγορα σε σχέση με τον ρυθμό μεταφοράς αέριας μάζας προς την επιφάνεια.

Στην ανωτέρω υπόθεση η ροή των αντιδρώντων από την κύρια ροή αερίων προς την επιφάνεια του δείγματος περιγράφεται από την σχέση (3.3.3) όπου υποθέσαμε ότι ο συντελεστής  $h_G$  είναι σταθερός. Όμως η ροή σε έναν θάλαμο εναπόθεσης είναι πιο περίπλοκη, σύμφωνα με την απλούστερη προσέγγιση ένα οριακό στρώμα πάχους  $\delta_s$  υπάρχει σε μία απόσταση πάνω από την επιφάνεια του δείγματος. Αυτό σημαίνει ότι για κάποια απόσταση από την επιφάνεια τα αέρια δεν κινούνται καθόλου. Πάνω από το οριακό στρώμα τα αέρια αναμιγνύονται καλώς και κινούνται με συγκεκριμένη σταθερή ταχύτητα παράλληλα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτό φαίνεται και στο σχήμα (3.3.11), καθώς και ότι το πάχος του οριακού στρώματος αυξάνεται κατά μήκος του δείγματος.



Σχήμα 3.3.11 Διάγραμμα ταχύτητας ροής αερίων και οριακό στρώμα επί δειγμάτων

Η μεταφορά των αερίων διαμέσου του οριακού στρώματος γίνεται μέσω του μηχανισμού διάχυσης, σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick :

$$F_1 = D_G \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{D_G}{\delta_s} (C_G - C_s) \quad (3.3.12)$$

όπου  $D_G$  ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων στοιχείων διαμέσου του οριακού στρώματος στην αέρια φάση. Από τις σχέσεις (3.3.3) και (3.3.12) προκύπτει ότι

$$h_G = \frac{D_G}{\delta_s} \quad (3.3.13)$$

Αν τα  $D_G$ ,  $\delta_s$  διατηρούν σταθερή τιμή τότε και ο συντελεστής  $h_G$  είναι σταθερός. Όμως το πάχος του οριακού στρώματος δεν παραμένει σταθερό συναρτήσει της θέσης πάνω στο δείγμα.

Ακριβώς από την επιφάνεια του δείγματος η ταχύτητα των αερίων είναι μηδέν και αλλάζει από μηδέν σε  $U$  μέσα στην περιοχή του οριακού στρώματος. Το οριακό στρώμα προκαλείται από τη δύναμη τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ της ροής των αερίων με το στατικό υποδοχέα και το δείγμα. Αν η ταχύτητα των αερίων ακριβώς πάνω από την επιφάνεια του δείγματος δεν ήταν μηδέν, τότε μία απείρως μεγάλη δύναμη τριβής θα αναπτυσσόταν, η οποία θα μηδένιζε την ταχύτητα των αερίων πάνω στην επιφάνεια. Με βάση τα παραπάνω και τον δεύτερο νόμο του Newton προκύπτει ότι η σχέση μεταξύ οριακού στρώματος και  $x$  (απόσταση από την αρχή του υποδοχέα)

$$\delta_s(x) = \sqrt{\frac{\mu \cdot x}{\rho \cdot U}} \quad (3.3.14)$$

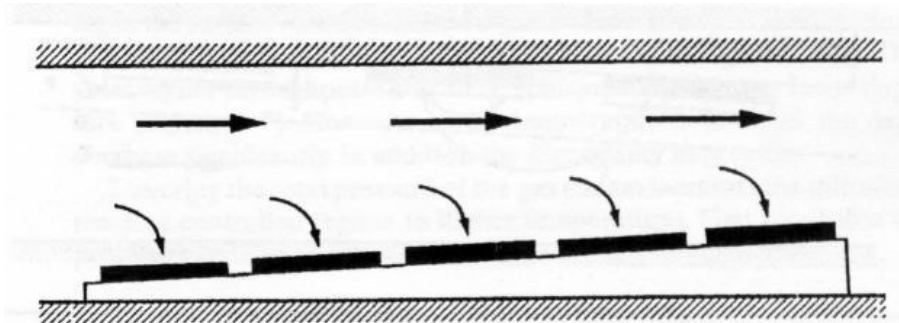
Όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα των αερίων και  $\mu$  το ιξώδες του ρευστού (σύνολο αερίων). Επειδή το  $\delta_s$  αυξάνεται κατά μήκος του υποδοχέα τότε από την σχέση (3.3.13) προκύπτει ότι ο συντελεστής  $h_G$  μειώνεται κατά μήκος του. Συνεπώς, εάν στην



εναπόθεση κυριαρχεί το σύστημα μεταφοράς μάζας διαμέσου του οριακού στρώματος, τότε ο ρυθμός εναπόθεσης μειώνεται καθώς προχωράμε από την αρχή του υποδοχέα προς το τέλος.

Επίσης, παρατηρείται ελάττωση της πυκνότητας των αερίων κατά μήκος του υποδοχέα, αυτό οφείλεται στις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για τον σχηματισμό του υμενίου. Επειδή ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ανάλογος των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων στοιχείων, ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μειώνεται κατά μήκος της ροής των αερίων. Αν και η μείωση του ρυθμού ανάπτυξης λόγω της αύξησης του πάχους του οριακού στρώματος παρατηρείται μόνο στο σύστημα μεταφοράς μάζας, η μείωση του ρυθμού ανάπτυξης λόγω της ελάττωσης των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων αερίων εμφανίζεται και στο σύστημα μεταφοράς μάζας και στο σύστημα επιφανειακών χημικών αντιδράσεων.

Για να αποφευχθεί κατά την εναπόθεση η μεταβολή του πάχους του οριακού στρώματος κατά μήκος του υποδοχέα και η ελάττωση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων αερίων κατά μήκος αυτού, επιβάλλεται μία αλλαγή στην γεωμετρία του αντιδραστήρα, και πιο συγκεκριμένα μία μικρή κλίση στον υποδοχέα σχήμα (3.3.14).



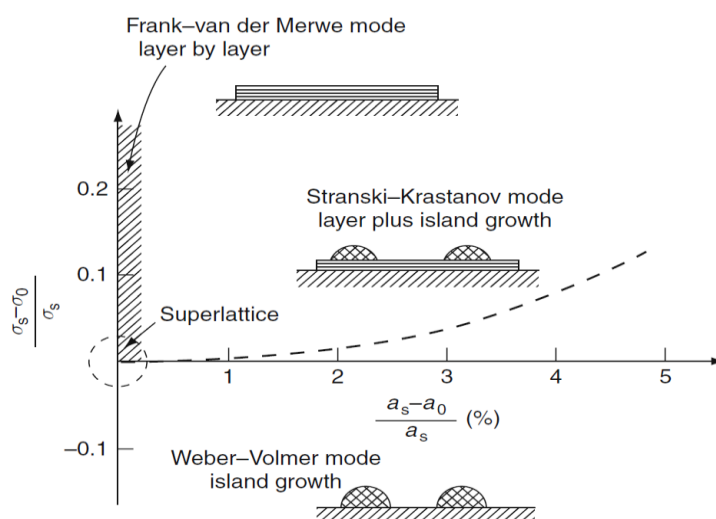
Σχήμα 3.3.14 Διάγραμμα τοποθέτησης υποδοχέα

Έτσι μειώνεται η διατομή του αντιδραστήρα εναπόθεσης κατά μήκος του υποδοχέα και σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας των αερίων με εξασφάλιση την ομοιόμορφη ροή σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Επίσης, με αυτόν τον τρόπο μειώνεται μηχανικά η αύξηση του οριακού στρώματος κατά μήκος του υποδοχέα, συνεπώς ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου διατηρείται σταθερός κατά μήκος του δείγματος.

### 3.4 Νουκλεοποίηση

Η διαδικασία κατά την οποία ένας ελάχιστος αριθμός ιόντων ή μορίων έρχονται σε επαφή για να σχηματίσουν μία σταθερότερη δεύτερη φάση αποκαλείται νουκλεοποίηση. Σύμφωνα με την διάταξη των ιόντων ή των μορίων, η νουκλεοποίηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ομογενής ή ετερογενής. Οι περισσότερες θεωρίες νουκλεοποίησης λειτουργούν με βάση την ισορροπία μεταξύ των απορροφημένων μονομερών τα οποία διαχέονται στην επιφάνεια του υποστρώματος σε χρόνο  $t$  και σε αυτά τα οποία δημιουργούν συσσωματώματα διαφόρων μεγεθών (clusters). Ο όρος clusters μπορεί να περιγραφεί ως το σύνολο των ατόμων ο οποίος συνενώνεται και είναι αρκετά μεγάλος σε σχέση με τα μόρια και ταυτόχρονα πολύ μικρός για να συνθέσει ένα μικρό κομμάτι κρυστάλλου. Η ανάπτυξη λεπτών υμενίων έχει ως κανόνα την μετάβαση φάσης, με αποτέλεσμα τις διαφορετικές ιδιότητες αυτών έναντι των συμπαγών υλικών. Τα υμένια μπορούν να αναπτυχθούν με τρία διαφορετικά θεωρητικά μοντέλα :

- A) Frank-van der Merve (FVD), όπου το υμένιο αναπτύσσεται επιταξιακά στρώμα-στρώμα με την ίδια κρυσταλλική σταθερά του υποστρώματος.
- B) Stranski-Krastanov (S-K), όπου το υμένιο αναπτύσσεται με δομή στρώματος-νησίδα.
- Γ) Weber-Volmer (W-V), όπου το υμένιο αναπτύσσεται με δομή νησίδα καθώς η επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος είναι μεγαλύτερη αυτή του υμενίου.

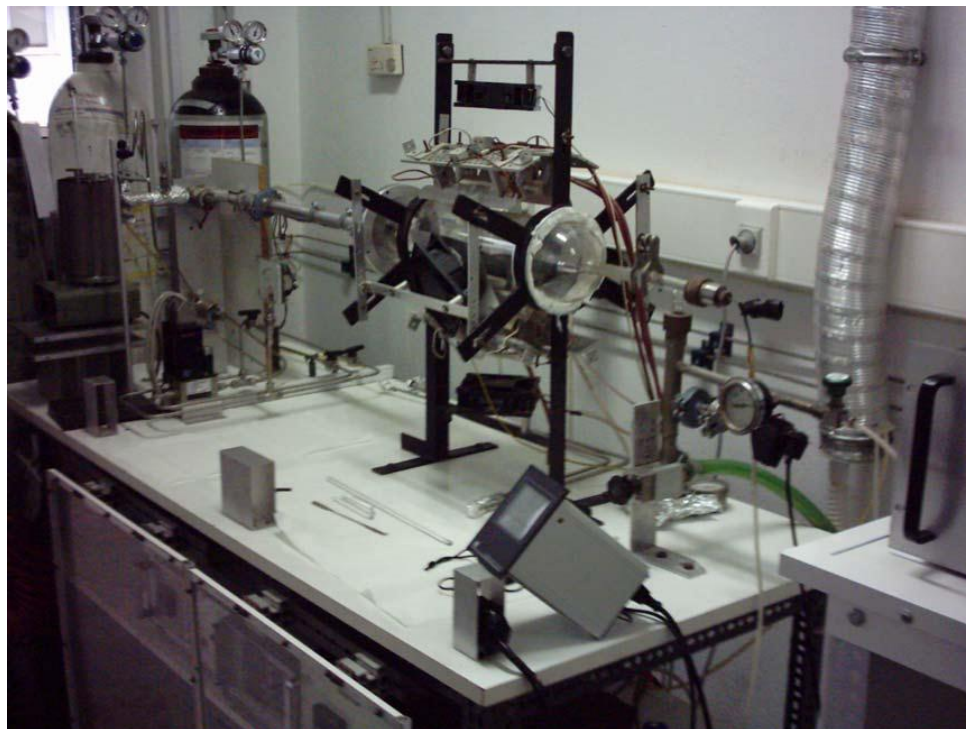


Σχήμα 3.4.1 Διάγραμμα ανάπτυξης υμενίου

$a_0$  και  $a_s$  αποτελούν πλεγματικές παραμέτρους του υμενίου και του υποστρώματος και  $\sigma_0$  και  $\sigma_s$  αποτελούν ενεργειακές παραμέτρους του υμενίου και του υποστρώματος.

### 3.5 Σύστημα CVD

Το σύστημα χημικής εναπόθεσης από ατμό (CVD) που χρησιμοποιήσαμε για την εναπόθεση των υμενίων  $\text{Cu}_2\text{O}$  φαίνεται στην εικόνα (5.1.1)



Σχήμα 3.5.1 Σύστημα CVD

Τα κύρια μέρη του συστήματος CVD είναι:

- Ο αντιδραστήρας
- Το σύστημα θέρμανσης
- Οι γραμμές μεταφοράς των αερίων και οι βαλβίδες

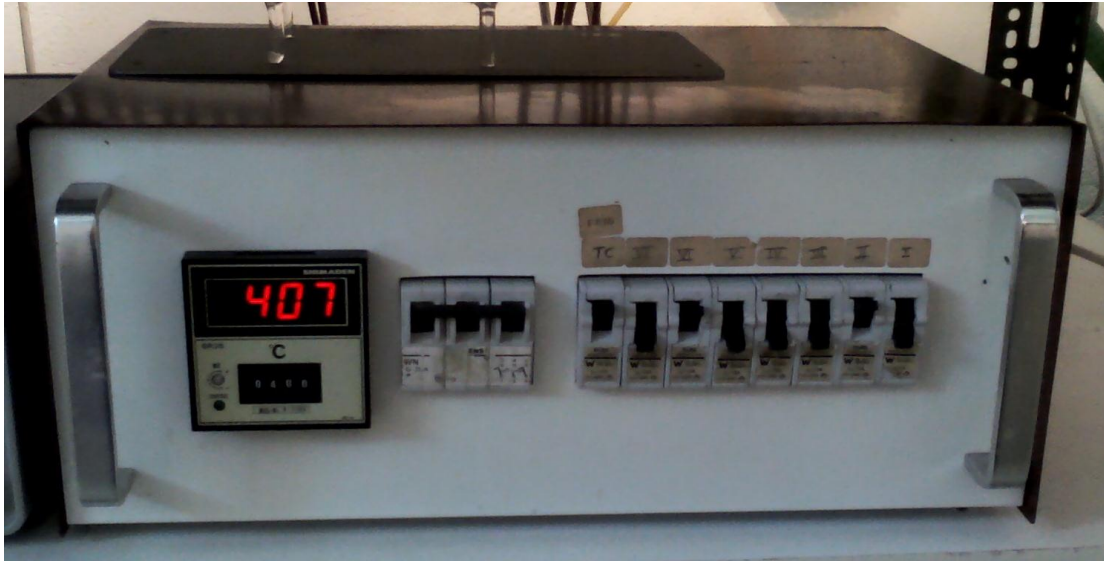
#### Ο Αντιδραστήρας

Με τον όρο αντιδραστήρα χαρακτηρίζουμε τον χώρο του συστήματος στον οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις της αέριας φάσης με το υπόστρωμα. Ο αντιδραστήρας είναι ένας γυάλινος κύλινδρος, οριζόντιος θάλαμος με μήκος 50cm και διάμετρο 12cm μέσα στον οποίο γίνεται η χημική εναπόθεση σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Τα τοιχώματα του αντιδραστήρα είναι διαφανή έτσι ώστε να καθίσταται δυνατός ο οπτικός έλεγχος της διαδικασίας εναπόθεσης αλλά και για να απορροφούν τα τοιχώματα ελάχιστο μέρος του φάσματος του φωτός των λαμπτήρων

με συνέπεια να μην ανεβαίνει πολύ η θερμοκρασία τους και να έχουμε εναπόθεση πάνω σε αυτά. Επίσης είναι κατασκευασμένα από χαλαζία (quartz) ώστε να παρουσιάζουν υψηλή θερμική και μηχανική αντοχή. Ο χαλαζίας αποτελεί ιδιαίτερα δημοφιλές και διαφανές υλικό κατασκευής των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, καθώς ο ίδιος δεν θερμαίνεται κατά την διαδικασία θέρμανσης του εσωτερικού του θαλάμου και των υποστρωμάτων με την χρήση λαμπτήρων και δεν εκπέμπει ιόντα μολύνοντας το αναπτυσσόμενο υμένιο. Στο κέντρο του αντιδραστήρα υπάρχει ένα κομμάτι γραφίτη που αποτελεί την βάση τοποθέτησης του δείγματος. Ο γραφίτης ακουμπά πάνω σε μία βάση από χαλαζία και έχει την ιδιότητα να απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και να την μετατρέπει σε θερμότητα. Ο αντιδραστήρας είναι ανοιχτός από τις δύο μεριές, από την μία πλευρά έχουμε απόληξη προς τον απαγωγό και από την άλλη πλευρά έχουμε την εισαγωγή των αερίων καθώς και των δειγμάτων.

