



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*«Παλμική εναπόθεση laser για την ανάπτυξη
φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων
υδρογονωμένου πυριτίου(Si:H)»*



ΜΕΛΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

Επίβλεψη:

Ιωάννα Ζεργιώτη Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μαρία Κάνδυλα Ερευνήτρια Ε.Ι.Ε.

Ιωάννης Ράπτης Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013

Αφιερωμένο στην οικογένειά μου
και στους φίλους μου...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Από την θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι βοήθησαν στην πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ξεκινώντας από την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κα. Ιωάννα Ζεργιώτη. Την ευχαριστώ ιδιαίτερα, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου με την ανάθεση του θέματος και για την ευκαιρία που μου δόθηκε μέσω εκείνης, να διευρύνω τις γνώσεις μου στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον ερευνητή Α' Δρ. Μιχάλη Κομπίτσα και στην ερευνήτρια Δρ. Μαρία Κάνδυλα του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την πολύτιμη καθοδήγησή τους, όχι μόνο στο εργαστήριο αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Τους ευχαριστώ καταρχάς, για την θεωρητική μου κατάρτιση επί του θέματος, την κατανόηση της χρησιμοποιούμενης τεχνικής και πειραματικής διαδικασίας, καθώς και για την βοήθειά τους, στην κατανόηση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Ευχαριστίες οφείλω και στους Δρ. Γ. Μούσδη και Δρ. Χ. Ριζιώτη (Ε.Ι.Ε), για την δυνατότητα πρόσβασης στον πειραματικό εξοπλισμό του εργαστηρίου τους, καθώς και τον Δρ. Δ. Παλλέ (Ε.Ι.Ε), για την βοήθειά του σε μέρος των μετρήσεων μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, την υποψήφια διδάκτορα Παναγιώτα Κοράλλη, για τη βοήθεια και τη συνεργασία που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου. Επίσης ευχαριστίες οφείλω και στον υποψήφιο διδάκτορα Λουκά Αθανασέκο για την βοήθειά του σε μέρος των μετρήσεων μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές μου στο Ε.Μ.Π, για τις γνώσεις και την καθοδήγηση που μου προσέφεραν κατά την

διάρκεια των σπουδών μου και την οικογένεια μου για την υποστήριξη που μου προσφέρει.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση λεπτών υμενίων στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία γίνεται σε μία προσπάθεια για ελαχιστοποίηση του βάρους των χρησιμοποιούμενων υλικών και μείωση του κόστους. Παράλληλα γίνεται η προσπάθεια βελτίωσης της απόδοσης, χωρίς να υπάρχει μεγάλη αλλαγή στο κόστος.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η έρευνα κατασκευής λεπτών υμενίων πυριτίου μέσα σε περιβάλλον υδρογόνου, που αποτελούν τον απορροφητή της ηλιακής κυψέλης. Η ανάπτυξη του λεπτού υμενίου του Si:H γίνεται με τη Μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με laser (PLD), πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού και πυριτίου.

Η πρώτη σειρά εναποθέσεων ήταν διπλή και γινόταν πάνω σε γυαλί και πυρίτιο, μεταβάλλοντας την πίεση του υδρογόνου. Στη συνέχεια έγινε μια ακόμη σειρά εναποθέσεων υπό τις ίδιες συνθήκες πάνω σε γυαλί, μόνο που αυτή τη φορά τα υμένια ήταν ανάμεσα σε 2 στρώματα χρυσού κυκλικής διαμέτρου 15mm και 5mm. Τα υμένια παρήχθησαν στο Εργαστήριο laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (LATA/EIE). Για την αποδόμηση του κατά περίπτωση στόχου, χρησιμοποιήθηκε ένα παλμικό Nd:YAG laser, μήκους κύματος ακτινοβολίας 355 nm, συχνότητας 10 Hz.

Τα υμένια που εναποτέθηκαν πάνω σε γυαλί χρησιμοποιήθηκαν για να γίνουν οπτικές μετρήσεις, από τις οποίες ήταν δυνατό να υπολογίσουμε το ενεργειακό διάκενο, καθώς και για την μέτρηση του πάχους των υμενίων. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν τα υμένια που εναποτέθηκαν πάνω στο υπόστρωμα πυριτίου προκειμένου να γίνει φασματοσκοπία υπερύθρου, έτσι ώστε να υπολογιστεί ο αριθμός των δεσμών πυριτίου-υδρογόνου. Μετέπειτα στα υμένια που εναποτέθηκαν

μεταξύ των 2 στρωμάτων χρυσού έγιναν ηλεκτρικές μετρήσεις με σκοπό τον υπολογισμό της αγωγιμότητάς τους. Τα 2 στρώματα χρυσού χρησιμοποιήθηκαν για να γίνεται καλύτερη επαφή με τα ηλεκτρόδια της διάταξής μας. Τέλος στα ίδια υμένια που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Η ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

1.1 Ιστορία

1.2 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

1.3 Ημιαγωγοί – Ιδιότητες ημιαγωγών

1.3.1 Δομή ενεργειακών ζωνών

1.3.2 Εξήγηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με βάση τη θεωρία ζωνών

1.3.3 Είδη ημιαγωγών

α) Ενδογενείς ημιαγωγοί

β) Εξωγενείς ημιαγωγοί

1.3.4 Η επαφή p-i-n

1.4 Αρχή λειτουργίας ηλιακής κυψέλης

2. ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ

2.1 Φωτοβολταϊκή διάταξη

2.2 Υλικά κατασκευής και τύποι ηλιακών στοιχείων

2.2.1 Γενικά

2.2.2 Κατηγοριοποίηση απορροφητών

2.2.2.1 Κρυσταλλικού Πυριτίου

- Μονοκρυσταλλικό Si

- Πολυκρυσταλλικό Si

- Ταινίες Si

2.2.2.2 Λεπτών Υμενίων

- Άμορφου Si

- Υβριδικά

- CdTe

- Χαλκοπυρίτες CIS/CIGS
- Φωτοβολταικά πλαίσια εύκαμπτης βάσης
- GaAs

2.3 Άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο

2.3.1 Ατομική δομή

2.3.2 Πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων

2.4 Περιγραφή μιας ηλιακής κυψέλης άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου

3. ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

3.1 Λεπτά Υμένια

3.2 Εναπόθεση λεπτών υμενίων

3.2.1 Χημική εναπόθεση ατμών

3.2.2 Φυσική εναπόθεση ατμών

3.2.2.1 Παλμική εναπόθεση με laser

3.2.2.2 Αρχές της μεθόδου PLD

3.2.2.3 Εναπόθεση λεπτών υμενίων με laser

3.2.2.4 Nd:YAG laser

3.2.2.5 Θάλαμος εναπόθεσης

3.2.2.6 Βάση τοποθέτησης στόχου

3.2.2.7 Συσκευή για θέρμανση και στήριξη του υποστρώματος

3.2.2.8 Μετρητές πίεσης

3.2.2.9 Αντλίες

- Περιστροφικές

- Διαχύσεως

3.2.3 Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της PLD

3.2.3.1 Προετοιμασία δείγματος

3.2.3.2 Διαδικασία εναπόθεσης

3.2.4 Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα της μεθόδου PLD

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

4.1 Φασματοφωτόμετρο (Spectrophotometer)

4.2 Υπολογισμός του ενεργειακού διάκενου (Eg)

με την μέθοδο του Tauc

4.3 Πειραματική διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων

4.3.1 Μέθοδος Van der Pauw

4.3.2 Φαινόμενο Hall

4.3.3 Μέτρηση αντίστασης με την μέθοδο των 2 σημείων (two probe measurement resistivity)

4.4 Προφιλόμετρο (profilometer)

4.5 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared spectroscopy, IR)

4.6 Περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction (XRD))

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Στάδια- Βήματα της Πειραματικής διαδικασίας

5.2 Εναπόθεση και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων Si:H

5.3 Μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR)

5.4 Οπτικές μετρήσεις

5.5 Ηλεκτρικές μετρήσεις

5.6 Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΣΚΟΠΟΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