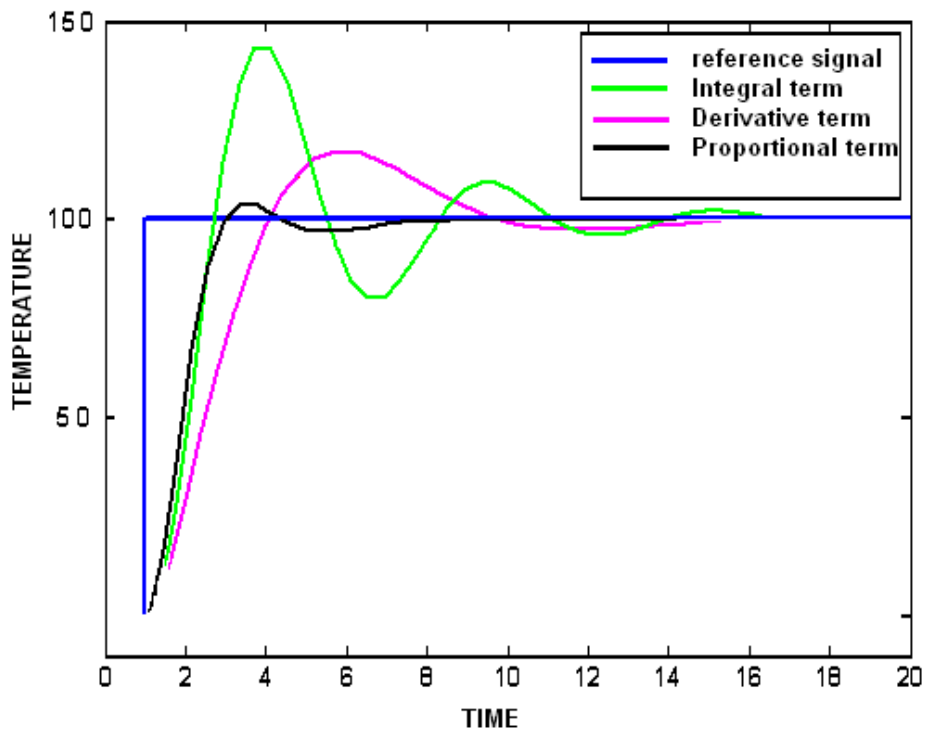
## Το σύστημα θέρμανσης

Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η εναπόθεση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους της διαδικασίας. Αύξηση της τιμής της οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης ο οποίος με την σειρά του επηρεάζει άμεσα την δομή του υμενίου. Ο υποδοχέας χωρίζεται σε δύο ζώνες οι οποίες θερμαίνονται ανεξάρτητα από τέσσερις λαμπτήρες αλογόνου ισχύος 1000 Watt η κάθε μία. Οι λαμπτήρες είναι τοποθετημένοι μέσα σε ένα ανοξείδωτο σκαφάκι που λειτουργεί σας ανακλαστήρας για την καλύτερη εκμετάλλευση της φωτεινής ισχύος. Η παροχή ισχύος στους λαμπτήρες γίνεται μέσω ενός PID controller (Proportional-Integral-Derivative), ο οποίος ελέγχει δια μέσου ενός θερμοζεύγους την θερμοκρασία στον γραφίτη και «ανοίγω-κλείνει» τους λαμπτήρες διατηρώντας την θερμοκρασία του γραφίτη στην επιθυμητή τιμή σχήμα 3.5.2. Περιμετρικά του αντιδραστήρα υπάρχουν τέσσερις ανεμιστήρες έτσι ώστε να κρατάμε τα τοιχώματα αυτού σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το σύστημα επιτυγχάνει θερμοκρασίες από 100°C - 600 °C περίπου, λόγω της δυνατότητας επιλογής λειτουργίας λαμπτήρων.



*Σχήμα 3.5.2 PID controller*

Το κύριο χαρακτηριστικό της κεντρικής μονάδας επεξεργασίας της θερμοκρασίας είναι η τεχνολογία PID. Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι υπεύθυνη για την ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ της θεωρητικής και της πραγματικής τιμής της θερμοκρασίας. Ο όρος PID προέρχεται από τις λέξεις Proportional (αναλογικό), Integral (ολοκληρωτικό) και Derivative (διαφορικό), σχήμα (3.5.3).



*Σχήμα 3.5.3 Διάγραμμα PID τεχνολογίας*

Η αρχή λειτουργίας ενός PID controller εκφράζεται ως εξής. Η μεταβλητή ( $e$ ) αντιπροσωπεύει το σφάλμα παρακολούθησης, δηλαδή την διαφορά ανάμεσα στην τιμή της επιθυμητής εισόδου ( $R$ ) και σε εκείνη της πραγματικής εξόδου ( $Y$ ). Αυτό το σήμα σφάλματος ( $e$ ) θα σταλεί στον PID controller και ο ελεγκτής θα υπολογίσει τόσο την παράγωγο όσο και το ολοκλήρωμα αυτού του σήματος. Το σήμα ( $u$ ) αμέσως μετά τον ελεγκτή είναι πλέον ίσο με το αναλογικό κέρδος ( $K_P$ ) επί την τιμή του σφάλματος, συν το ολοκληρωτικό κέρδος ( $K_I$ ) επί το ολοκλήρωμα του σφάλματος, συν το διαφορικό κέρδος ( $K_D$ ) επί την παράγωγο του σφάλματος (σχέση 3.5.4).

$$u = K_P e + K_I \int e dt + K_D \frac{de}{dt} \quad (3.5.4)$$

Το σήμα αυτό θα σταλεί στο σύστημα προς έλεγχο και στη συνέχεια θα λάβουμε ένα νέο σήμα εξόδου ( $Y$ ). Η νέα έξοδος ( $Y$ ) θα σταλεί ξανά πίσω στον ελεγκτή για να ανιχνεύσει και αυτό με την σειρά του το νέο σήμα σφάλματος ( $e$ ). Ο ελεγκτής θα πάρει αυτό το νέο σήμα σφάλματος και θα υπολογίσει ξανά την παράγωγο και το ολοκλήρωμα και η ίδια διαδικασία θα επαναλαμβάνεται συνέχεια. Η χρησιμοποίηση ενός αναλογικού ελεγκτή ( $K_P$ ), θα έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του χρόνου ανύψωσης και την μείωση, αλλά ποτέ την εξάλειψη του μόνιμου σφάλματος. Ο ολοκληρωτικός ελεγκτής ( $K_I$ ) θα εξαλείψει το μόνιμο σφάλμα, αλλά θα χειροτερέψει την μεταβατική απόκριση (αριθμός των ταλαντώσεων μέχρι την τελική ισορροπία του συστήματος). Ο διαφορικός ελεγκτής ( $K_D$ ) θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της σταθερότητας του συστήματος μειώνοντας την υπερύψωση και βελτιώνοντας την μεταβατική απόκριση.

## Οι γραμμές μεταφοράς των αερίων και οι βαλβίδες

Το σύστημα μεταφοράς των αερίων αποτελεί ένα από τα κύρια τμήματα ενός συστήματος εναπόθεσης. Από αυτό σε σύστημα υπάρχουν διαφοροποιήσεις που έχουν να κάνουν με τα πρόδρομα αέρια που χρησιμοποιούνται καθώς τις απαιτήσεις και το συνολικό κόστος της κατασκευής. Η επαναληψιμότητα της όλης διαδικασίας,



καθώς και η χρονική διάρκεια της και η ποιότητα των εναποτιθέμενων υμενίων εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από την επιλογή και την μελέτη του συγκεκριμένου τμήματος του αντιδραστήρα.

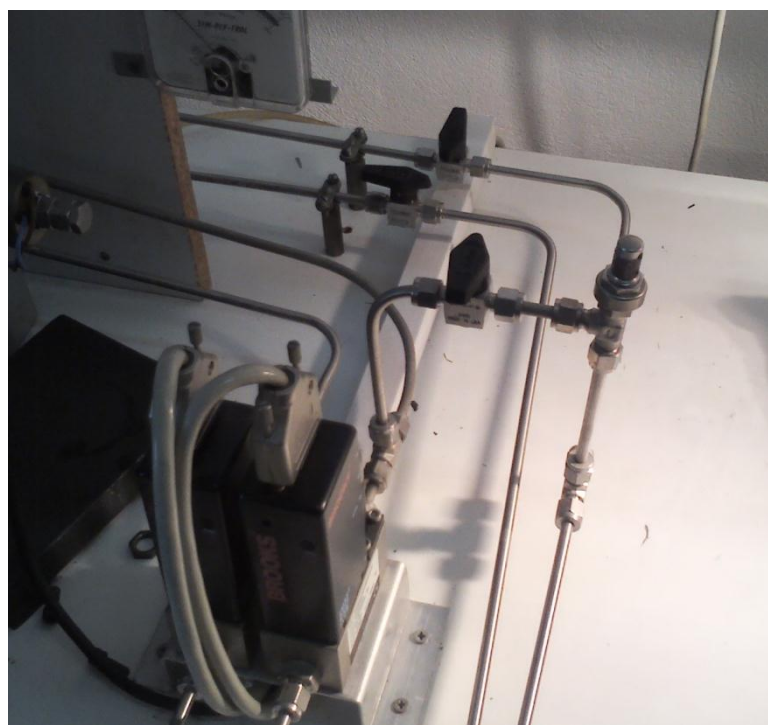
Μία φιάλη  $O_2$  και μία  $N_2$  μεγάλης καθαρότητας (99,99%) τροφοδοτούν το σύστημα με τα αντίστοιχα αέρια σχήμα 3.5.5. Με κατάλληλους ρυθμιστές ροής (flow controller) γίνεται ο έλεγχος της ροής των αερίων, το  $N_2$  για καθαρισμό του αντιδραστήρα και το  $O_2$  για την οξείδωση των δειγμάτων μας εικόνες 3.5.6 - 3.5.7. Στο τελικό τμήμα μεταξύ της βαλβίδας και του αντιδραστήρα τα δύο αέρια ενώνονται. Αυτό το τμήμα είναι αποσπώμενο έτσι ώστε να έχουμε πρόσβαση στον χώρο του αντιδραστήρα. Ο χρόνος που παραμένουν ανοικτές οι δύο βαλβίδες καθορίζουν και τον χρόνο εναπόθεσης, ο χρόνος λοιπόν αυτός ελέγχεται ηλεκτρονικά με αποτέλεσμα την μεταβολή στο πάχος του εναποτιθέμενου υμενίου.



Σχήμα 3.5.5 Φιάλες αερίων  $O_2$  και  $N_2$



*Σχήμα 3.5.6 Flow controller*



*Σχήμα 3.5.7 Flow controller και γραμμές μεταφοράς αερίων*



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## ΧΑΛΚΟΣ-ΟΞΕΙΔΙΑ ΧΑΛΚΟΥ

### 4.1 Χαλκός έναντι αλουμινίου

Ένα από τα κυρίαρχα μέταλλα τόσο για της συνδέσεις των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων όσο και γενικότερα στην μικρο-νανο- ηλεκτρονική είναι το αλουμίνιο και τα κράματά του, λόγω της χαμηλής του ειδικής αντίστασης ( $\rho=2,7\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) όσο και της μικρής ηλεκτρομετανάστευσης (διακοπή του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού από ροή μεγάλων ρευμάτων). Όμως, η τάση που υπάρχει για σταδιακή ελάττωση των διαστάσεων των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων οδηγεί στην εύρεση και αντικατάσταση του αλουμινίου και των κραμάτων του από άλλα αγώγιμα υλικά.

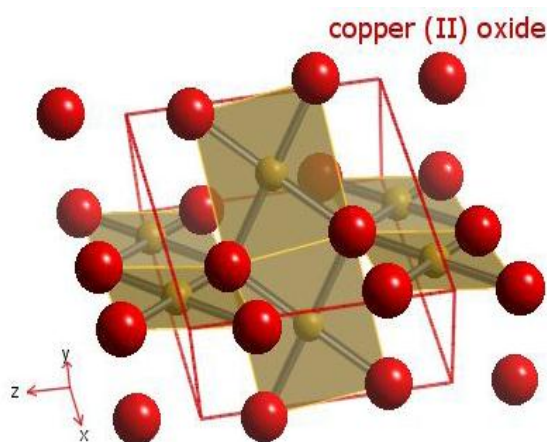
Ένα από τα πιο ελκυστικά και μελετημένα υλικά για την αντικατάσταση του είναι ο χαλκός και τα κράματά του. Χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα έναντι του αλουμινίου είναι η μικρότερη τιμή ειδικής αντίστασης ( $\rho=1,7\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) και η υψηλή αντίσταση σε ηλεκτρομετανάστευση. Η μικρότερη ειδική αντίσταση επιτρέπει μείωση της καθυστέρησης RC και συνεπώς ταχύτερη διάδοση σημάτων και βελτιωμένη απόδοση, αφού οι γραμμές Cu λόγω μικρότερης αντίστασης μπορούν να είναι λεπτότερες από τις αντίστοιχες του Al, μειώνεται η παρασιτική χωρητικότητα καθώς και η κατανάλωση ισχύος. Όσον αφορά την καλύτερη αντοχή του Cu στην ηλεκτρομετανάστευση, το χαρακτηριστικό αυτό βελτιώνει πολύ την αξιοπιστία των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και επιτρέπει την αυξημένη πυκνότητα ρευμάτων.