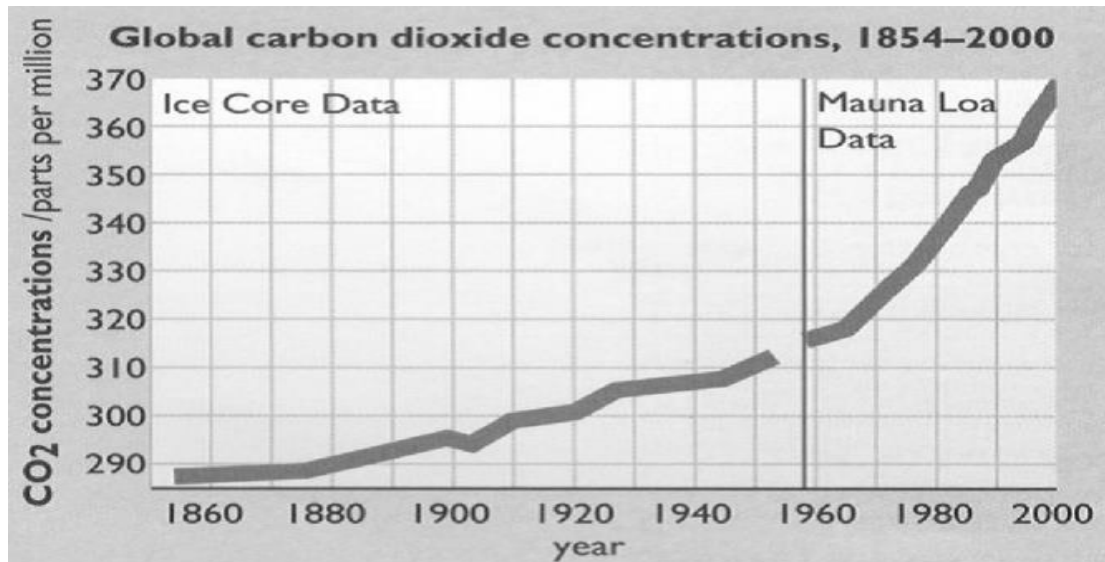
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα αρχαία χρόνια ο ήλιος λατρευόταν ως η πηγή ζωής του πλανήτη. Αργότερα με την εξέλιξη της τεχνολογίας και του επιστημονικού υποβάθρου μπορέσαμε να εκμεταλλευτούμε τον ήλιο ως πηγή ενέργειας. Η σημασία αυτής της ανακάλυψης έφτασε στο αποκορύφωμά της στην σύγχρονη εποχή, όπου η εξαγωγή ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας αποδείχτηκε επιβλαβής για την θερμοκρασία του περιβάλλοντος του πλανήτη. Στις σύγχρονες κοινωνίες χρησιμοποιούνται όλες οι διαθέσιμες πηγές ενέργειας, όπως νερό, βιοενέργεια ή ανεμική ενέργεια οι οποίες με τον έναν τρόπο ή τον άλλο παράγονται απ' την ηλιακή ενέργεια. Τεχνολογίες που μπορούν να εκμεταλλευτούν την ενέργεια του ήλιου, συνέχιζαν να βελτιώνονται στα πρώτα χρόνια της βιομηχανικής επανάστασης. Από τότε καθώς αναπτύχθηκαν οι κοινότητες, αυξήθηκαν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, προκαλώντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ένα γεγονός που αύξησε την θερμοκρασία κατά 0.6 °C. Μελλοντικές προβλέψεις επισημαίνουν πως η επιφανειακή θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί μεταξύ 1.4 °C και 5.8 °C, αν δεν υπάρξει κινητοποίηση από την ανθρωπότητα. Κάτι τέτοιο θα προκαλέσει ξηρασίες, πλημύρες, επιφανειακή αύξηση της θάλασσας, λιώσιμο των πάγων και σοβαρές διαταραχές στα γεωγραφικά και φυσικά οικοσυστήματα, γεγονότα που αυξάνουν την αναγκαιότητα της μείωσης των εκπομπών. Η μείωση αυτή μπορεί να επιτευχθεί αλλάζοντας πολλές παραδοσιακές ενεργειακές εφαρμογές σε τεχνολογία ανανεώσιμης ενέργειας.

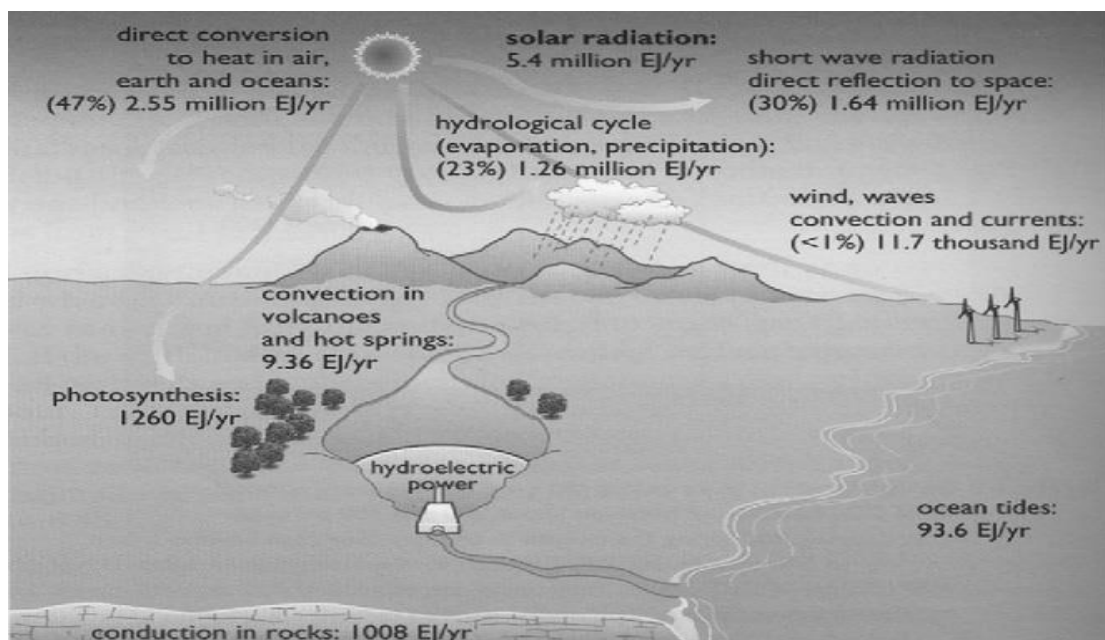
Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορούν να χαρακτηριστούν και ως *«ενέργεια που προέρχεται από τα συνεχή και επαναλαμβανόμενα ρεύματα για την ενέργεια και πάλι στο φυσικό περιβάλλον»* ή ως *«ενεργειακές ροές, οι οποίες αναπληρώνονται με τον ίδιο ρυθμό που χρησιμοποιούνται»*. Όλες οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας της γης παράγονται από την ηλιακή ακτινοβολία, η οποία μπορεί να μετατραπεί άμεσα ή έμμεσα σε ενέργεια με την χρήση διαφόρων τεχνολογιών. Αυτή η ακτινοβολία γίνεται αντιληπτή ως λευκό φως, δεδομένου ότι εκτείνεται σε ένα ευρύ μήκος κύματος, από τα βραχέα κύματα του υπέρυθρου μέχρι το υπεριώδες.

Η ακτινοβολία παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρισμού είτε στην παραγωγή υψηλής θερμοκρασίας, θερμότητα για να τροφοδοτήσουν έναν κινητήρα με μηχανική ενέργεια το οποίο με την σειρά του λειτουργεί μια ηλεκτρική γεννήτρια ή με απευθείας μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω του φωτοβολταϊκού (φ/β)

φαινομένου. Είναι γνωστό ότι τα φωτοβολταϊκά είναι η απλούστερη τεχνολογία για να σχεδιάσουν και να εγκαταστήσουν, όμως εξακολουθούν να είναι μια από τις πιο ακριβές τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών. Αλλά το πλεονέκτημά της θα έγκειται στο γεγονός ότι είναι πάντα φιλικά προς το περιβάλλον και μη ρυπογόνες πηγές ενέργειας χαμηλής συντήρησης [1].



Εικόνα 1: Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις CO₂.



Εικόνα 2: Οι διάφορες πηγές των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που εξαρτώνται κατά κύριο λόγο στην εισερχόμενη ηλιακή ενέργεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Η ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ

Η πρώτη γνωριμία του ανθρώπου με το φωτοβολταϊκό φαινόμενο έγινε το 1839 όταν ο Γάλλος φυσικός Edmond Becquerel (1820 - 1891) ανακάλυψε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο κατά την διάρκεια πειραμάτων του με μια ηλεκτρολυτική επαφή φτιαγμένη από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Το επόμενο σημαντικό βήμα έγινε το 1876 όταν οι Adams (1836 - 1915) και ο φοιτητής του Day παρατήρησαν ότι μια ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος παραγόταν από το σελήνιο (Se) όταν αυτό ήταν εκτεθειμένο στο φως. Η απόδοση στην περίπτωση αυτή ήταν μόνο 1%.

Το 1918 ο Πολωνός Czochralski (1885 - 1953) πρόσθεσε την μέθοδο παραγωγής ημιαγωγού μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Si) με την σχετική έρευνα του και η οποία μάλιστα χρησιμοποιείται βελτιστοποιημένη ακόμα και σήμερα. Μια σημαντική ανακάλυψη έγινε επίσης το 1949 όταν οι Mott και Schottky ανέπτυξαν την θεωρία της διόδου σταθερής κατάστασης. Στο μεταξύ η κβαντική θεωρία είχε ξεδιπλωθεί. Ο δρόμος πλέον για τις πρώτες πρακτικές εφαρμογές είχε ανοίξει. Το πρώτο ηλιακό κελί ήταν γεγονός στα εργαστήρια της Bell το 1954 από τους Chapin, Fuller και Pearson. Η απόδοση του ήταν 6% εκμετάλλευση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας.

Τέσσερα χρόνια μετά, το 1958 η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών συστημάτων προσαρτάται στον χώρο των διαστημικών εφαρμογών όταν τοποθετήθηκε ένα αυτόνομο φωτοβολταϊκό σύστημα στον δορυφόρο Vanguard I .



Εικόνα (1.1): Vanguard I

Το σύστημα αυτό λειτούργησε επιτυχώς για 8 ολόκληρα χρόνια και ήταν ένα από τα πρώτα φωτοβολταϊκά συστήματα.

Από το χρονικό αυτό σημείο και μετά, τα φωτοβολταϊκά συστήματα άρχισαν να ενσωματώνονται σταδιακά σε διάφορες εφαρμογές και η τεχνολογία να βελτιώνεται συνεχώς.

Το 1962 η μεγαλύτερη ΦΒ εγκατάσταση στον κόσμο γίνεται στην Ιαπωνία από την Sharp, σε έναν φάρο. Η εγκατεστημένη ισχύς του συστήματος είναι 242Wp.

Τα φωτοβολταϊκά ξεκίνησαν λοιπόν να κάνουν την εμφάνιση τους αλλά λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής η εφαρμογή τους ήταν δυνατή μόνο σε ειδικές περιπτώσεις αυτόνομων συστημάτων. Η έρευνα όμως προχωρούσε και η απόδοση των ΦΒ συνεχώς βελτιωνόταν. Κυριότερος πελάτης των φωτοβολταϊκών τις δεκαετίες που ακολούθησαν είναι η NASA.

Οι υψηλές τιμές στα φωτοβολταϊκα ήταν ο σημαντικότερος λόγος που δεν υπήρχε περισσότερο ενθουσιώδης αποδοχή από την αγορά. Ενδεικτικά η τιμή των φωτοβολταϊκών ξεκινάει από τα 500\$ ανά εγκατεστημένο Watt το 1956, ενώ μετά από 14 χρόνια, το 1970 αγγίζει τα 100\$/Watt. Το 1973 οι βελτιώσεις στις μεθόδους παραγωγής φέρνουν το κόστος των φωτοβολταϊκών στα 50\$/Watt.

Η πρώτη εγκατάσταση ΦΒ που φτάνει στα επίπεδα του 1MW (μεγαβατ) γίνεται στην Καλιφόρνια το 1980 από την ARCO Solar χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα και σύστημα παρακολούθησης της τροχιάς του ηλίου 2 αξόνων. Η εξέλιξη αρχίζει πλέον να γίνεται με ταχύτερους ρυθμούς. Το 1983 η παγκόσμια παραγωγή ΦΒ φτάνει τα 22MW και ο συνολικός τζίρος τα 250.000.000\$.

Το 1999 η εταιρία Spectrolab σε συνεργασία με το NREL αναπτύσσουν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 32,3%!!!. Το στοιχείο αυτό είναι συνδυασμός τριών υλικών (στρώσεων) και ειδικό για εφαρμογές σε συγκεντρωτικά συστήματα CPV. Την ίδια χρονιά το ρεκόρ στην απόδοση των Thin Films φτάνει στο 18.8%. Η παραγωγή όλων των τεχνολογιών των ΦΒ πάνελ φτάνει συνολικά τα 200 MegaWatt.

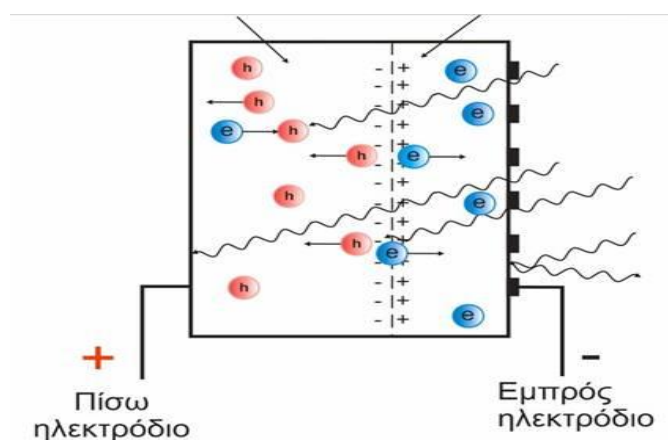
2004: Η πορεία πια είναι ασταμάτητη. Η μαζική είσοδος μεγάλων εταιρειών στον χώρο των ΦΒ φέρνει την μαζική παραγωγή και αυτή με την σειρά της την τιμή των διασυνδεδεμένων συστημάτων στα 6,5 ευρώ/Wp. Γερμανία και Ιαπωνία κυριαρχούν στην κατασκευή ΦΒ πάνελ και πλέον σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες αρχίζουν, με τον έναν (παραγωγή εξοπλισμού) ή τον άλλον τρόπο (κατασκευή ΦΒ

εγκαταστάσεων), να υιοθετούν τις τεχνολογίες των φωτοβολταϊκών και να τις παγιώνουν στην συνείδηση των επενδυτών αλλά και των καταναλωτών ενέργειας. Η συνολική παραγωγή το 2004 έφτασε τα 1.200 MegaWatt ΦΒ στοιχείων ενώ ο τζίρος της ίδιας χρονιάς άγγιξε τα 6.500.000.000\$.

Σήμερα με οικονομίες μεγάλης κλίμακας έχουν επιτευχθεί μεγάλες αποδόσεις στα κρυσταλλικά κυρίως υλικά και αρκετές χώρες με πρωτοπόρες την Γερμανία και την Ιαπωνία έχουν ήδη επενδύσει τεράστια κονδύλια με σκοπό την ευρύτερη εκμετάλλευση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Ήδη βέβαια οι χώρες αυτές έχουν αρχίσει και απολαμβάνουν τους καρπούς της εξελιγμένης τεχνογνωσίας τους [2].

1.2 ΤΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Είναι γνωστό ότι τα ηλιακά στοιχεία είναι δίοδοι ημιαγωγού με τη μορφή ενός δίσκου, (δηλαδή η ένωση p-n ή p-i-n εκτείνεται σε όλο το πλάτος του δίσκου), που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Δημιουργείται έτσι, όσο διαρκεί η ακτινοβολία, μία περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές), πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας. Οι φορείς αυτοί, καθώς κυκλοφορούν στο στερεό (και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντιθέτου πρόσημου), μπορεί να βρεθούν στην περιοχή της ένωσης p-n οπότε θα δεχθούν την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου. (Εικόνα 1.2)

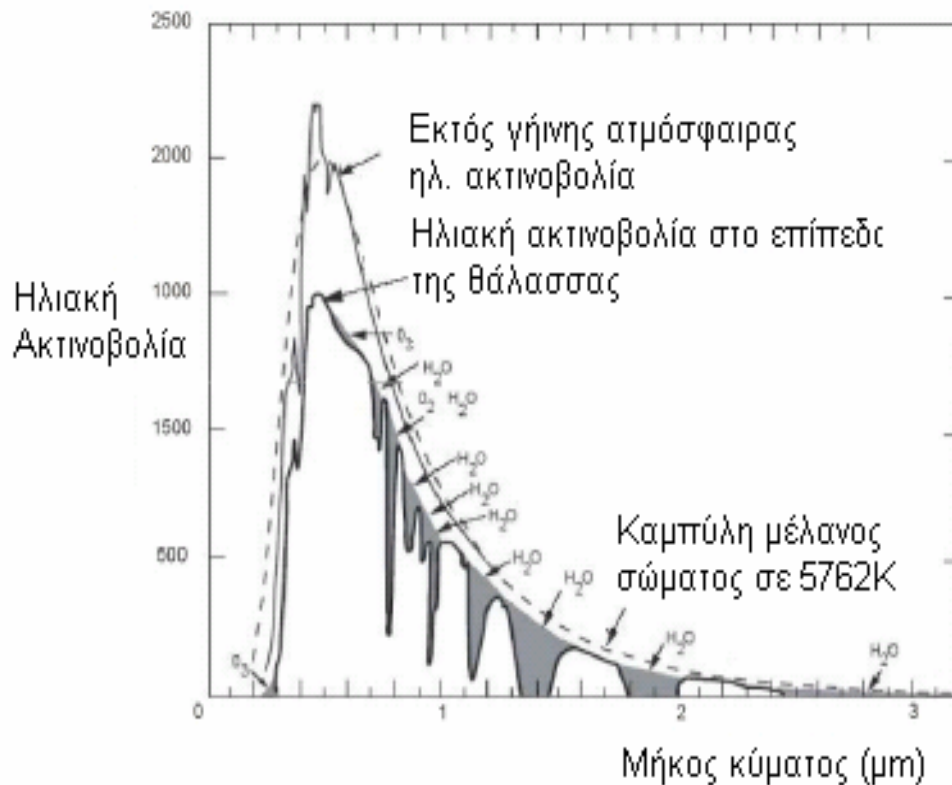


Εικόνα 1.2: Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Τα φωτόνια της ακτινοβολίας, που δέχεται το στοιχείο στην εμπρός του όψη, τύπου n στο παράδειγμα του σχήματος, παράγουν ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές). Ένα μέρος από τους φορείς αυτούς διαχωρίζεται με την επίδραση του ενσωματωμένου πεδίου της διόδου και εκτρέπεται προς τα εμπρός (τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, e^-) ή προς τα πίσω (οι οπές, h^+), δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου. Οι υπόλοιποι φορείς επανασυνδέονται και εξαφανίζονται. Επίσης ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου, ενώ ένα άλλος μέρος της διέρχεται από το στοιχείο χωρίς να απορροφηθεί, μέχρι να συναντήσει το πίσω ηλεκτρόδιο.

Έτσι, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p , με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Δηλαδή, η διάταξη αποτελεί μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου. Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου δίσκου, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Η αποδοτική λειτουργία των ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στηρίζεται στην πρακτική εκμετάλλευση του παραπάνω φαινομένου. Εκτός από τις προσμίξεις των τμημάτων p και n μιας ομοένωσης, δηλαδή υλικού από τον ίδιο βασικά ημιαγωγό, το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση ενός ηλιακού στοιχείου, αλλά και κάθε φωτοβολταϊκής διάταξης, μπορεί να προέρχεται επίσης και από διόδους άλλων. π.χ. από διόδους Σότκυ που σχηματίζονται όταν έρθουν σε επαφή ένας ημιαγωγός με ένα μέταλλο.

Στην εικόνα (1.3) φαίνεται το φάσμα της ηλιακή ακτινοβολίας, όπου φαίνεται η ποσότητα των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνεια της θάλασσας σε συνάρτηση με το μήκος κύματός τους [3].