Επίσης, η δυνατότητα κατασκευής λεπτότερων γραμμών, αυξάνει την πυκνότητα διασυνδέσεων ανά λιθογραφικό επίπεδο με αποτέλεσμα να απαιτούνται λιγότερα επίπεδα μετάλλου και συνεπώς κόστους. Παρόλα αυτά, ένα από τα μειονεκτήματα του χαλκού είναι η σχετικά χαμηλή πρόσφυση στα περισσότερα υλικά και η τάση να διαχέεται εύκολα τόσο στα διηλεκτρικά όσο σε άλλα υλικά. Όμως η αντιμετώπιση αυτών παραμερίζεται με χρήση ενδιάμεσων στρωμάτων, τα οποία λειτουργούν ως φράγματα διάχυσης ή πρόσφυσης.

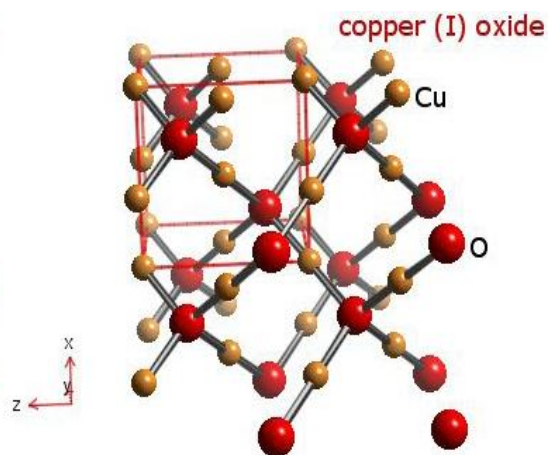
## 4.2 Οξείδια χαλκού

Τα οξείδια του χαλκού έχουν μελετηθεί και χαρακτηριστεί ως ημιαγώγιμα υλικά, το οξείδιο του στοιχειομετρικού χαλκού ( $\text{CuO}$ ) είναι ένας ημιαγωγός τύπου p, με ενεργειακό χάσμα 1.21-1.51 eV και μονοκλινή κρυσταλλική δομή (σχήμα 4.2.1) με παραμέτρους πλέγματος  $a=0.46837$  nm,  $b=0.34226$  nm,  $c=0.51288$  nm και  $\beta=99,54^\circ$ . Το οξείδιο του μη στοιχειομετρικού χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) είναι επίσης ένας ημιαγωγός τύπου p με ενεργειακό χάσμα 2 eV και κυβική κρυσταλλική δομή (σχήμα 4.2.2) με παράμετρο πλέγματος  $a=0.427$  nm. Η αρκετά υψηλή σταθερά οπτικής απορρόφησης στο ορατό φάσμα και οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα και το καθιστούν ως την πιο ενδιαφέρουσα φάση των οξειδίων του χαλκού. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή λεπτών υμενίων ηλιακών κελιών με θεωρητική απόδοση μέχρι και 18%.

Διάφορες τεχνικές, όπως θερμική οξείδωση, ηλεκτροεναπόθεση, χημική μετατροπή, εγχάραξη, ψεκασμός, χημική εναπόθεση από ατμό και επιταξία μοριακής δέσμης έχουν χρησιμοποιηθεί για να παράγουν τα οξείδια του χαλκού. Ωστόσο, ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα αυτών των οξειδίων είναι η ανάμιξη των φάσεων ( $\text{CuO}$ )-(  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Η οξείδωση του χαλκού σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών καθώς και η ανόπτηση του υμενίου για κάποιο χρονικό διάστημα, ενδείκνυται για την επικράτηση του μονοσθενού οξειδίου του χαλκού ως κυρίαρχη φάση.



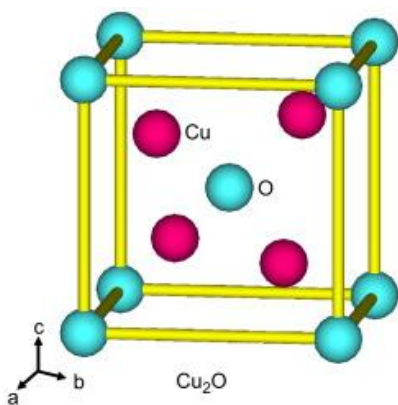
Σχήμα 4.2.1 Κρυσταλλική δομή  $\text{CuO}$



Σχήμα 4.2.2 Κρυσταλλική δομή  $\text{Cu}_2\text{O}$

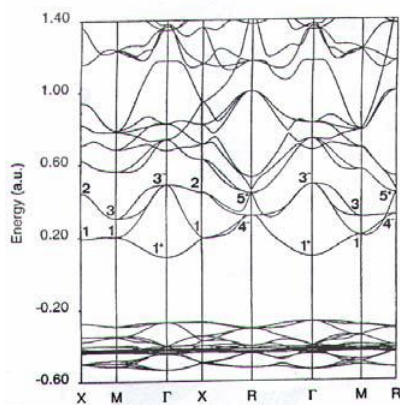
### 4.3 Ηλεκτρονιακή δομή και ιδιότητες του $\text{Cu}_2\text{O}$

Το ενδιαφέρον στις βασικές πτυχές που σχετίζονται με την ηλεκτρονιακή δομή των οξειδίων του χαλκού, μπορεί να αποδοθεί στην σημασία των διαφορετικών καταστάσεων οξείδωσης των ατόμων του χαλκού στις φυσικές ιδιότητες υπεραγωγών υψηλού  $T_C$ . Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό είναι ότι κρυσταλλοποιείται στη δομή του οξειδίου του δισθενούς χαλκού, σχηματισμένο από μια bcc διάταξη από άτομα οξυγόνου με άτομα μετάλλου τοποθετημένα ανάμεσα σε δύο διαδοχικά στρώματα οξυγόνου, με τέτοιο τρόπο που κάθε άτομο οξυγόνου είναι περιτριγυρισμένο από ένα τετράεδρο από άτομα χαλκού. Κάθε άτομο μετάλλου έχει δύο συνιστώσες, σχηματίζοντας γραμμικές μονάδες από  $\text{Cu}_2\text{O}$  (σχήμα 4.3.1).



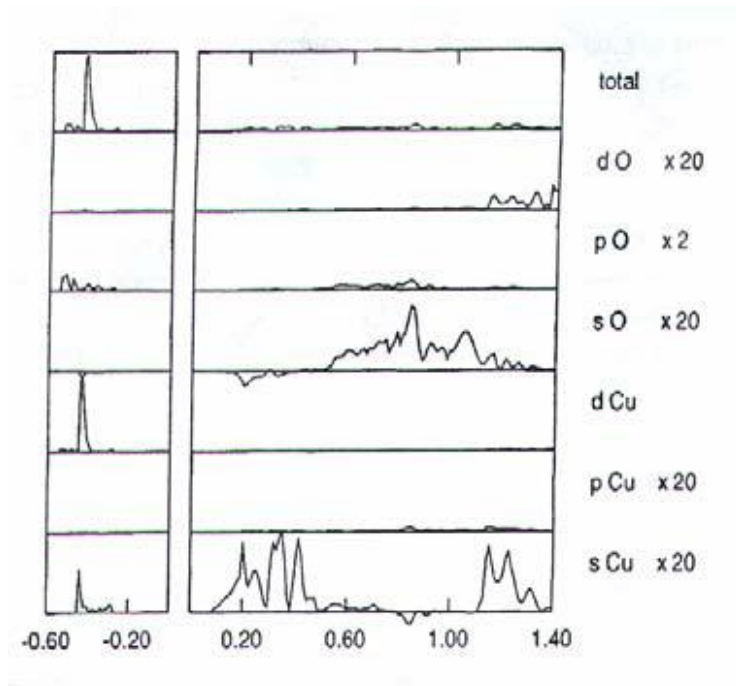
Σχήμα 4.3.1 Κρυσταλλική δομή  $\text{Cu}_2\text{O}$

Η υπολογισμένη δομή ζώνης του  $\text{Cu}_2\text{O}$  σύμφωνα με την μέθοδο Hartree-Fock απεικονίζεται στο σχήμα (4.3.2), η αναπαράσταση σε σμίκρυνση των ζωνών συμμετρίας χρησιμοποιώντας τους δείκτες Miller έχουν σημειωθεί για τις χαμηλότερες ζώνες αγωγιμότητας.



Σχήμα 4.3.2 Ηλεκτρονιακή δομή ζωνών  $\text{Cu}_2\text{O}$

Οι αναπαραστάσεις των μεμονωμένων ατομικών τροχιακών για την δομή του οξειδίου του δισθενούς χαλκού παρουσιάζονται στον πίνακα I, για να είναι εφικτή η σύγκριση με την δομή της ζώνης. Τα αποτελέσματα δείχνουν την ύπαρξη ενός άμεσου ενεργειακού χάσματος 9.7 eV στο κέντρο της ζώνης Brillouin ( $\Gamma$ ). Η πειραματική τιμή 2.17 eV που προκύπτει από την οπτική απορρόφηση είναι σε ασυμφωνία με την υπολογισμένη, αναδεικνύοντας την παθογένεια της μεθόδου Hartree-Fock. Το γεγονός αυτό δεν επιτρέπει την χρήση της μεθοδολογίας για την εξήγηση του εξιτονικού φάσματος του  $\text{Cu}_2\text{O}$ , επειδή το ενεργειακό χάσμα εισέρχεται σε όλες τις εξιτονικές σειρές. Το υπολογισμένο πλάτος της ζώνης σθένους είναι 7.7 eV σε συμφωνία με την πειραματική εκτίμηση γύρω στα 8 eV. Η υπολογισμένη πυκνότητα καταστάσεων και οι τροχιακές προβολές των συνεισφορών παρουσιάζονται στο σχήμα (4.3.3). Η ζώνη σθένους κυριαρχείται από τις καταστάσεις 3d του Cu, ενώ η συνεισφορά από τις καταστάσεις 4p του Cu είναι πρακτικά μηδέν. Ωστόσο, οι καταστάσεις 4s του Cu δείχνουν μία μικρή συνεισφορά στη ζώνη σθένους, σε συμφωνία με το μοντέλο Orgel το οποίο προτείνει ένα υβριδικό s-d τροχιακό στα άτομα μετάλλων για να εξηγήσει τον γραμμικό συντονισμό του  $\text{Cu}^+$ . Η ενέργεια που αντιστοιχεί στο μέγιστο της έντασης της ζώνης 3d του Cu στο φάσμα εκπομπής ακτίνων-X για της καταστάσεις 3d του Cu έχουν αναφερθεί στα 2.5 και 3.1 eV, σε συμφωνία με την υπολογισμένη τιμή των 3.1 eV.



Σχήμα 4.3.3 Προβολές των ατομικών τροχιακών της πυκνότητας καταστάσεων του  $\text{Cu}_2\text{O}$

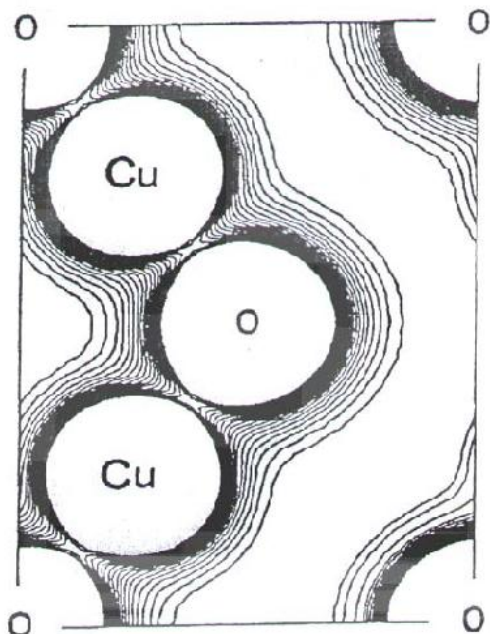
Η μόνη συνεισφορά των ατόμων οξυγόνου στη ζώνη σθένους προέρχεται από τις καταστάσεις 2p, ενώ εκείνες από τις συναρτήσεις πόλωσης των καταστάσεων 2p και 2s είναι αμελητέες. Για την ζώνη 2p του O, οι πειραματικές και οι θεωρητικές τιμές παράγουν δύο κορυφές, οι υπολογισμένες τιμές των 5.7 και 7.1 eV είναι σε συμφωνία με τις πειραματικές τιμές 5.93 και 7.3 eV αντίστοιχα. Οι τρεις κορυφές του φάσματος προσδιορίστηκαν με την χρήση της μεθόδου επαυξημένου σφαιρικού κύματος. Σύμφωνα με τον προσδιορισμό αυτόν, η κορυφή στα 3.1 eV αντιστοιχεί στις καταστάσεις 3d του Cu και 2p του O, η κορυφή στα 8.1 eV οφείλεται στις καταστάσεις 4s του Cu και η κορυφή στα 13.4 eV προέρχεται από τις καταστάσεις 4p του Cu με μερικές 2p του O. Στις υπολογισμένες πυκνότητες καταστάσεων, η κύρια συνεισφορά στη χαμηλότερη περιοχή της ζώνης αγωγιμότητας αντιστοιχεί στις καταστάσεις 4s του Cu και πρακτικά όλες οι άλλες συνεισφορές είναι αμελητέες.

TABLE I. Band representations of the space group  $Pn\bar{3}m$  ( $O_h^h$ ).