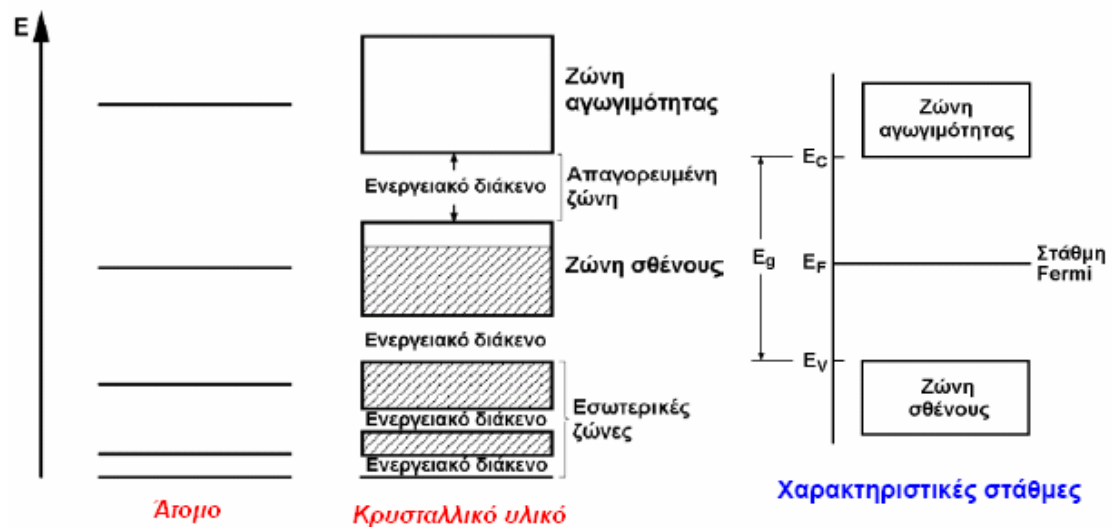
Εικόνα 1.3: Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας

1.3 Ημιαγωγοί – Ιδιότητες Ημιαγωγών

Ημιαγωγοί (semiconductors) είναι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν σε αγωγούς και μονωτές και η οποία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αντιπροσωπευτικά υλικά είναι στερεά ιοντικής και ομοιοπολικής κατασκευής καθώς και ορισμένα στερεά μοριακής κατασκευής.

Η κατανόηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών και της λειτουργίας των ηλιακών κυψελών απαιτεί την κατανόηση βασικών εννοιών της φυσικής στερεάς κατάστασης των ημιαγωγών και ειδικότερα ορισμένες βασικές έννοιες πάνω στη θεωρία των ζωνών.

1.3.1 Δομή ενεργειακών ζωνών



Εικόνα 1.4: Ενεργειακές ζώνες και ενεργειακές στάθμες κρυσταλλικού υλικού.

Σε ένα διάγραμμα τιμών ενέργειας, οι ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων του σώματος, καθώς διαφέρουν πολύ λίγο μεταξύ τους, σχηματίζουν μια ενεργειακή ζώνη, που ονομάζεται **ζώνη σθένους**. Αντίστοιχα οι ενεργειακές ζώνες των ελεύθερων ηλεκτρονίων, που είναι υπεύθυνα για την εκδήλωση ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σχηματίζουν, τη **ζώνη αγωγιμότητας** (ή ζώνη αγωγής). Η απόσταση ανάμεσα στις δύο ζώνες, δηλαδή η διαφορά μεταξύ της ενέργειας του λιγότερου ενεργού από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, και του περισσότερο ενεργού από τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια, στην κορυφή της ζώνης σθένους, ονομάζεται **ενεργειακό διάκενο** ή ενεργειακό χάσμα.

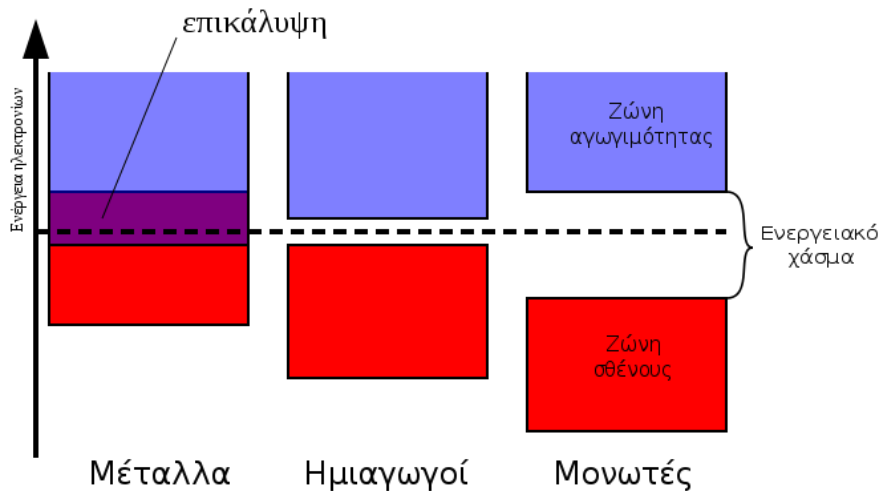
Συνήθως συμβολίζουμε την ενέργεια της κορυφής της ζώνης σθένους με E_V (από το αρχικό της λέξης valence που σημαίνει σθένος), την ενέργεια του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας με E_C (από την λέξη conduction, που σημαίνει αγωγιμότητα), και το ενεργειακό διάκενο με E_g (από την λέξη gap, που σημαίνει διάκενο ή χάσμα). Οι τιμές της ενέργειας των ηλεκτρονίων σε κάθε σώμα είναι περιορισμένες μέσα στις ενεργειακές ζώνες. Δηλαδή, σε ένα απολύτως καθαρό σώμα, χωρίς καθόλου προσμίξεις και με τέλειο κρυσταλλικό πλέγμα, δεν υπάρχουν ηλεκτρονικές στάθμες στο διάκενο ανάμεσα στις δυο ζώνες που αναφέραμε και έτσι η περιοχή μεταξύ E_V και E_C αποτελεί μια **απαγορευμένη ενεργειακή ζώνη** για τα ηλεκτρόνια. Τέλος το ενεργειακό διάκενο δίνεται από τον τύπο $E_g = (E_C - E_V)/2$, ενώ

υπάρχει και η ενέργεια Fermi E_F που αντιστοιχεί στην μέση τιμή περίπου των E_V , E_C [4].

1.3.2 Εξήγηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με βάση τη θεωρία ζωνών

Με βάση το ενεργειακό χάσμα στα διάφορα στοιχεία, μπορούμε να τα διαχωρίσουμε σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Στους αγωγούς (μέταλλα), δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα κι έτσι η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας είναι ενωμένες. Κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, κάποια ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους αποκτούν την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να μεταπηδήσουν εύκολα στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου και μπορούν να κινηθούν υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, οπότε δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα. Στους μονωτές αντίθετα, το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο, της τάξης των μερικών ηλεκτρονιοβόλτ (eV). Η ενέργεια που μπορεί να προσφερθεί από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο δεν μπορεί να υπερκαλύψει το ενεργειακό χάσμα, κι έτσι τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας, οπότε στα υλικά αυτά δεν επιτρέπεται η ροή ηλεκτρικού ρεύματος.

Τέλος, στους ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα είναι σχετικά μικρό, περίπου ένα ηλεκτρονιοβόλτ (eV). Στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός, οι ημιαγωγοί φέρονται ως μονωτές, αλλά η αγωγιμότητά τους αυξάνει σημαντικά με την άνοδο της θερμοκρασίας. Όσο αυξάνει η θερμοκρασία, τα ηλεκτρόνια σθένους αποκτούν μεγαλύτερη ενέργεια και έτσι είναι δυνατόν μερικά από αυτά να μπορέσουν να υπερπηδήσουν το ενεργειακό χάσμα και να βρεθούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο πολλά ηλεκτρόνια είναι σε θέση να κάνουν το άλμα αυτό, οπότε η αγωγιμότητα των ημιαγωγών αυξάνεται [5].



Εικόνα 1.5: ενεργειακές ζώνες μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών

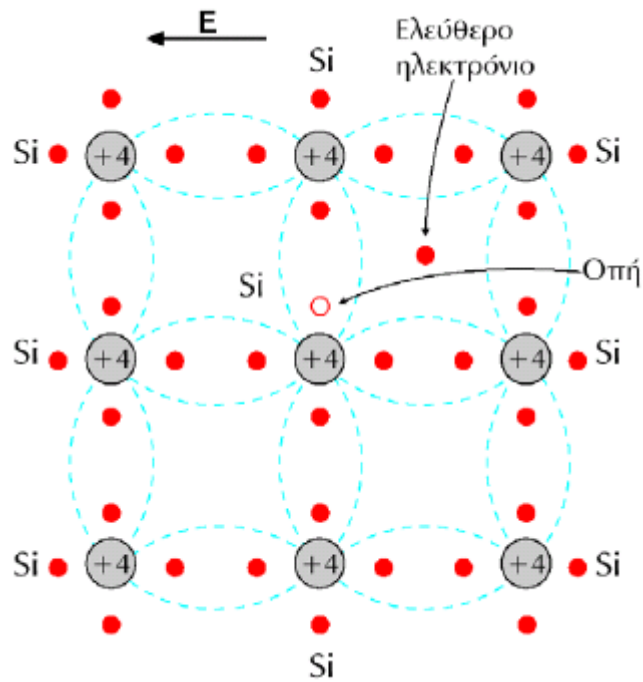
1.3.3 Είδη Ημιαγωγών

(α) Ενδογενείς (intrinsic) ημιαγωγοί:

Είναι ημιαγωγοί που αποτελούνται από κρυστάλλους ενός μόνο στοιχείου, κυρίως πυριτίου ή γερμανίου. Για παράδειγμα θα πάρουμε το γερμάνιο. Το γερμάνιο είναι τετρασθενές, έχει δηλαδή τέσσερα ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους του. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του γερμανίου, κάθε άτομο συνδέεται με τέσσερα γειτονικά άτομα με ισάριθμους ομοιοπολικούς δεσμούς, που ο καθένας από αυτούς σχηματίζεται από ένα ηλεκτρόνιο που προσφέρει το άτομο και ένα ηλεκτρόνιο που προσφέρει το καθένα από τα γειτονικά του άτομα. Έτσι κάθε άτομο γερμανίου περιβάλλεται από τέσσερα (κοινά) ζεύγη ηλεκτρονίων. Αν υποθέσουμε ότι τα άτομα του ημιαγωγού βρίσκονται σε πλήρη ακινησία, πράγμα που συμβαίνει μόνο στο απόλυτο μηδέν, όλα τα εξωτερικά ηλεκτρόνια λαμβάνουν μέρος στη δομή του πλέγματος και συνεπώς μέσα στο πλέγμα δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια και η ζώνη σθένους είναι πλήρης. Έτσι ο ημιαγωγός στη θερμοκρασία αυτή έχει τις ιδιότητες ενός τέλει μονωτικού. Σε μια θερμοκρασία όμως πάνω από το απόλυτο μηδέν, τα άτομα πραγματοποιούν κινήσεις (θερμικές δονήσεις) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, είναι δυνατό η θερμική δόνηση ορισμένων ατόμων να γίνει τόσο έντονη, ώστε ένας ομοιοπολικός δεσμός να σπάσει και έτσι ένα ηλεκτρόνιο να αποκτήσει ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα και να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας. Καθίσταται δηλαδή

ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας. Πάντως, τα ηλεκτρόνια που παράγονται με τη θερμική δόνηση είναι λίγα και η αγωγιμότητα του ημιαγωγού, που οφείλεται σ' αυτά, μικρή. Μπορούμε να αυξήσουμε την αγωγιμότητα του ημιαγωγού, φωτίζοντάς τον με κάποιο είδος ακτινοβολίας (π.χ. με ορατό φως). Στην περίπτωση αυτή, ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο, απορροφώντας ένα φωτόνιο της ακτινοβολίας, αποκτά πρόσθετη ενέργεια ικανή να το ελευθερώσει από το χημικό του δεσμό (εσωτερικό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο). Και στις δύο περιπτώσεις, η μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργεί μία κενή θέση στη ζώνη σθένους. Ένα τέτοιο κενό, δηλαδή μια θέση από την οποία λείπει ένα ηλεκτρόνιο σθένους, ονομάζεται οπή. Δηλαδή, στην ουσία η οπή είναι μία περιοχή θετικού φορτίου που προέρχεται από την απώλεια ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο και κατά συνέπεια από την περίσσεια θετικού φορτίου στο άτομο αυτό. Σε ένα καθαρό κρύσταλλο, η συγκέντρωση (n) των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας (δηλαδή ο αριθμός ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου) είναι ίσος με τη συγκέντρωση των οπών (p), δηλαδή $n=p=n_i$. Οπότε, συνολικά ο κρύσταλλος παρουσιάζεται ηλεκτρικά ουδέτερος.

Καθώς ένα ηλεκτρόνιο που έχει αποσπαστεί κινείται πλέον ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο του ημιαγωγού, η οπή που αφήνει πίσω του είναι δυνατόν να συμπληρωθεί από ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού ατόμου, οπότε η οπή εμφανίζεται στη θέση του ηλεκτρονίου του ατόμου αυτού. Δηλαδή η οπή κινείται αντίθετα από το ηλεκτρόνιο που τη συμπληρώνει. Έτσι, οι οπές κινούνται ελεύθερα μέσα στη ζώνη σθένους, ενώ τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας κινούνται μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας. Επειδή για να καλυφτεί η οπή πρέπει πρώτα το ηλεκτρόνιο που θα τη συμπληρώσει να αποσπαστεί από ένα γειτονικό άτομο, η ευκινησία των οπών είναι μικρότερη από εκείνη των ηλεκτρονίων. Όταν εφαρμόσουμε στον ημιαγωγό μία συνεχή τάση, τότε έχουμε μια μετακίνηση ηλεκτρονίων προς το θετικό πόλο της πηγής και συγχρόνως μια αντίθετη μετακίνηση των θετικών οπών προς τον αρνητικό πόλο. Τέτοιες αντίθετες μετακινήσεις φορέων με αντίθετο πρόσημο δίνουν ρεύματα, τα οποία προστίθενται. Έτσι συνολικά οι δύο αντίθετες μετατοπίσεις, αντιπροσωπεύουν το ρεύμα που διαρρέει τον ημιαγωγό, με την επίδραση της εφαρμοζόμενης τάσης. Φορείς της αγωγιμότητας στους ενδογενείς ημιαγωγούς δηλαδή, είναι τα ηλεκτρόνια, αλλά και οι οπές [5].



Εικόνα 1.6: σχηματική παράσταση του πυριτίου

(β) Εξωγενείς ημιαγωγοί:

Είναι ημιαγωγοί των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη ξένων ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα τους, που μπορεί να προέρχονται από ατέλειες του ίδιου του κρυσταλλικού πλέγματος ή από την ύπαρξη προσμίξεων, δηλαδή μικρών ποσοτήτων άλλων στοιχείων που προστίθεται στον κρύσταλλο του ημιαγωγού. Οι προσμίξεις είναι συνήθως δύο ειδών. Το ένα είδος αποτελείται από χημικά στοιχεία που τα άτομά τους έχουν πέντε ηλεκτρόνια σθένους (πεντασθενή στοιχεία), όπως το αρσενικό (As), ο φωσφόρος (P) και το αντιμόνιο (Sb). Το άλλο είδος πρόσμιξης αποτελείται από στοιχεία με τρία εξωτερικά ηλεκτρόνια (τρισθενή στοιχεία), όπως το γάλλιο (Ga), το αλουμίνιο (Al), και το βόριο (B). Τα άτομα της πρώτης κατηγορίας ονομάζονται δότες, γιατί, όπως θα φανεί παρακάτω, δίνουν στον ημιαγωγό το ένα από τα πέντε εξωτερικά τους ηλεκτρόνια. Επειδή στην περίπτωση αυτή ο ημιαγωγός εμφανίζει περίσσεια ηλεκτρονίων, λέγεται ημιαγωγός τύπου n. Αντίθετα, τα άτομα της δεύτερης κατηγορίας, επειδή δέχονται ένα ηλεκτρόνιο από το πλέγμα του ημιαγωγού, ονομάζονται αποδέκτες. Τότε, ο ημιαγωγός είναι τύπου p, γιατί έχει περίσσεια οπών. Τόσο οι δότες όσο και οι αποδέκτες έχουν πλέγμα με διαστάσεις παραπλήσιες με το πλέγμα του ενδογενούς ημιαγωγού.

Έστω ότι στο κρυσταλλικό πλέγμα του γερμανίου, ένα από τα άτομά του έχει αντικατασταθεί από ένα άτομο πεντασθενούς φωσφόρου (δότης). Τα τέσσερα από τα πέντε εξωτερικά ηλεκτρόνια του δότη σχηματίζουν δεσμούς (ζεύγη ηλεκτρονίων) με τα άτομα του γερμανίου, ενώ το πέμπτο ηλεκτρόνιο του δότη συνδέεται πολύ χαλαρά με τον πυρήνα και με την προσφορά ελάχιστης ενέργειας, απομακρύνεται από αυτόν και γίνεται ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, κυκλοφορώντας ελεύθερα μέσα στη μάζα του κρυστάλλου. Με την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου αυτού από τον πυρήνα του δότη, αυτός μετατρέπεται σε θετικό ιόν, το οποίο όμως, σε αντίθεση με το ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, είναι δέσμιο και δεν μπορεί να κινηθεί ελεύθερα. Ο κρύσταλλος του ημιαγωγού θα είναι στο σύνολό του ηλεκτρικά ουδέτερος, γιατί για κάθε ελεύθερο ηλεκτρόνιο, υπάρχει ένα θετικό ιόν του δότη.

Στον κρύσταλλο λοιπόν του γερμανίου, μετά τη νόθευσή του, έχουμε τους εξής φορείς: α) ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές που προήλθαν από την καταστροφή ορισμένων χημικών δεσμών του γερμανίου λόγω της θερμικής δόνησης (ή ακτινοβολίας), προτού το νοθεύσουμε και β) ελεύθερα ηλεκτρόνια που προήλθαν από τα άτομα του δότη. Τα θετικά ιόντα του δότη δεν αποτελούν οπές, επειδή δε μετακινούνται. Επομένως στον κρύσταλλο του γερμανίου, μετά την πρόσμιξη του αρσενικού, πλεονάζουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και έτσι η αγωγιμότητά του αυξάνει σημαντικά. Επειδή η ενέργεια που απαιτείται για τον ιονισμό των ατόμων του δότη είναι πολύ μικρή, όλα τα άτομά του είναι ιονισμένα σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Επειδή στους ημιαγωγούς τύπου-n, τα ηλεκτρόνια είναι πολύ περισσότερα στον αριθμό από τις οπές, λέγονται φορείς πλειονότητας, ενώ οι οπές φορείς μειονότητας.

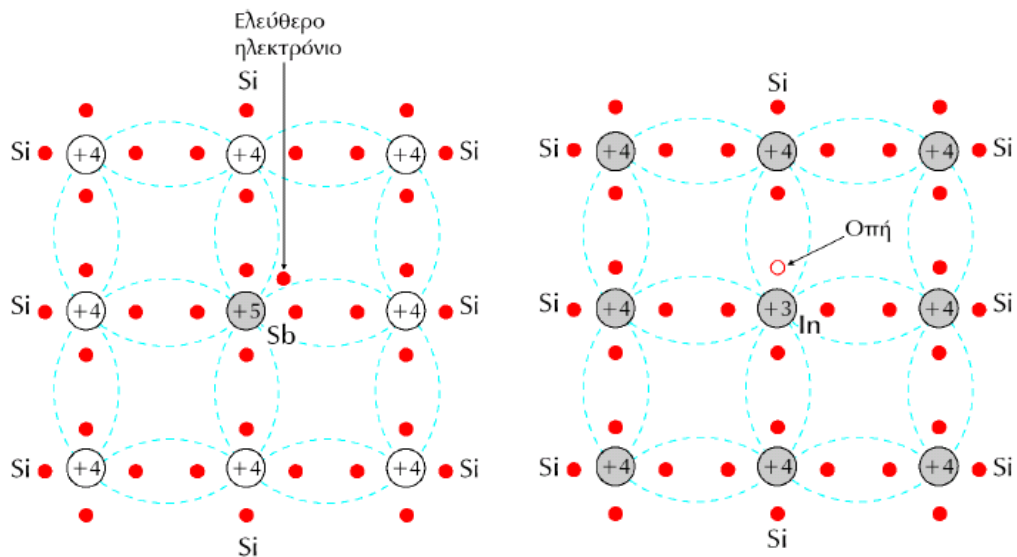
Αντίθετα, αν στο γερμάνιο προσθέσουμε ένα τρισθενές στοιχείο, π.χ. το γάλλιο, τα τρία ηλεκτρόνια σθένους του γαλλίου σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τρία γειτονικά άτομα γερμανίου, ενώ η έλλειψη ηλεκτρονίου στον τέταρτο δεσμό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία οπής σε εκείνο το σημείο. Το άτομο του γαλλίου μπορεί να δεσμεύσει ένα ηλεκτρόνιο από γειτονικό άτομο γερμανίου και έτσι η οπή να μετατοπιστεί. Δημιουργείται έτσι μία οπή που μπορεί να μετακινείται ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο του ημιαγωγού.