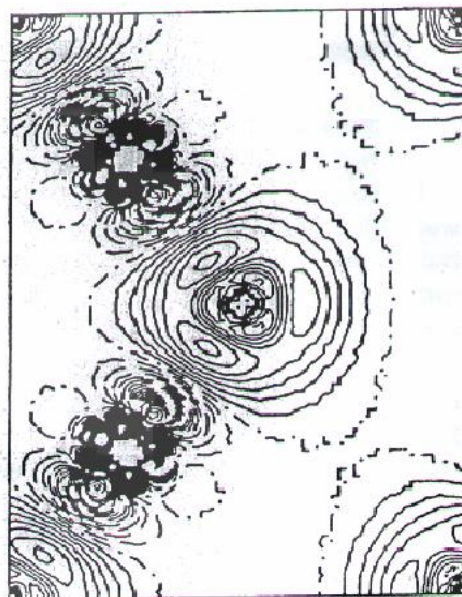
			$\Gamma$	$R$	$M$	$X$
Cu ( $D_{3d}$ )	$s$	$a_{1g}$	$1^+5^+$	$1^+5^+$	1 3	1 4
4b	$p_x, p_y$	$e_u$	$3^-4^-5^-$	$3^-4^-5^-$	1 2 3 4	1 2 3 4
	$p_z$	$a_{2u}$	$2^-4^-$	$2^-4^-$	1 4	1 3
	$d_{z^2}$	$a_{1g}$	$1^+5^+$	$1^+5^+$	1 3	1 4
	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	$e_g$	$3^+4^+5^+$	$3^+4^+5^+$	1 2 3 4	1 2 3 4
	$d_{xz}, d_{yz}$	$e_g$	$3^+4^+5^+$	$3^+4^+5^+$	1 2 3 4	1 2 3 4
O ( $T_d$ )	$s$	$a_1$	$1^+2^-$	$1^+2^-$	1	1
2a	$p_x, p_y, p_z$	$t_2$	$4^-5^+$	$4^-5^+$	1 3 4	1 3 4

Πίνακας I Ατομικά τροχιακά για την ένωση  $\text{Cu}_2\text{O}$

Οι χάρτες της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του  $\text{Cu}_2\text{O}$  υπολογίστηκαν στο επίπεδο (110). Στο σχήμα (4.3.4)(α) φαίνεται η ολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων, ενώ στο σχήμα (4.3.4)(β) φαίνεται η διαφορά ανάμεσα στην κρυσταλλική πυκνότητα φορτίου και την υπέρθεση των ατομικών σφαιρικών πυκνοτήτων. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παρουσιάζει πρακτικά σφαιρική κατανομή γύρω από τα δύο άτομα, με τα άτομα οξυγόνου να έχουν κάποια μικρή παραμόρφωση. Η υπολογισμένη διαφορά του χάρτη παριστά ένα σχήμα για τις ισοϋψείς γραμμές, όμοιο με τον πειραματικό χάρτη των Restori-Schwarzenbach. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μειώνεται στην περιοχή κοντά στο άτομο του χαλκού στην διεύθυνση του δεσμού Cu-O, ενώ μία αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας παρατηρείται γύρω από το άτομο του O.



α)



β)

Σχήμα 4.3.4 Ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\text{Cu}_2\text{O}$  στο επίπεδο (110)

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ $\text{Cu}_2\text{O}$ ΥΜΕΝΙΩΝ

### 5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Σε αντίθεση με το οπτικό, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να σχηματίσει εικόνα μεγαλύτερη του αντικειμένου αλλά αντί για δέσμη φωτός χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων (1-40KeV) και οι «φακοί» εστίασης της δέσμης είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία. Τόσο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όσο και στο οπτικό μικροσκόπιο ορίζονται τα χαρακτηριστικά μεγέθυνση, διακριτική ικανότητα σφαιρική εκτροπή και βάθος πεδίου.

-Μεγέθυνση είναι ο λόγος των μεγεθών εικόνας προς αντικείμενο

-Διακριτική ικανότητα ορίζεται ως η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο σημείων

-Σφαιρική εκτροπή είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δημιουργείται ένας δίσκος ελάχιστης θόλωσης ως αποτέλεσμα της διαφοράς των σημείων εστίασης για σημεία τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον οπτικό άξονα του φακού

-Βάθος πεδίου είναι το εύρος θέσεων του αντικειμένου γύρω από τη θέση ακριβούς εστίασης για τις οποίες δεν διακρίνεται μεταβολή της οξύτητας του εικόνας

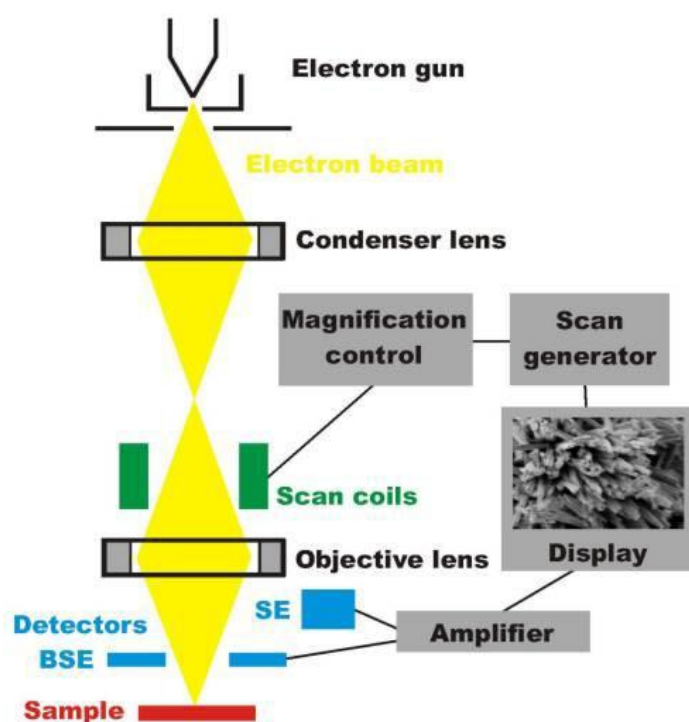
Αυξάνοντας την ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων, μειώνοντας δηλαδή το μήκος κύματος, αυξάνεται η διακριτική ικανότητα και το βάθος πεδίου. Η διακριτική ικανότητα αυξάνεται και όταν μεγαλώνει το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού αλλά ταυτόχρονα μειώνεται το βάθος πεδίου.

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από το ηλεκτρονικό κανόνι με θερμιονική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος βολφραμίου. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί είναι πηνία τυλιγμένα γύρω από πυρήνα μαλακού σιδήρου και σε μικρό διάκενο που υπάρχει δημιουργείται το μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης που εισέρχονται στο δείγμα ονομάζονται πρωτογενή και μπορούν να σκεδαστούν



ελαστικά ή ανελαστικά μέσα στο δείγμα. Η ελαστική σκέδαση κατά Bragg των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση σε συγκεκριμένες διευθύνσεις δίνοντας πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια του δείγματος. Στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και διεγείρει φωνόνια (πλεγματικές ταλαντώσεις) ή πλασμόνια (ταλαντώσεις φορτίου στην ζώνη αγωγιμότητας) ή ιονίζει άτομα του υλικού με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων X και ηλεκτρόνια Auger.

Επίσης, υπάρχουν και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χαμηλότερης ενέργειας (<50eV) προερχόμενα από το δείγμα μετά από ανελαστική σκέδαση κοντά στην επιφάνεια.



Σχήμα 5.1.1 Σχηματικό διάγραμμα SEM

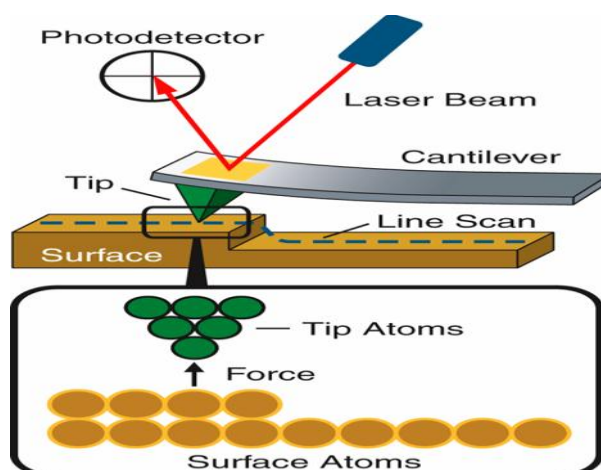
Τέλος, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι αυτά που προέρχονται από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν μεγάλη ενέργεια, δηλαδή από μεγαλύτερο βάθος μέσα στο δείγμα και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στους πυρήνες των ατόμων (σκέδαση Rutherford). Στην σκέδαση Rutherford η ενεργός διατομή σκέδασης είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης του ατομικού αριθμού ( $Z^4$ ), τα βαρύτερα άτομα σκεδάζουν εντονότερα δίνοντας μία κατ' εκτίμηση σύσταση του δείγματος.



## 5.2 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), μας δίνει εικόνες των ατόμων που βρίσκονται πάνω σε μια επιφάνεια ή μέσα σ' αυτήν. Η λειτουργία του AFM στηρίζεται στη σάρωση που εκτελεί μια λεπτή κεραμική ή από ημιαγώγιμο υλικό ακίδα, πάνω από μια επιφάνεια, κατά τον ίδιο περίπου τρόπο που η βελόνα ενός πικάπ σαρώνει τα αυλάκια ενός δίσκου βινυλίου.

Η αιχμή της ακίδας τοποθετείται στην άκρη ενός μοχλοβραχίονα που μπορεί να ταλαντώνεται ενώ είναι στερεωμένος στο άλλο άκρο. Καθώς η ακίδα έλκεται ή απωθείται από την επιφάνεια που σαρώνει, ο μοχλοβραχίονας αυτός αποκλίνει. Το μέγεθος της απόκλισης καταγράφεται από μια δέσμη λέιζερ, η οποία ανακλάται σε αμβλεία γωνία από το άκρο του μοχλοβραχίονα που ταλαντώνεται. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, μας δίνει την ανάλυση της επιφάνειας σε όρη και κοιλάδες που περιέχει αυτή. Μας δίνει δηλαδή τη μορφολογία της επιφάνειας.



Σχήμα 5.2.1 Αρχή λειτουργίας AFM

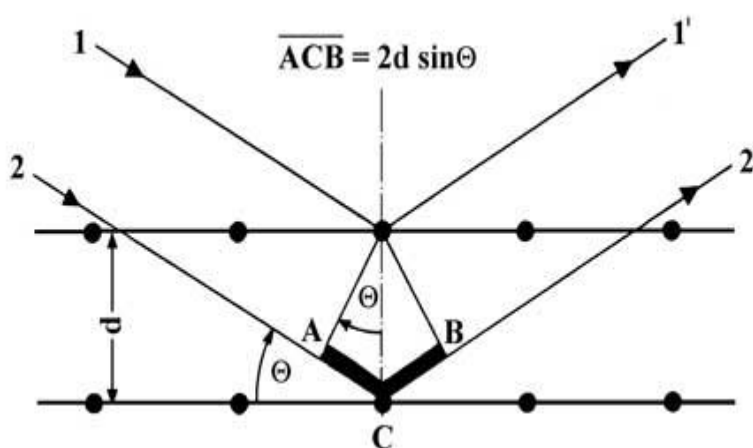
Το AFM μπορεί να δουλέψει με την ακίδα σε επαφή με το δείγμα, είτε με την ακίδα να χτυπά ελαφρά την επιφάνεια. Τότε καταγράφονται οι μεταβολές που παρατηρούνται ως προς τη σκληρότητα της επιφάνειας ή ως προς την τάση προσκόλλησης της ακίδας στην επιφάνεια.

Με τη μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, πετυχαίνουμε διακριτική ικανότητα επί της επιφάνειας από Angstroms μέχρι μερικά μικρά του μέτρου. Η ακτίνα της ακίδας είναι της τάξης των 20 νανομέτρων. Η δύναμη που ασκείται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας είναι της τάξης των  $10^{-11}$  έως  $10^{-6}$  N.

### 5.3 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η κρυσταλλική δομή αποτελείται από μια περιοδική διευθέτηση των ατόμων ή των μορίων. Σε αυτή την διευθέτηση των ατόμων γενικά μπορούμε να βρούμε πλήθος επιπέδων τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικές διευθύνσεις, όχι μόνο οριζόντια και κάθετα αλλά και διαγώνια. Αυτά καλούνται κρυσταλλικά επίπεδα. Όλα τα επίπεδα παράλληλα στο κρυσταλλικό επίπεδο είναι και αυτά κρυσταλλικά επίπεδα και απέχουν μεταξύ τους ίδια απόσταση. Αυτή η απόσταση ονομάζεται απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων  $d$ .

Όταν παράλληλες ακτίνες-X προσπίπτουν σε ζεύγος παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων, κάθε άτομο ενεργεί ως κέντρο σκέδασης και δημιουργεί ένα δευτερογενές κύμα. Όλα τα δευτερογενή κύματα υπερτίθενται για να δημιουργήσουν ένα ανακλώμενο κύμα. Το ίδιο συμβαίνει στα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα, καθότι μικρό μέρος του κύματος ακτίνων-X απορροφάται εντός της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων  $d$ . Όλα αυτά τα ανακλώμενα κύματα συμβάλουν το ένα με το άλλο. Εάν η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής : «διαφορά φάσης = ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος» ( $\Delta\lambda = n\lambda$ ) δεν ικανοποιείται η συμβολή είναι αποσβεστική. Αυτά που παραμένουν είναι μήκη κύματος για τα οποία η συνθήκη συμβολής ικανοποιείται ακριβώς. Για καθορισμένο μήκος κύματος και καθορισμένη απόσταση πλεγματικών επιπέδων αυτή η απαίτηση ικανοποιείται για συγκεκριμένη γωνία, τη γωνία Bragg (Σχήμα 5.3.1).



Σχήμα 5.3.1. Νόμος Bragg

Σε συνθήκες ενίσχυσης, παράλληλη και σύμφωνη δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει σε κρύσταλλο με απόσταση επιπέδων  $d$  και σκεδάζεται σε γωνία  $\theta$ . Η διαδρομή της δέσμης η οποία σκεδάζεται στο δεύτερο επίπεδο έχει διαφορά φάσης "ACB" από την διαδρομή της δέσμης η οποία σκεδάζεται στο πρώτο επίπεδο.