Το αρνητικό ιόν, που δημιουργείται με την αφαίρεση του ηλεκτρονίου από ένα άτομο γερμανίου, δεν αποτελεί φορέα αγωγιμότητας, γιατί είναι δέσμιο και δεν μπορεί να μετακινηθεί. Επειδή το γάλλιο δέχεται ηλεκτρόνια, λέγεται αποδέκτης. Επειδή η ενέργεια που απαιτείται ώστε ένα ηλεκτρόνιο να καταλάβει τη θέση της

οπής στο άτομο του αποδέκτη, σε κανονικές θερμοκρασίες όλες οι οπές είναι ενεργοποιημένες. Επιπλέον, τα περισσότερα από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στον καθαρό κρύσταλλο εξουδετερώνονται από οπές, επομένως παρουσιάζεται πλεόνασμα οπών. Στους ημιαγωγούς τύπου-p λοιπόν, φορείς πλειονότητας είναι οι οπές και φορείς μειονότητας τα ηλεκτρόνια.

Αποδεικνύεται ότι σε ένα εξωγενή ημιαγωγό, το γινόμενο των συγκεντρώσεων ηλεκτρονίων και οπών σε κατάσταση ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και είναι ανεξάρτητο από τη συγκέντρωση των προσμίξεων, δηλαδή $n_p = n_i^2 (T)$, όπου n_i είναι η συγκέντρωση φορέων στον ενδογενή κρύσταλλο, στην ίδια θερμοκρασία. Με τη σχέση αυτή μπορούμε να προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του ενός είδους φορέων, αν γνωρίζουμε τη συγκέντρωση φορέων του άλλου είδους.

Αν σε ένα καθαρό κρύσταλλο προστεθούν ίσες ποσότητες προσμίξεων δότη και αποδέκτη, τα ηλεκτρόνια που παρέχει ο δότης και οι οπές που παρέχει ο αποδέκτης, αλληλοεξουδετερώνονται και έτσι οι μόνοι φορείς αγωγιμότητας σε κατάσταση ισορροπίας, είναι οι φορείς που δημιουργούνται λόγω των θερμικών ταλαντώσεων των ατόμων του καθαρού κρυστάλλου, δηλαδή ο κρύσταλλος θα συμπεριφέρεται ως ενδογενής [5].



Εικόνα 1.7: αριστερά ημιαγωγός τύπου n, δεξιά τύπου p.

1.3.4 Δίοδος p-i-n

Η δίοδος pin ανακαλύφθηκε το 1952 από τον Hall και συγκέντρωσε το ενδιαφέρον στην ιδιότητά της να εμφανίζει μεγάλη ανάστροφη τάση κατάρρευσης. Το 1958 ερευνήθηκε η συμπεριφορά της στις υψηλές συχνότητες από τον Uhlir.

Η δίοδος p-i-n αποτελείται από τρία στρώματα ημιαγωγού, ένα τύπου p και ένα τύπου n στα άκρα με ένα στρώμα ενδογενούς ημιαγωγού.

Σε ανάστροφη τάση, το ενδιάμεσο στρώμα ενδογενούς ημιαγωγού εμφανίζεται απογυμνωμένο από φορείς και με μηδαμινό φορτίο και συνεπώς η τάση κατάρρευσης της διόδου θα είναι πολύ αυξημένη, σύμφωνα και με τον τύπο που ισχύει:

$$V_B = E_B \cdot X_i$$

όπου E_B : ένταση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στην περιοχή απογύμνωσης όταν συμβαίνει η κατάρρευση, και X_i : το μήκος της περιοχής του ενδογενούς ημιαγωγού. Για το πυρίτιο η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι της τάξης του $2 \cdot 10^5$ V/cm, αυξανόμενου όμως του X_i η τάση κατάρρευσης μπορεί να πάρει πολύ μεγάλες τιμές.

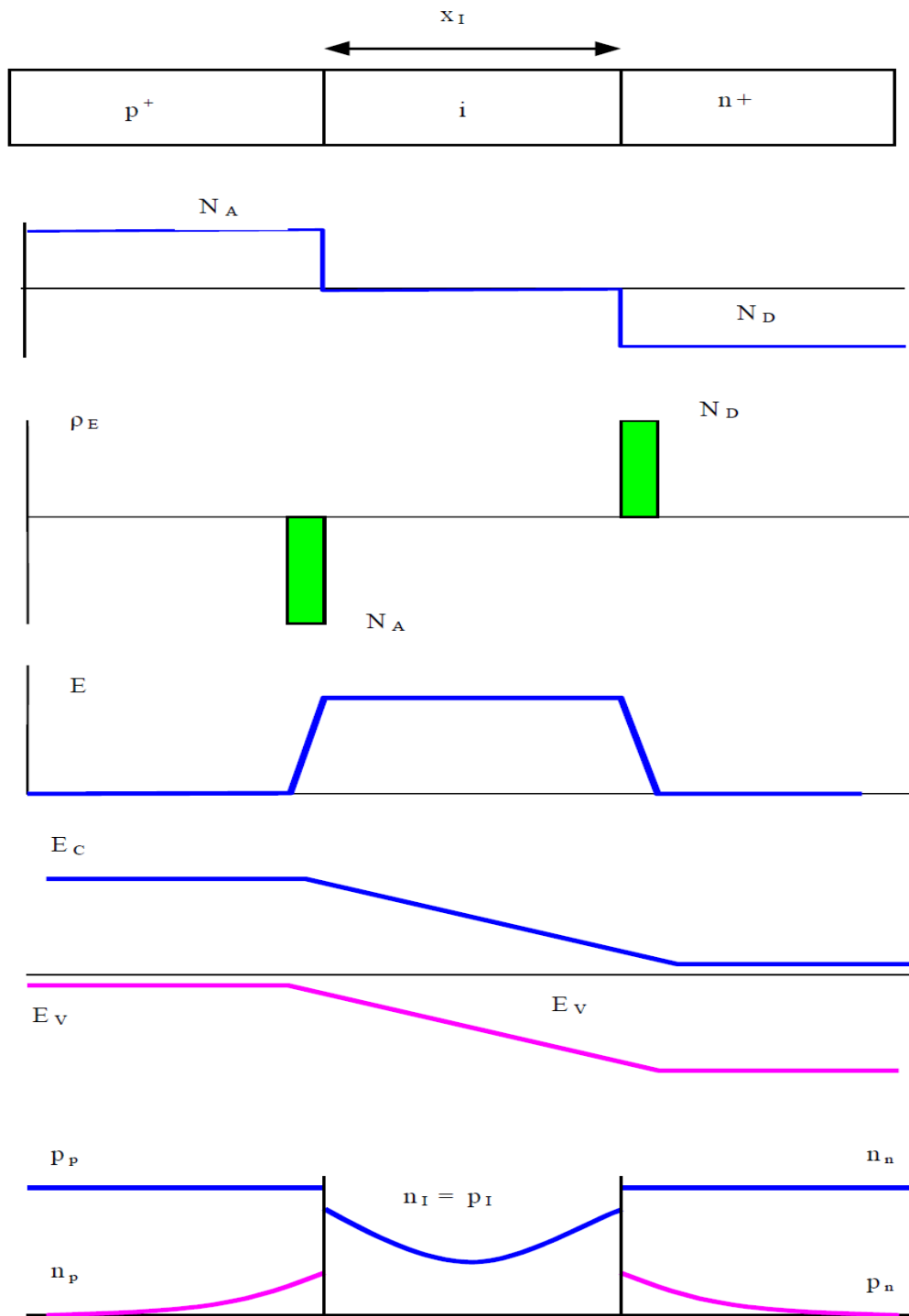
Εδώ η αντιστοιχία με επίπεδο πυκνωτή είναι εμφανής, με τις δυο επαφές p^+ -i και $i-n^+$ να έχουν το ρόλο των επίπεδων πλακών, ενώ η περιοχή i αποτελεί το διηλεκτρικό υλικό. Φαίνεται καθαρά εδώ ότι αφ' ενός η χωρητικότητα επαφής θα είναι σταθερή επειδή και το X_i είναι σταθερό και εφ' ετέρου ότι όσο μεγαλύτερο είναι το X_i τόσο μικρότερη η χωρητικότητα.

Σε ορθή πόλωση, μέσα στην περιοχή i θα διαχέονται φορείς και από τις δυο πλευρές, n^+ και p^+ αντίστοιχα. Η συγκέντρωση οπών θα είναι στην περιοχή αυτή ίση με τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

$$n_i = p_i$$

Εκεί οι φορείς επανασυνδέονται δημιουργώντας έτσι ένα συνολικό ρεύμα επανασύνδεσης μέσα από τη δίοδο. Στη δίοδο αυτή η δυναμική αντίστασή της στις υψηλές συχνότητες εξαρτάται από το ρεύμα πόλωσης. Οι αποθηκευμένοι φορείς μέσα στην περιοχή i λειτουργούν και ως ανασχετικός παράγοντας για ταχεία

αποκατάσταση της ανάστροφης πόλωσης όταν στη δίοδο εφαρμοστεί ανάστροφη τάση [6].



Εικόνα 1.8 Δίοδος *p-i-n*. α) Δομή, β) Προσμίξεις, γ) Κατανομή πυκνότητας φορτίου, δ) Ηλεκτρικό πεδίο, ε) Ενεργειακό διάγραμμα, ζ) Συγκέντρωση φορέων.