Ακολουθώντας τον νόμο των ημιτόνων:

$$\frac{"AC"}{d} = \cos \theta \quad \text{ή} \quad "AC" = d \sin \theta \quad (5.3.2)$$

Η διαφορά φάσης ACB είναι δυο φορές AC :

$$"ACB" = 2d \sin \theta \quad (5.3.3)$$

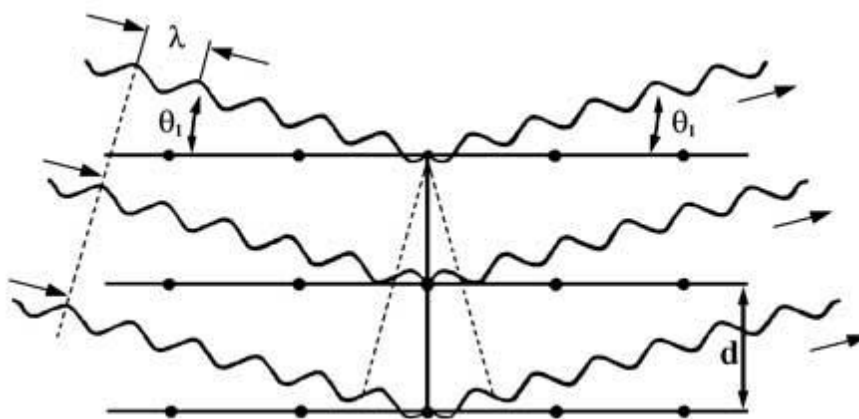
Η συνθήκη ενίσχυσης ισχύει όταν η διαφορά φάσης είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος έτσι:

$$"ACB" = n\lambda \quad (5.3.4)$$

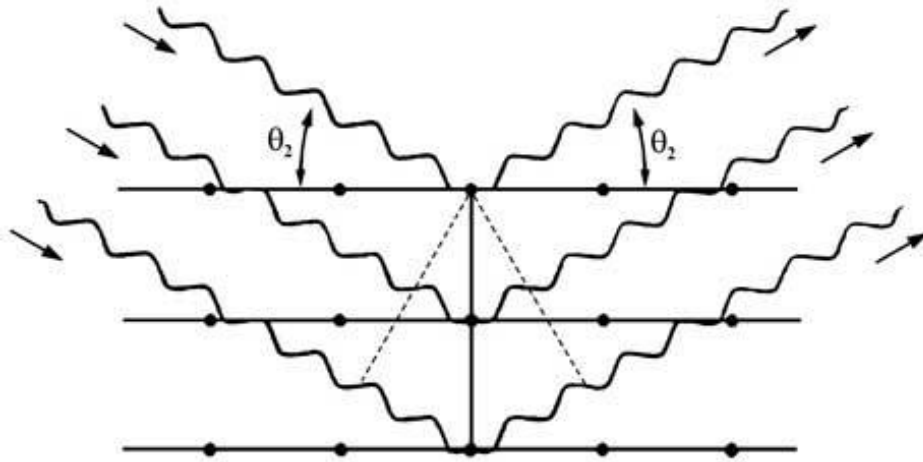
Η παραπάνω σχέση οδηγεί στον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Νόμος του Bragg} \quad (5.3.5)$$

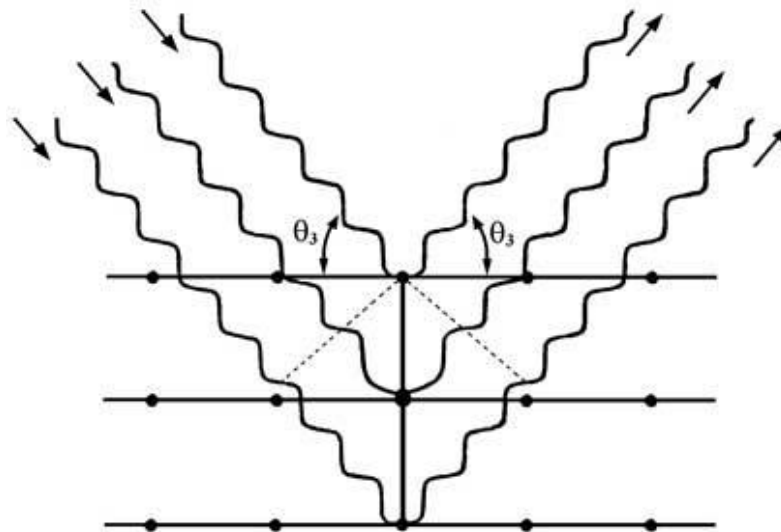
,όπου  $n = 1, 2, 3 \dots$  τάξη περίθλασης.



Σχήμα 5.3.6: 1<sup>η</sup>ς τάξης περίθλαση  $\lambda = 2d \sin \theta_1$



Σχήμα 5.3.7: 2<sup>ης</sup> τάξης περίθλαση:  $2\lambda = 2d \sin \theta_2$

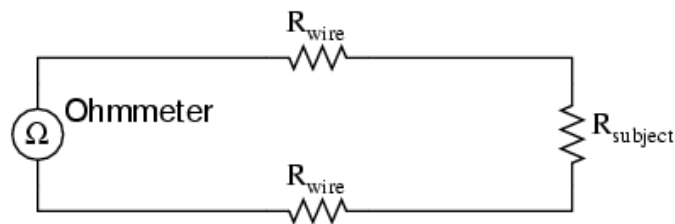


Σχήμα 5.3.8: 3<sup>ης</sup> τάξης περίθλαση:  $3\lambda = 2d \sin \theta_3$

Με βάση τον νόμο του Bragg και μετρώντας τη γωνία  $\theta$ , μπορούμε να προσδιορίσουμε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, και συνεπώς χημικά στοιχεία, εάν είναι γνωστή η απόσταση πλεγματικών επιπέδων. Εάν είναι γνωστό το μήκος κύματος, μπορούμε να προσδιορίσουμε την απόσταση πλεγματικών επιπέδων και συνεπώς την κρυσταλλική δομή.

## 5.4 Μέτρηση ειδικής αντίστασης (τεσσάρων σημείων)

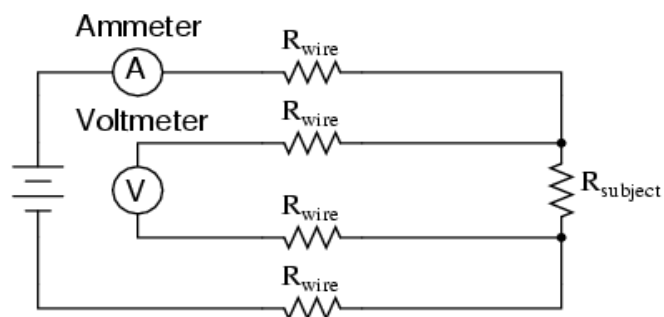
Η μέτρηση της αντίστασης ενός υλικού μπορεί να γίνει από δύο σημεία με ένα πολύμετρο (αμπερόμετρο-βολτόμετρο), αλλά όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.4.1 με αυτόν τον τρόπο συν-υπολογίζεται και η αντίσταση των αγωγών μεταφοράς του φορτίου.



*Ohmmeter indicates  $R_{wire} + R_{subject} + R_{wire}$*

Σχήμα 5.4.1 Μέτρηση 2 σημείων

Ωστόσο, το πρόβλημα της προστιθέμενης αντίστασης των αγωγών μπορεί να ξεπεραστεί με την μέτρηση Kelvin (4-σημείων) σχήμα 5.4.2. Με την μέθοδο αυτή, η μέτρηση της αντίστασης του υλικού γίνεται μέσω ξεχωριστής μέτρησης του ρεύματος και της τάσης στα άκρα αυτού. Πιο συγκεκριμένα, στα άκρα του υλικού εφαρμόζεται ρεύμα (τάση) μέσω πηγής ρεύματος και ταυτόχρονα μετράτε η τάση (ρεύμα) στα άκρα του υλικού από διαφορετική συσκευή. Με αυτόν τον τρόπο η αντίσταση του υλικού υπολογίζεται από την σχέση του ohm ( $R = V / I$ ) με την διαφορά (με την μέθοδο δυο σημείων) ότι η τάση και το ρεύμα δεν μετρούνται από την ίδια συσκευή (πολύμετρο).



$$R_{subject} = \frac{\text{Voltmeter indication}}{\text{Ammeter indication}}$$

Σχήμα 5.4.2 Μέτρηση 4 σημείων

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 6.1 Πειραματική διαδικασία

Η κατασκευή του φωτοβολταϊκών στοιχείων από χαλκό βασίζεται στην δημιουργία του οξειδίου του  $\text{Cu}_2\text{O}$  που είναι ημιαγωγός τύπου p στην επιφάνειά του καθώς και την εναπόθεση αλουμινίου επί του οξειδίου (σχήμα 6.1.1) για τις χαρακτηριστικές μετρήσεις τάσης-ρεύματος.

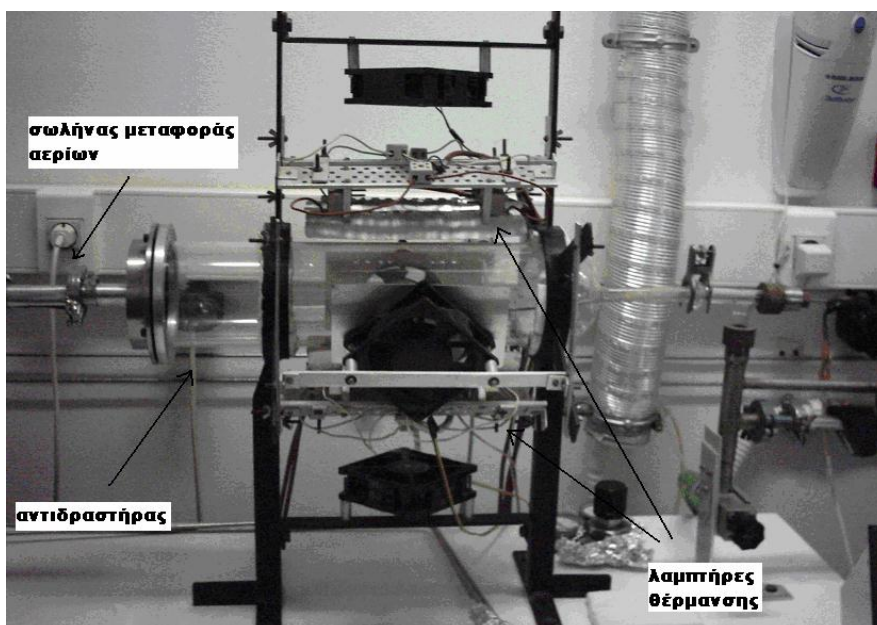


*Σχήμα 6.1.1 Δομή φωτοβολταϊκού στοιχείου*

Για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων χρησιμοποιήσαμε τετράγωνα δείγματα χαλκού (Pyralux) σε μορφή φύλλου της εταιρίας DuPont (πλευράς 1 cm) και υψηλής καθαρότητας, τα οποία έχουν την δομή χαλκός-αμίδιο-χαλκός.

Κατά την διαδικασία ανάπτυξης του υμενίου  $\text{Cu}_2\text{O}$  χρησιμοποιήσαμε το σύστημα που διαθέτουμε στο εργαστήριο. Αρχικά καθαρίζουμε τα δείγματα με ακετόνη και προπανόλη (ενίοτε με υδροχλωρικό οξύ για την απομάκρυνση του φυσικού οξειδίου) και εν συνεχεία με απιονισμένο νερό. Εν συνεχεία και αφού έχουμε καθαρίσει τα τοιχώματα του αντιδραστήρα, τοποθετούμε τα δείγματα μας σε αυτόν στην ειδική βάση από γραφίτη. Αφού αφήσουμε το δείγμα μερικά λεπτά σε ροή καθαρού αζώτου έτσι ώστε να αποκτήσει ο θάλαμος καθαρό ομοιογενές περιβάλλον, εν συνεχεία θέτουμε σε λειτουργία τα θερμαντικά στοιχεία του αντιδραστήρα τα οποία ελέγχονται από PID controller. Η διαδικασία θέρμανσης όπως

έχουμε αναφέρει με λεπτομέρειες σε προηγούμενο κεφάλαιο γίνεται μέσω 6 λαμπτήρων αλογόνου 1kW η κάθε μία. Όταν επιτευχθεί και σταθεροποιηθεί η επιθυμητή θερμοκρασία τότε απενεργοποιούμε την ροή αζώτου και ενεργοποιούμε την ροή οξυγόνου η οποία ελέγχεται μέσω (flow mass controller).



*Σχήμα 6.1.2 Δομή αντιδραστήρα*

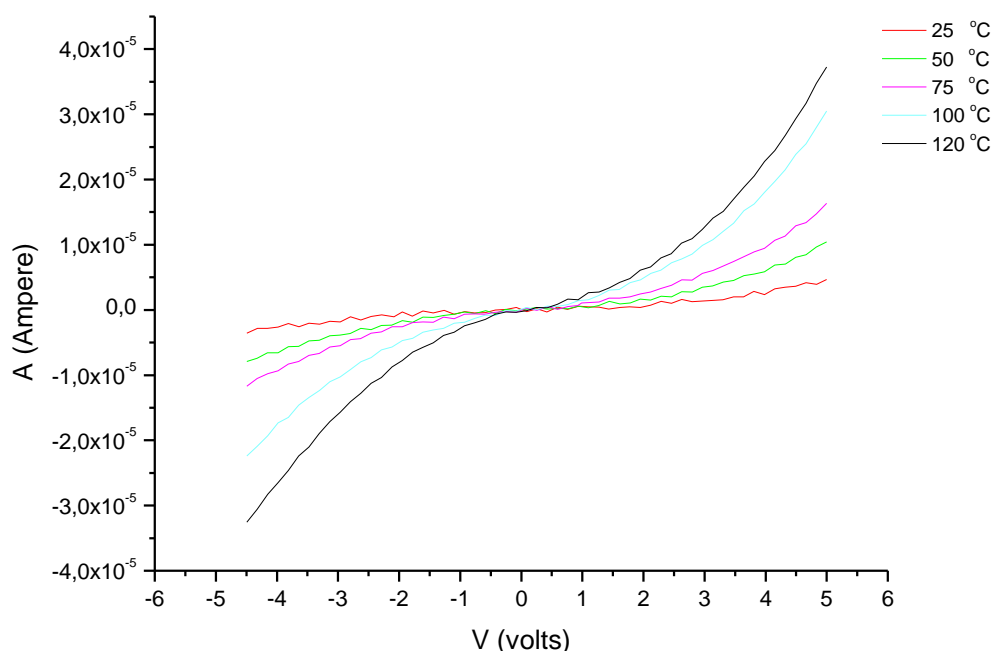
Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας, απενεργοποιούμε την ροή οξυγόνου και θέτουμε την ροή αζώτου με ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας μέχρις ότου την ο αντιδραστήρας αποκτήσει την εξωτερική θερμοκρασία, έτσι ώστε να αποφύγουμε την θερμική καταπόνηση του εναποτιθέμενου υμενίου.

Τέλος, αφού έχουμε αποκτήσει τις απαραίτητες πληροφορίες από τις μεθόδους χαρακτηρισμού μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), μικροσκοπία δέσμης ηλεκτρονίων (SEM) και περίθλαση ακτίνων-X (XRD) , εναποθέτουμε στο δείγμα μας νησίδες αλουμινίου (εξάχνωση αλουμινίου) έτσι ώστε να μετρήσουμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος, η νησίδες αλουμινίου μας επιτρέπουν την επαφή των ακίδων χρυσού του οργάνου μέτρησης τάσης-ρεύματος με την επιφάνεια του δείγματος χωρίς την ταυτόχρονη καταστροφή του οξειδίου.