1.4 Αρχή λειτουργίας ηλιακής κυψέλης:

Η λειτουργία των ηλιακών κυψελών βασίζεται στην χρήση του φωτοβολταϊκού φαινομένου, που είναι η άμεση μετατροπή του προσπίπτοντος φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια από p-n (ή p-i-n) δίοδο ημιαγωγού. Ουσιαστικά τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από το διάκενο ζώνης του ημιαγωγού απορροφούνται και δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων οπών. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών που δημιουργούνται στην περιοχή απογύμνωσης της p-n δίοδου μεταφέρονται σε αντίθετη κατεύθυνση από το παρών ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή απογύμνωσης μέσω ενός εξωτερικού φορτίου που επιτρέπει στην επιθυμητή συσκευή να τροφοδοτείται. Η απόδοση της μετατροπής του φωτός σε ηλιακή ενέργεια, η , για μια ηλιακή κυψέλη δίνεται από τη σχέση $\eta = I_{sc}V_{oc}FF/P$ όπου I_{sc} η βραχυκυκλωμένη ένταση, V_{oc} η ανοιχτοκυκλωμένη τάση, FF ο συντελεστής πλήρωσης που προσδιορίζεται από το κλάσμα της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος προς την θεωρητική μέγιστη ισχύ, ή από την περιοχή της I-V καμπύλης διαιρεμένη από το γινόμενο $I_{sc}V_{oc}$, και P η ισχύς του προσπίπτον φωτός. Το ρεύμα βραχυκυκλώσεως που δημιουργείται από μια ιδανική ηλιακή κυψέλη είναι ίση με $I_{sc} = egS(w + L_n + L_p)$, όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου, g ο ρυθμός παραγωγής του μεταφορέα, S είναι η επιφάνεια απορρόφησης της ηλιακής κυψέλης, w είναι το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης και L_n, L_p είναι οι συντελεστές διάχυσης των φορέων μειονότητας στις p και n περιοχές μιας p-n δίοδου αντίστοιχα. Για μια δεδομένη τιμή g , η αξία του I_{sc} αυξάνεται μειώνοντας το διάκενο του απορροφούντος φωτός του ημιαγωγού, κυρίως επειδή ένα μεγαλύτερο τμήμα του ηλιακού φάσματος απορροφάται. Επίσης η αξία του I_{sc} είναι ανάλογη με τον όγκο της παραγωγής του $S(w + L_n + L_p)$. Ο όγκος παραγωγής αυξάνει με μείωση του φαινομένου του ντόπινγκ σε κάθε πλευρά της συσκευής επειδή τα w, L_n και L_p αυξάνονται. Ωστόσο η μείωση της συγκέντρωσης του ντόπινγκ κάτω από κάποιο επίπεδο μπορεί να προκαλέσει μια δραματική υποβάθμιση της αποδοτικότητας της συσκευής λόγω της σημαντικής αύξησης στην αντίσταση σειράς. Επομένως, πρέπει να βρεθεί μια καλύτερη ισορροπία.

Από την άλλη πλευρά, η τάση του ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} μιας ιδανικής ηλιακής κυψέλης αυξάνεται με την αύξηση του ενεργειακού διάκενου του ημιαγωγού που χρησιμοποιείται ως απορροφητής του φωτός, αφού $V_{oc} = (kT/e) \ln(I_{sc}/I_0)$, όπου $I_0 \sim \exp(-E_g/kT)$ είναι το ανάστροφο ρεύμα κόρου. Ο συντελεστής πλήρωσης μειώνεται ραγδαία με την αύξηση της αντίστασης σειράς της ηλιακής κυψέλης. Οι

μαζικές αντιστάσεις των n και p τύπου πλευρών της συσκευής και οι αντιστάσεις των επαφών των ντοπαρισμένων περιοχών συμβάλουν στην αντίσταση σειράς. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ντόπινγκ των n και p περιοχών μειώνει την αντίσταση των ημιαγωγών και μειώνει επίσης συγκεκριμένες αντιστάσεις επαφής, της επαφής μετάλλου του ημιαγωγού. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω η αύξηση του επιπέδου του ντόπινγκ μειώνει τον όγκο παραγωγής, μειώνοντας έτσι την I_{SC} . Ως εκ τούτου, μια ανταλλαγή πρέπει να γίνει μεταξύ της αυξανόμενης FF και της μειωμένης I_{SC} . Με παρόμοιο τρόπο, η I_{SC} αυξάνει με την μείωση του χάσματος του ημιαγωγού ενώ μειώνεται η V_{OC} . Επειδή η απόδοση μετατροπής ισχύος εξαρτάται από το προϊόν ($I_{SC} V_{OC}$), υπάρχει ένα βέλτιστο ενεργειακό διάκενο για τη μέγιστη αποδοτικότητα.

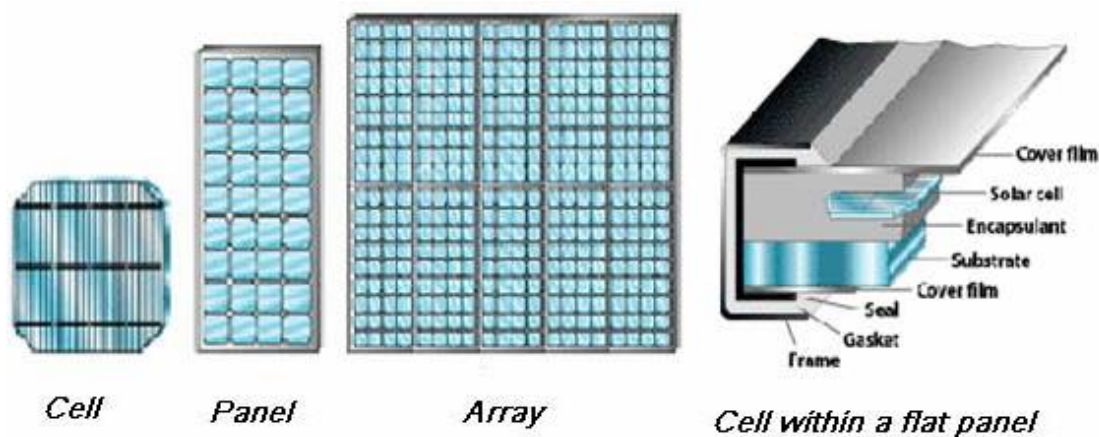
Η απόδοση μετατροπής ισχύος μιας μονής ηλιακής κυψελίδας διέπεται από το θερμοδυναμικό όριο Shockley-Queisser του $\sim 31\%$ για μη συμπυκνωμένο ηλιακό φως. Αυτό σημαίνει ότι μια ιδανική ηλιακή κυψέλη μετατρέπει περίπου το 30% της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια, παρόλο που οι πραγματικές κυψέλες υποφέρουν από παρασιτικές απώλειες [7].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Φωτοβολταϊκή διάταξη:

Τα Φ/Β πλαίσια έχουν ως βασικό μέρος το ηλιακό στοιχείο (solar cell) που είναι ένας κατάλληλα επεξεργασμένος ημιαγωγός μικρού πάχους σε επίπεδη επιφάνεια. Η πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας δημιουργεί ηλεκτρική τάση και με την κατάλληλη σύνδεση σε φορτίο παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα.

Τα Φ/Β στοιχεία ομαδοποιούνται κατάλληλα και συγκροτούν τα φωτοβολταϊκά πλαίσια ή γεννήτριες (module), τυπικής ισχύος από 20W έως 300W. Οι Φ/Β γεννήτριες συνδέονται ηλεκτρολογικά μεταξύ τους και δημιουργούνται οι φωτοβολταϊκές συστοιχίες (arrays) [5].



Εικόνα 2.1 Η δημιουργία μιας φωτοβολταϊκής συστοιχίας από την απλή κυψέλη.

2.2 Υλικά κατασκευής και τύποι ηλιακών στοιχείων:

2.2.1 Γενικά:

Το πιο εύχρηστο υλικό για τα φωτοβολταϊκά είναι το πυρίτιο. Η μεγάλη έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί για τις χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του πυριτίου από την δεκαετία του 60, είχαν συμβάλει στην δημιουργία του εξοπλισμού προκειμένου να έχουμε την καθαρότητα και την κρυσταλλική δομή του υλικού.

Το πυρίτιο λόγω της αφθονίας του στη γη και κατ' επέκταση της μεγάλης έρευνας που είχε γίνει τα χαρακτηριστικά του το έκαναν το πιο εύκολο υλικό για την κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων. Είναι εύθραυστο υλικό, που σημαίνει ότι μερικά ηλεκτρόνια για να συνεισφέρουν στην ροή του ρεύματος πρέπει να διανύσουν

μεγάλες αποστάσεις, γι' αυτό απαραίτητη προϋπόθεση είναι η δημιουργία στοιχείων σχετικά μεγάλου μήκους. Επειδή στόχος μας είναι η ηλιακή ενέργεια να μετατραπεί σε ηλεκτρική, θέλουμε το υλικό μας να έχει υψηλή καθαρότητα και δομική τελειότητα. Διαφορετικά θα έχουμε παραγωγή θερμότητας που είναι ανεπιθύμητη. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το Si έχει χαμηλές αποδόσεις στο φάσμα απορρόφησης του φωτός.

Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων (thin film) είναι πολλά υποσχόμενη όσον αφορά τη μείωση του κόστους των φωτοβολταϊκών, πράγμα το οποίο επιτυγχάνεται με την μείωση των υλικών και της κατασκευής, χωρίς να θέτει σε κίνδυνο την διάρκεια ζωής των ηλιακών κυψελών ή το περιβάλλον.