## 6.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης – ρεύματος ( I-V)

Με κατάλληλη συνδεσμολογία του συστήματος της Keithley πραγματοποιήσαμε τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων μας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα φάσμα διαφορετικών θερμοκρασιών έτσι ώστε να διαπιστώσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας στα δείγματά μας.

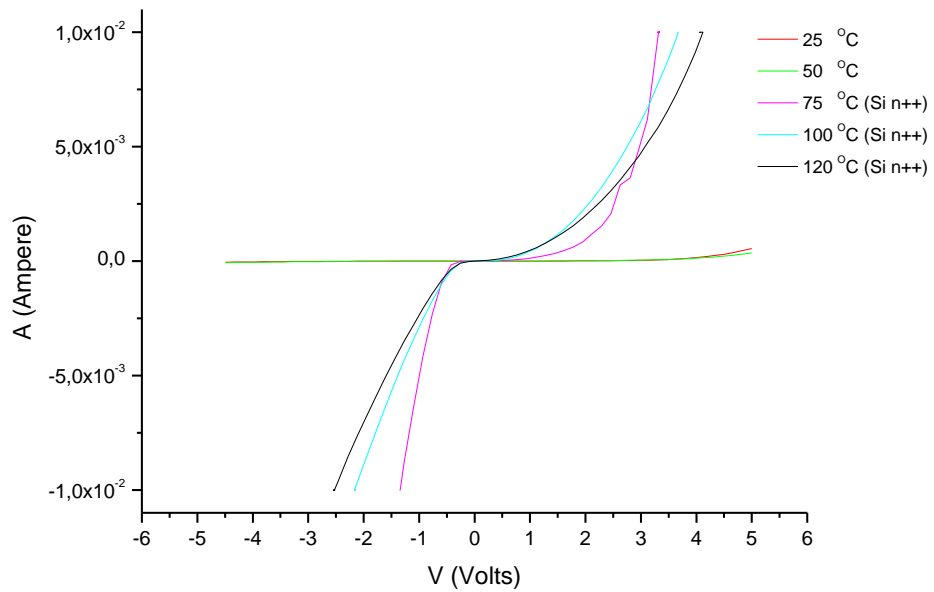
Στο γράφημα 6.2.1 παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 10, το οποίο έχει οξειδωθεί στους 300°C για 50 λεπτά με ροή οξυγόνου 50 sccm.



Σχήμα 6.2.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 10

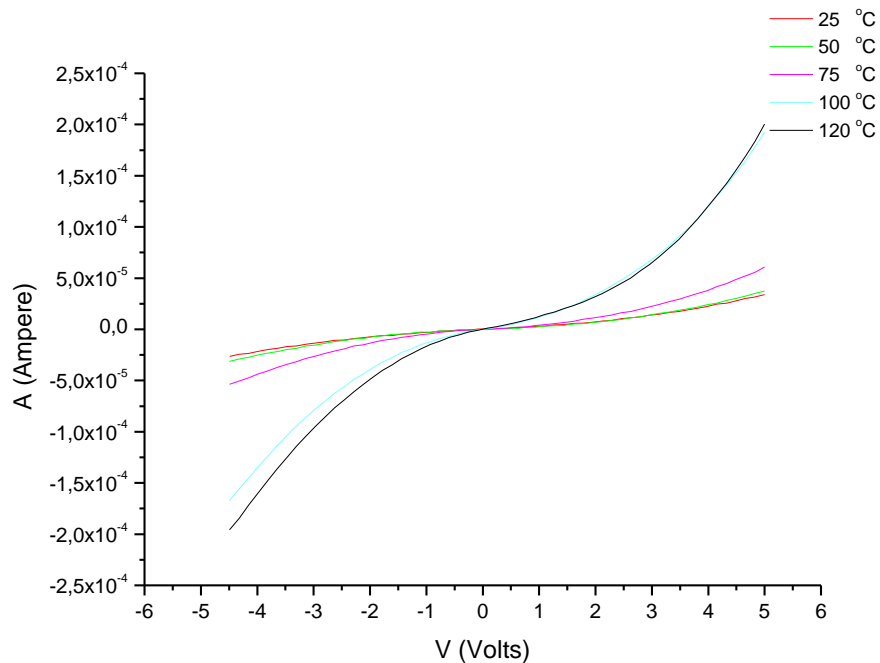
Στο γράφημα 6.2.2 παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 13, το οποίο έχει οξειδωθεί στους 300°C για 20 λεπτά με ροή οξυγόνου 100 sccm.





Σχήμα 6.2.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 13

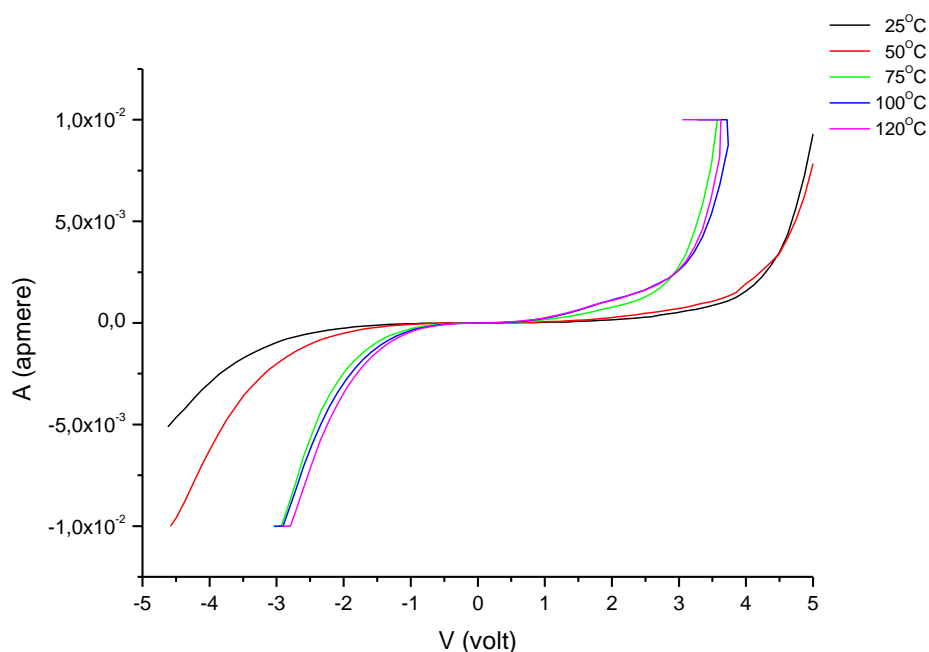
Στο γράφημα 6.2.3 παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 17, το οποίο έχει οξειδωθεί στους 300°C για 30 λεπτά με ροή οξυγόνου 100 sccm.



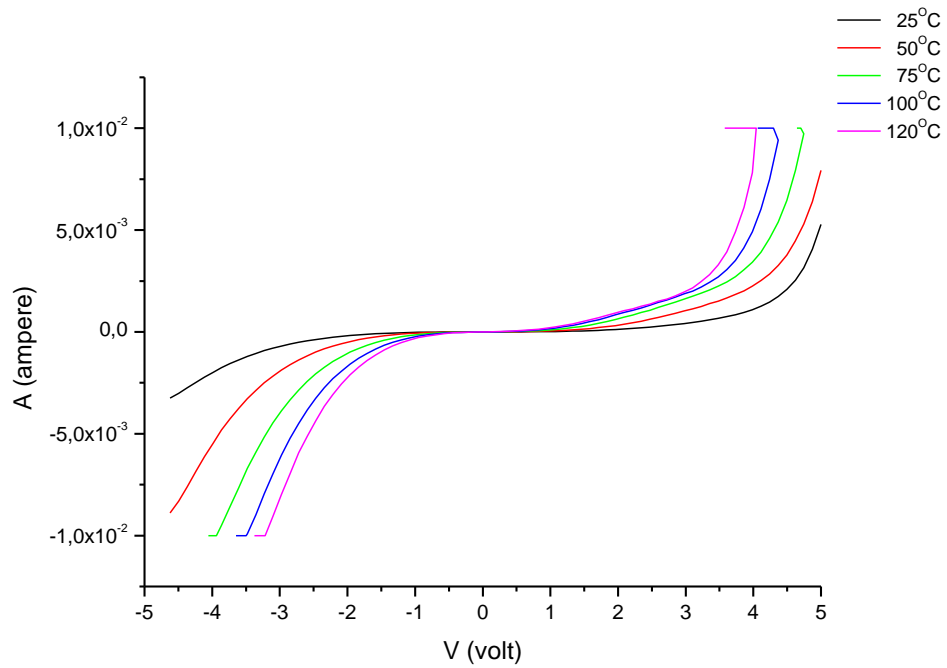
Σχήμα 6.2.3 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 17

Στο γράφημα 6.2.4 παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 36 με εναπόθεση νησίδων αλουμινίου, το οποίο έχει οξειδωθεί στους 300°C για 50 λεπτά και 50 λεπτά ανόπτηση με οξυγόνου 75 sccm. Καθώς και στο γράφημα 6.2.5 παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος υπό έλλειψη φωτισμού και στο γράφημα 6.2.6 παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος παρουσία πηγής φωτός.

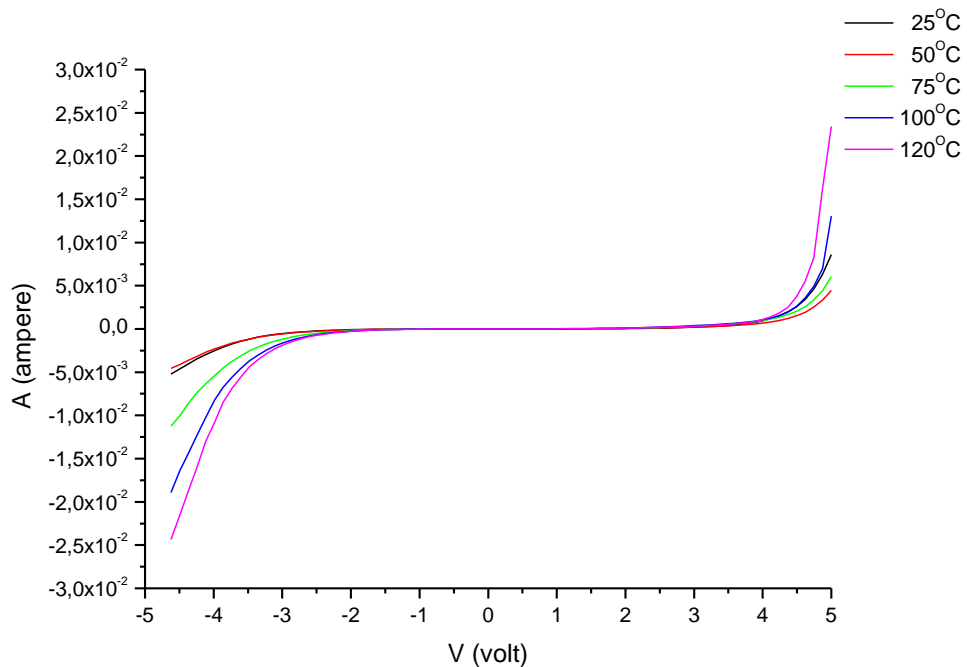
Η θέρμανση του δείγματος έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του ενεργειακού χάσματος  $E_g$ , με αποτέλεσμα για δεδομένη τάση να έχουμε αύξηση της τιμής του ρεύματος.



Σχήμα 6.2.4 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 36

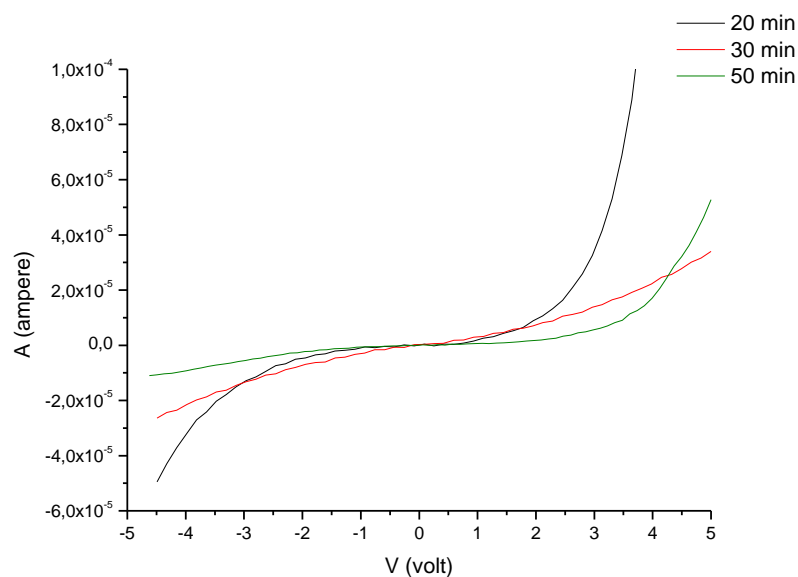


Σχήμα 6.2.5 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 36 υπό έλλειψη φωτισμού



Σχήμα 6.2.6 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για το δείγμα 36 παρουσία πηγής φωτός

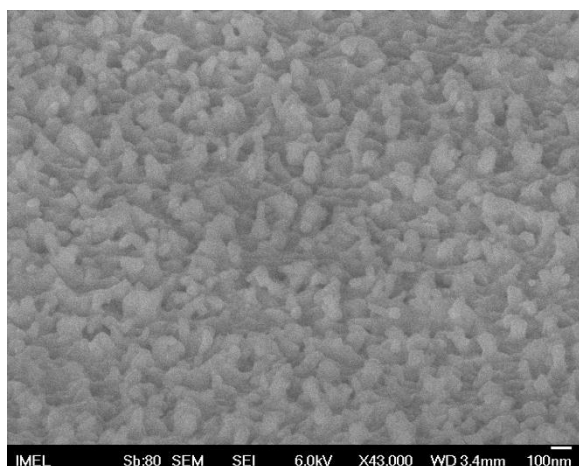
Στο γράφημα 6.2.7 παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για τα δείγματα 13-17-50 (θερμοκρασία μέτρησης 25°C), τα οποία έχουν οξειδωθεί στους 300°C για 20-30-50 λεπτά αντίστοιχα με ροή οξυγόνου 100 sccm. Στο παρακάτω γράφημα παρατηρούμε ότι με την αύξηση του χρόνου οξείδωσης (διατηρώντας σταθερά την θερμοκρασία και την παροχή οξυγόνου) μειώνεται η τιμή του ρεύματος για δεδομένη τάση.



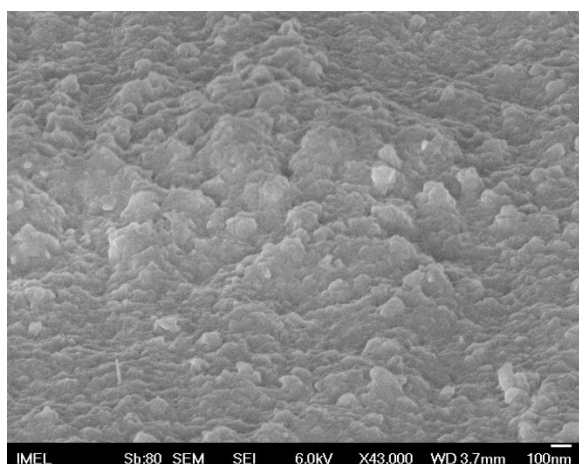
Σχήμα 6.2.7 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για τα δείγματα 13-17-50

### 6.3 Χαρακτηρισμός SEM και AFM

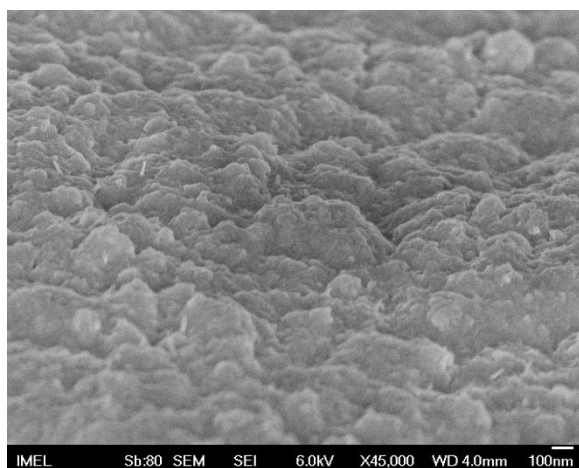
Στο σχήμα 6.3.1 παρατηρούμε τις επιφάνειες των δειγμάτων 10-20-18 αντίστοιχα σε μικρογραφίες SEM σε μεγέθυνση 43.000 φορές για σταθερή θερμοκρασία και χρόνο οξείδωσης, ενώ αντίστοιχα έχουμε μεταβολή στην παροχή οξυγόνου.



**300<sup>0</sup>C – 50 min – 50 sccm O<sub>2</sub>**



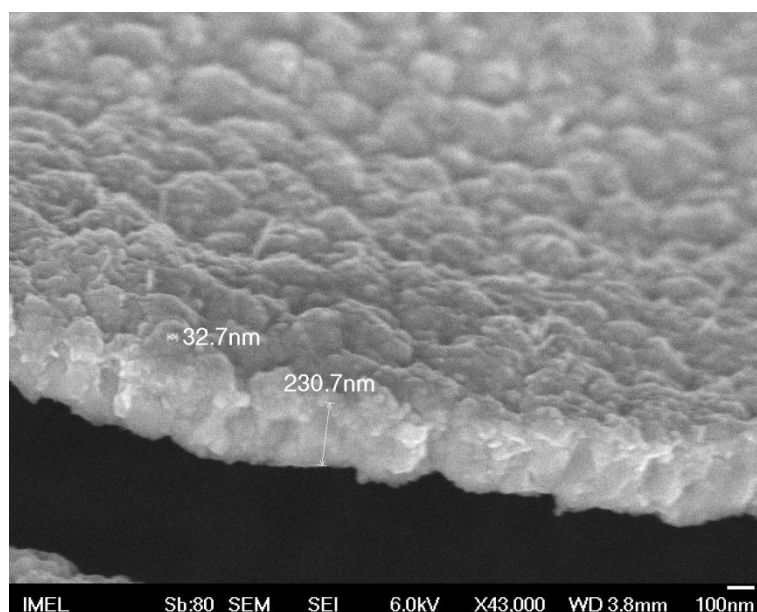
**300<sup>0</sup>C – 50 min – 75 sccm O<sub>2</sub>**



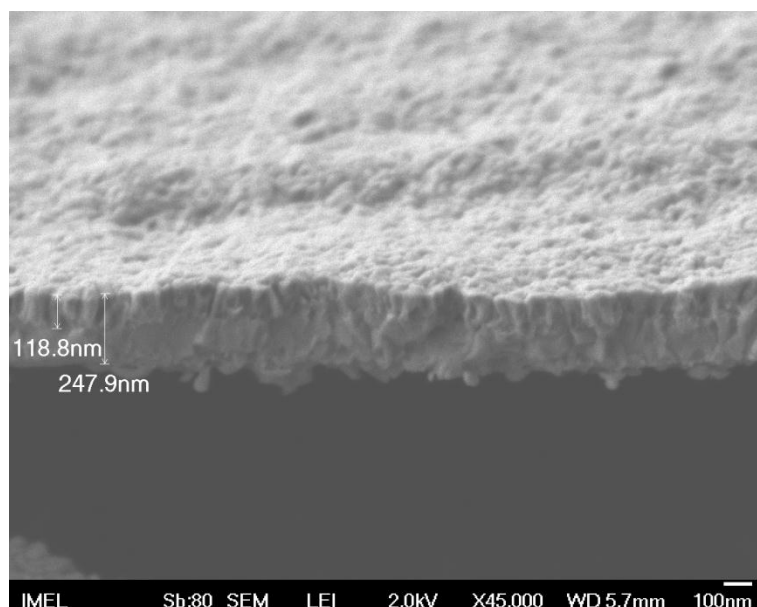
**300<sup>0</sup>C – 50 min – 100 sccm O<sub>2</sub>**

Σχήμα 6.3.1 Μικρογραφίες SEM

Στο σχήμα 6.3.2 παρατηρούμε τις επιφάνειες των δειγμάτων 17 - 27 αντίστοιχα σε μικρογραφίες SEM σε μεγέθυνση 45.000 φορές για σταθερό χρόνο οξείδωσης και σταθερή παροχή οξυγόνου, ενώ αντίστοιχα έχουμε μεταβολή στην θερμοκρασία οξείδωσης. Στις παρακάτω μικρογραφίες παρατηρούμε την αύξηση του σχετικού πάχους του οξειδίου με την μεταβολή της συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας.



**300<sup>0</sup>C – 30 min – 100 sccm O<sub>2</sub>**



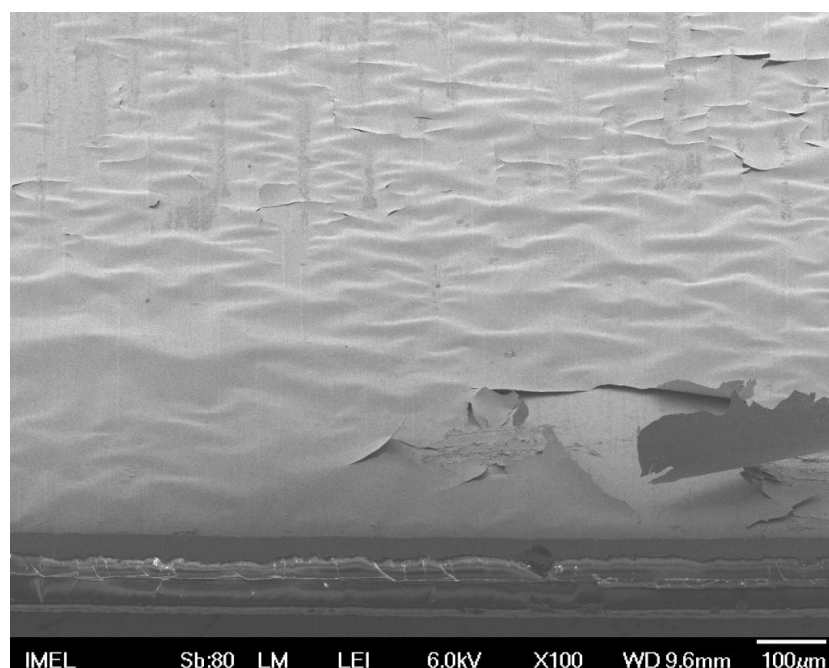
**350<sup>0</sup>C – 30 min – 100 sccm O<sub>2</sub>**

*Σχήμα 6.3.2 Μικρογραφίες SEM*

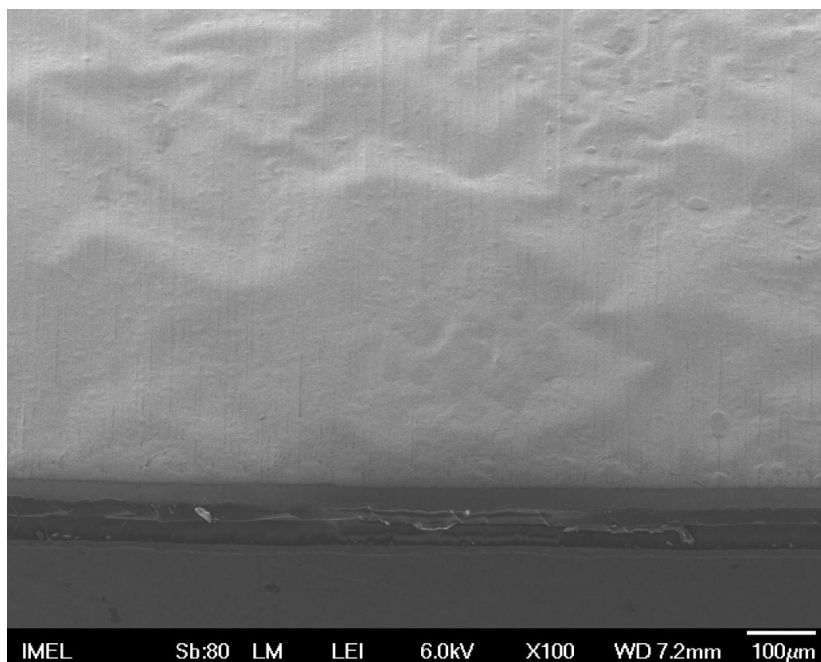
Στο σχήμα 6.3.3 παρατηρούμε τις επιφάνειες των δειγμάτων 19 - 25 - 29 αντίστοιχα σε μικρογραφίες SEM σε μεγέθυνση 100 φορές. Στις παρακάτω μικρογραφίες παρατηρούμε την έντονη επιφανειακή ανομοιομορφία και την αποκόλληση τμημάτων του υμενίου από το υπόστρωμα με αυξημένη συγκέντρωση ρωγμών.



**300<sup>0</sup>C – 50 min – 100 sccm O<sub>2</sub>**



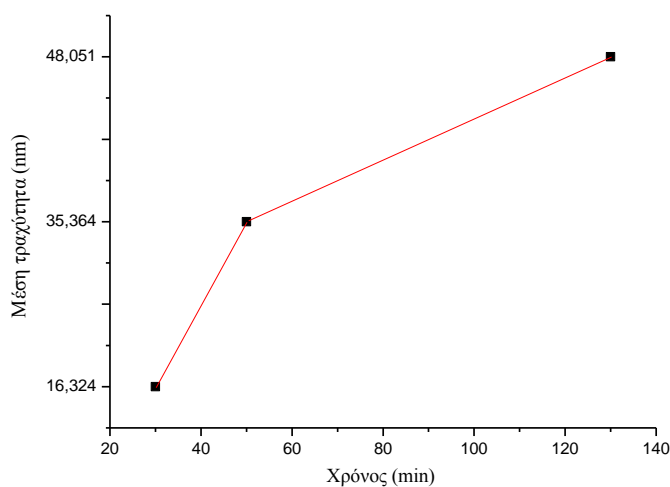
**350<sup>0</sup>C – 30 min – 50 sccm O<sub>2</sub>**



**400<sup>0</sup>C – 30 min – 75 sccm O<sub>2</sub>**

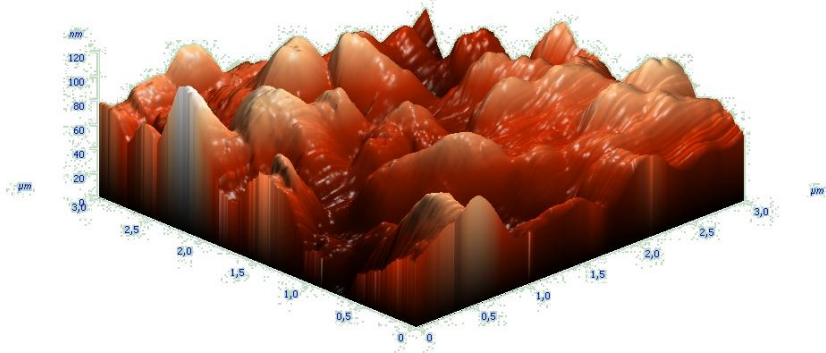
*Σχήμα 6.3.3 Μικρογραφίες SEM*

Στο σχήμα 6.3.4 παρατηρούμε την επιφάνεια των δειγμάτων 17-19-38 αντίστοιχα, ύστερα από ανάλογες μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης με απεικόνιση 3D και διαστάσεων 3x3 μm. Από τα δεδομένα, παρατηρούμε την αύξηση της μέσης τιμής της τραχύτητας σε συνάρτηση με την αύξηση του χρόνου οξείδωσης, υπό σταθερή θερμοκρασία των δειγμάτων 300<sup>0</sup>C και σταθερή ροή οξυγόνου 100 sccm σχήμα 6.3.5.

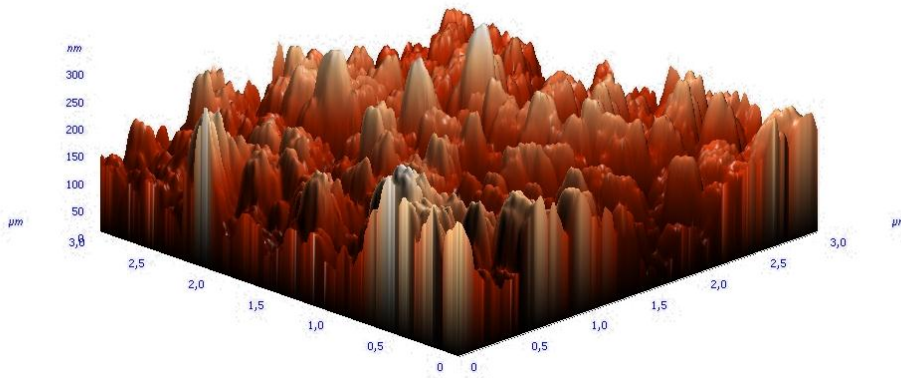


*Σχήμα 6.3.5 Χρόνος οξείδωσης- μέση τιμή τραχύτητας*

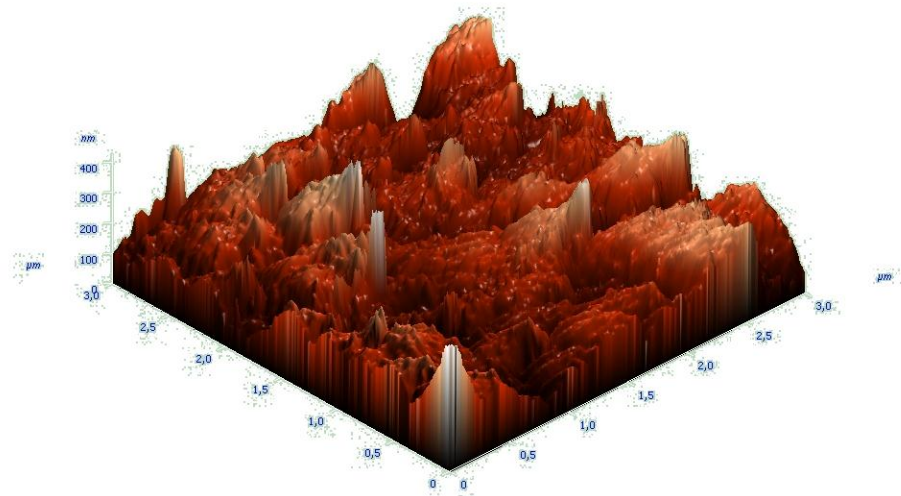




300<sup>0</sup>C – 30 min – 100 sccm O<sub>2</sub>



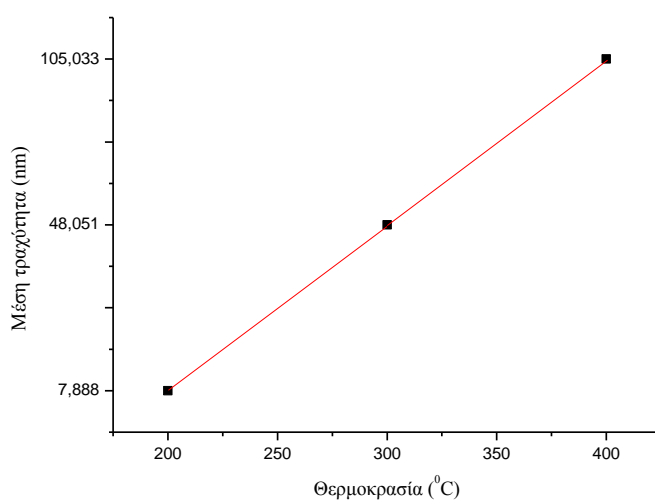
300<sup>0</sup>C – 50 min – 100 sccm O<sub>2</sub>



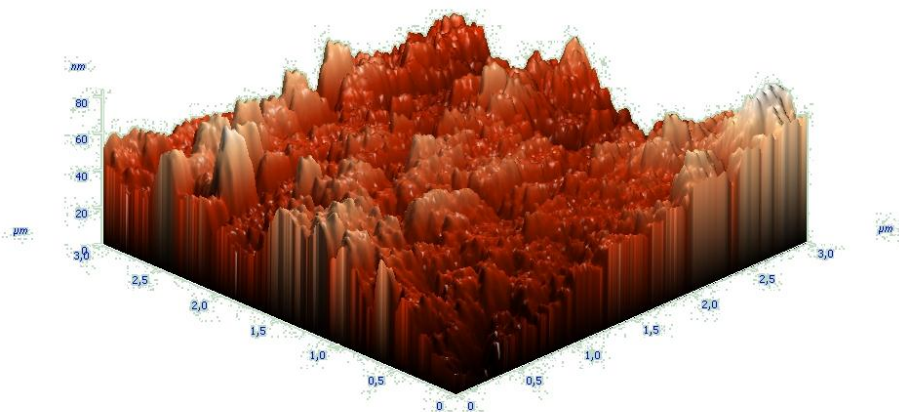
300<sup>0</sup>C – 130 min – 100 sccm O<sub>2</sub>

*Σχήμα 6.3.4 Μικρογραφίες 3D AFM*

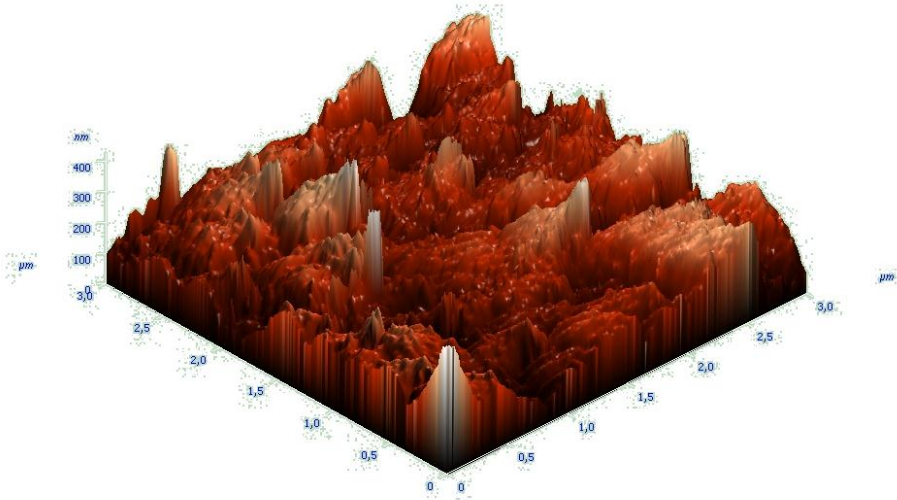
Στο σχήμα 6.3.6 παρατηρούμε την επιφάνεια των δειγμάτων 47-38-53 αντίστοιχα, ύστερα από ανάλογες μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης με απεικόνιση 3D και διαστάσεων 3x3 μm. Από τα δεδομένα, παρατηρούμε την αύξηση της μέσης τιμής της τραχύτητας σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης, υπό σταθερό χρόνο οξείδωσης των δειγμάτων ≈120 min και σταθερή ροή οξυγόνου 100 sccm σχήμα 6.3.7.



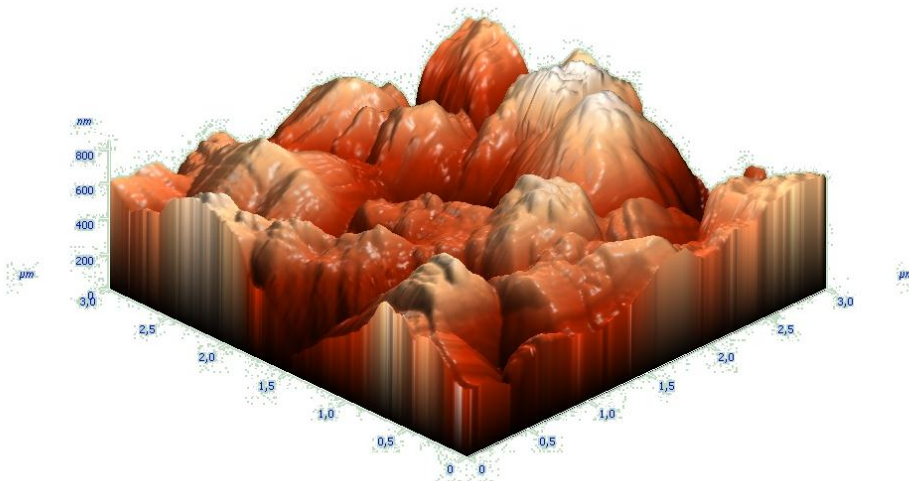
Σχήμα 6.3.7 Θερμοκρασία οξείδωσης – μέση τιμή τραχύτητας



200<sup>0</sup>C – 120 min – 100 sccm O<sub>2</sub>



**300<sup>0</sup>C – 130 min – 100 sccm O<sub>2</sub>**

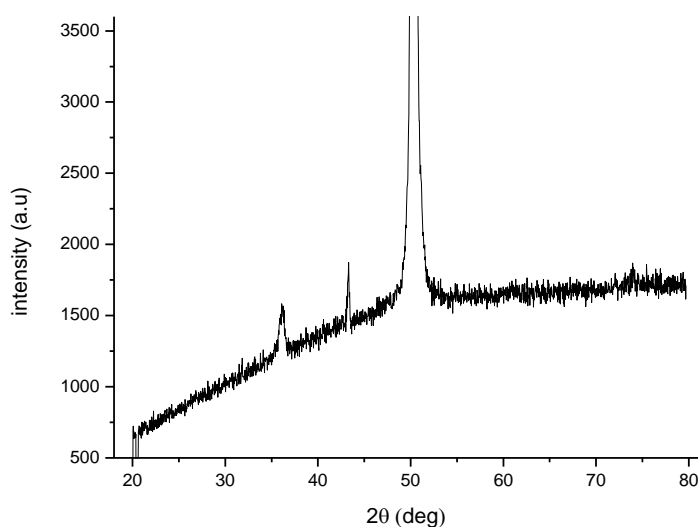


**400<sup>0</sup>C – 120 min – 100 sccm O<sub>2</sub>**

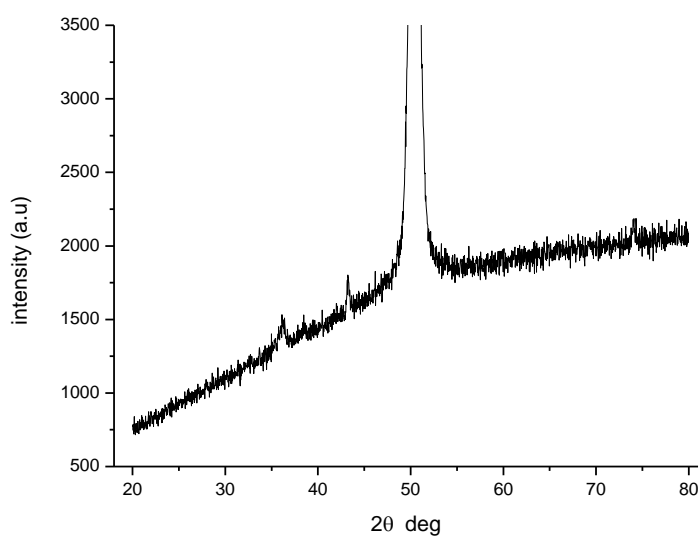
*Σχήμα 6.3.6 Μικρογραφίες 3D AFM*

## 6.4 Χαρακτηρισμός περίθλασης ακτίνων X (XRD)

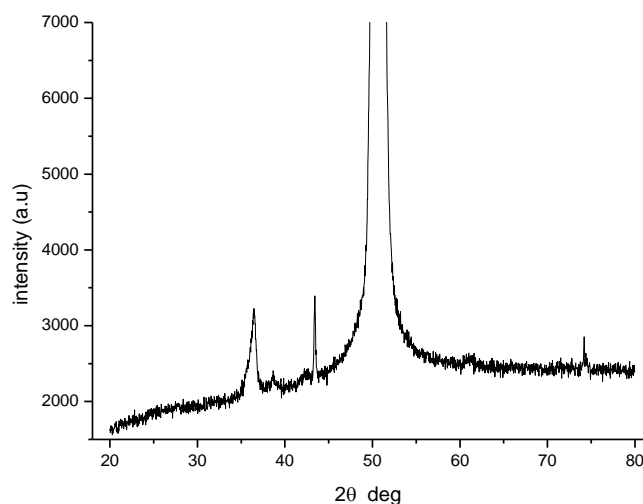
Στο σχήμα 6.4.1 παρατηρούμε τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων 31-20-50 αντίστοιχα, για σταθερό χρόνο οξείδωσης 50 min και σταθερή θερμοκρασία 300<sup>0</sup>C, ενώ αντίστοιχα έχουμε μεταβολή στην παροχή οξυγόνου.



**300<sup>0</sup>C – 50 min – 50 sccm O<sub>2</sub>**



**300<sup>0</sup>C – 50 min – 75 sccm O<sub>2</sub>**



**300°C – 50 min – 100 sccm O<sub>2</sub>**

*Σχήμα 6.4.1 Φάσματα περίθλασης ακτίνων - X*

Στα τρία αυτά δείγματα παρατηρούμε στις γωνίες 36,11-36,22 (2θ) οι οποίες αντιστοιχούν στα οξείδια Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> 7% με δείκτες Miller [004] και CuO 100%. Στις γωνίες 43,2 και 50,3 (2θ) αντιστοιχεί ο χαλκός. Στην 74,1 (2θ) αντιστοιχεί το οξείδιο Cu<sub>2</sub>O 80% με δείκτες Miller [311]. Ωστόσο παρατηρούμε μία αύξηση της κορυφής στα διαγράμματα στην γωνία 74,1 (2θ) συνάρτηση της αύξησης της ροής του οξυγόνου.

## 6.5 Συμπεράσματα

Σε παλαιότερες εργασίες μελέτης των οξειδίων του χαλκού (Cu<sub>2</sub>O - CuO) επί υποστρώματος χαλκού έχει διαπιστωθεί από μετρήσεις XRD ότι μέχρι τους 300°C ευνοείται η ανάπτυξη της φάσης του Cu<sub>2</sub>O, ενώ από τους 350°C-450°C ευνοείται η ανάπτυξη της φάσης του CuO. Επίσης, είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενη η φάση του CuO σε σχέση με την αντίστοιχη του Cu<sub>2</sub>O, αυτό οφείλεται πιθανόν στην κρυσταλλική δομή του κάθε υλικού, για το μεν Cu<sub>2</sub>O είναι η κυβική ενώ για το CuO είναι η μονοκλινή. Τέλος, οι έντονες ρογματώδεις και ανομοιομορφίες των αναπτυσσόμενων υμενίων των οξειδίων του χαλκού επί υποστρώματος χαλκού οφείλονται τόσο στην διαφορετική κρυσταλλική συνάφεια (χαλκός εδροκεντρωμένη κυβική) όσο και στην μέθοδο ανάπτυξης των υμενίων (θερμική οξείδωση).

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Ι.Ε. ΦΡΑΓΚΙΑΔΑΚΗΣ : «ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ»
2. S.O. KASAP : «ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ»
3. J. D. Plummer, M. D. Deal and P. B. Griffin : « Silicon VLSI Technology Fundamentals, Practice, and Modeling»
3. Ahalapitiya H. Jayatissa, K. Guo, Ambalangodage C. Jayasuriya : « Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment»
4. Yuki Nishi, Toshihiro Miyata , Jun-ichi Nomoto, Tadatsugu Minami : «Influence ofCu<sub>2</sub>O surface treatment on the photovoltaic properties of Al doped ZnO/Cu<sub>2</sub>O solar cells»
5. Sanja Bugarinović, Mirjana Rajčić-Vujasinović , Zoran Stević , Vesna Grekulović : « Cuprous Oxide as anActive Material for Solar Cells»
6. G Papadimitropoulos, N Vourdas, V Em Vamvakas and D Davazoglou : «Deposition and characterization of copper oxide thin films»
7. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΟΠΟΥΛΟΣ Δ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ : « ΕΝΑ ΝΕΟ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟ ΣΤΟ ΥΠΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (Cu<sub>2</sub>O)