Σε αντίθεση με τις συνηθισμένες μορφές ηλιακών κυψελών, όπου τα κομμάτια των ημιαγωγών τοποθετούνται ανάμεσα σε γυάλινες επιφάνειες για την δημιουργία ενοτήτων, τα panel λεπτών υμενίων δημιουργούνται από την εναπόθεση λεπτών στρώσεων ορισμένων υλικών, πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού ή ανοξειδωτού χάλυβα. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι το πάχος των στρωμάτων που εναποτίθενται είναι πάχους μόλις λίγα μικρόμετρα (μικρότερα από 10 μm) σε σχέση με τα κρυσταλλικά πλακίδια τα οποία τείνουν να έχουν πάχος αρκετά εκατοντάδες μικρόμετρα, εκτός από αυτό κάποια φιλμ μπορούν να εναποτεθούν πάνω σε φύλλα ανοξειδωτού χάλυβα, που επιτρέπουν τη δημιουργία των εύκαμπτων φωτοβολταϊκών. Το πλεονέκτημα που προκύπτει είναι η μείωση του κόστους παραγωγής λόγω της υψηλής απόδοσης της διαδικασίας εναπόθεσης όπως και το χαμηλότερο κόστος των υλικών. Τεχνικά το γεγονός πως τα στρώματα είναι αρκετά λεπτότερα, έχουν ως αποτέλεσμα την μικρότερη απορρόφηση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, ως εκ τούτου, η βελτίωση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων είναι χαμηλότερη από τα φωτοβολταϊκά μεγάλο πάχους, αν και η ικανότητα εναπόθεσης πολλών υλικών και κραμάτων έχουν επιτρέψει τεράστια βελτίωση στην απόδοση [1], [5].

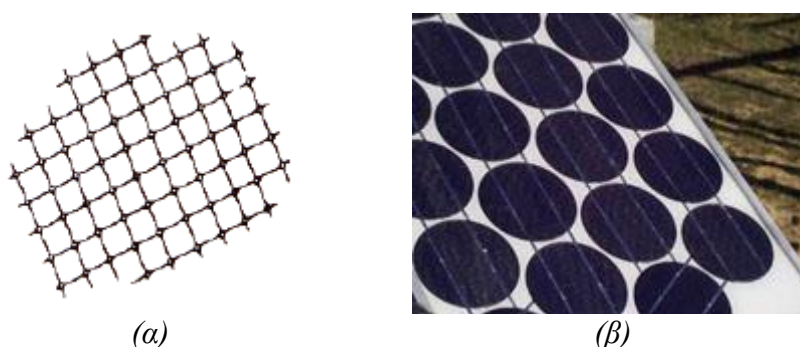
2.2.2 Κατηγοριοποίηση απορροφητών:

Μία κατηγοριοποίηση για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία θα μπορούσε να γίνει με βάση το πάχος του υλικού που χρησιμοποιείται, σε δύο (2) βασικές κατηγορίες:

2.2.2.1 Κρυσταλλικού Πυριτίου

• Μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Single Crystalline Silicon, sc – Si):

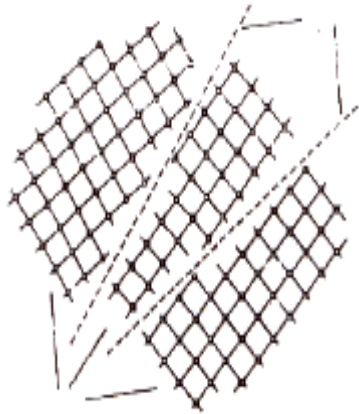
Κατασκευάζονται από κυψέλες που έχουν κοπεί από ένα κυλινδρικό κρύσταλλο πυριτίου. Αποτελούν τα πιο αποδοτικά φωτοβολταϊκά με αποδόσεις της τάξεως του 15%. Η κατασκευή τους όμως είναι πιο πολύπλοκη λόγω της μεθόδου *Czochralski* (CZ) ή της μεθόδου *Float Zone* (FZ) που χρησιμοποιείται ,γιατί απαιτεί την κατασκευή του μονοκρυσταλλικού πυριτίου με αποτέλεσμα το υψηλότερο κόστος κατασκευής.



Εικόνα (2.2): (α) Δομή κρυσταλλικού πυριτίου, (β) Panel μονοκρυσταλλικού πυριτίου

• Πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Multi Crystalline Silicon, mc – Si)

Τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά κατασκευάζονται από ράβδους λιωμένου και επανακρυσταλλομένου πυριτίου DS (Directional Solidification). Για την παραγωγή τους οι ράβδοι του πυριτίου κόβονται σε λεπτά τμήματα από τα οποία κατασκευάζεται η κυψέλη του φωτοβολταϊκού. Η διαδικασία κατασκευής τους είναι απλούστερη από εκείνη των μονοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών με αποτέλεσμα το φθηνότερο κόστος παραγωγής. Άλλοι μέθοδοι παραγωγής τους είναι η ανάπτυξη λιωμένου πυριτίου και η ηλεκτρομαγνητική χύτευση EMC. Οπτικά μπορεί κανείς να παρατηρήσει τις επιμέρους μονοκρυσταλλικές περιοχές, όπως φαίνεται στην εικόνα (2.3α). Όσο μεγαλύτερες είναι σε έκταση οι μονοκρυσταλλικές περιοχές, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόδοση για τα πολυκρυσταλλικά solar cells. Παρουσιάζουν όμως σε γενικές γραμμές μικρότερη απόδοση της τάξεως του 12% [8].



(α)



(β)

Εικόνα (2.3): (α) Δομή πολυκρυσταλλικού πυριτίου, (β) Panel πολυκρυσταλλικού πυριτίου

• Ταινίας πυριτίου (Ribbon Silicon)

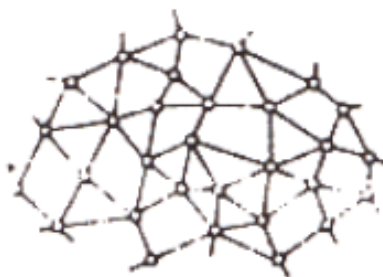
Πρόκειται για μια νέα τεχνολογία που προωθεί η Evergreen solar. Προσφέρει έως και 50% μείωση στη χρήση του πυριτίου σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές κατασκευής μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών κυψελών πυριτίου. Η απόδοση για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία έχει φθάσει κοντά στο **12 - 13%** [9].

2.2.2.2 Λεπτών Υμενίων (Thin Film)

• Άμορφου Πυριτίου (a-Si)

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στην συγκεκριμένη περίπτωση πρόκειται για λεπτά υμένια που παράγονται με την εναπόθεση υλικού (στην περίπτωση μας πυρίτιο) πάνω σε κάποιο υπόστρωμα με χαμηλό κόστος. Ο χαρακτηρισμός άμορφο προκύπτει απ' το ότι τα άτομα του πυριτίου βρίσκονται σε τυχαίες αποστάσεις μεταξύ τους. Αυτή η τυχαιότητα στην ατομική δομή έχει μια σημαντική επίδραση στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού που προκαλούν υψηλότερο ενεργειακό διάκενο 1,7 eV σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο που έχει τιμή 1,1 eV. Το μεγαλύτερο διάκενο επιτρέπει στις ηλιακές κυψέλες άμορφου πυριτίου να απορροφήσουν το ορατό τμήμα του ηλιακού φάσματος πιο έντονα απ' το υπέρυθρο τμήμα του φάσματος. Λόγω της πολύ μικρής ποσότητας που χρησιμοποιείται τα φωτοβολταϊκά

άμορφου πυριτίου έχουν πολύ χαμηλότερο κόστος. Το άμορφο πυρίτιο παρουσιάζει πιο χαμηλή απόδοση σε σχέση με το κρυσταλλικό περίπου 6-8%. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας χρειαζόμαστε σχεδόν την διπλάσια επιφάνεια για να παράγουμε την ίδια ενέργεια σε σχέση με τα κρυσταλλικά πλαίσια. Τέλος, υπάρχουν αμφιβολίες όσον αφορά τη διάρκεια ζωής τους, μιας και δεν υπάρχουν στοιχεία από παλαιότερες εγκαταστάσεις, αφού η εν λόγω τεχνολογία είναι σχετικά καινούργια. Παρόλα αυτά, οι κατασκευαστές πλέον δίνουν εγγυήσεις απόδοσης 20 ετών [1].



(α)

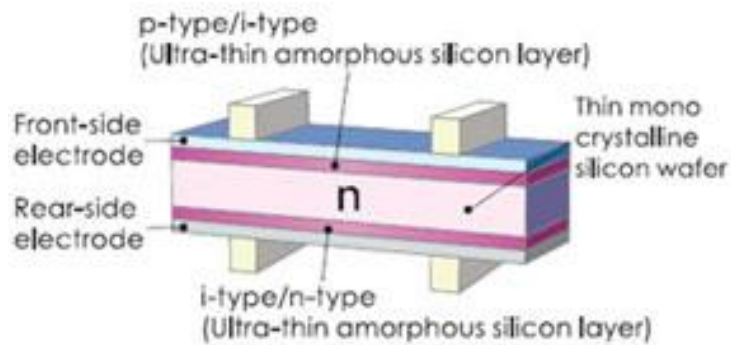


(β)

Εικόνα (2.4): (α) Δομή άμορφου πυριτίου, (β) panel άμορφου πυριτίου

• Υβριδικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Τα πλαίσια με υβριδική τεχνολογία έχουν λάβει σημαντικό μερίδιο της αγοράς τα τελευταία χρόνια. Αποτελούνται από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο καλυμμένο από μια λεπτή στρώση άμορφου πυριτίου. Πλεονέκτημα αποτελεί η ιδιαίτερος μεγάλη απόδοση (+18%), χαρακτηριστικό το οποίο δίνει τη δυνατότητα στο ίδιο εμβαδό να τοποθετείται μεγαλύτερη ισχύ. Το ισχυρότερο όμως θετικό χαρακτηριστικό αποτελεί ο χαμηλός θερμοκρασιακός συντελεστής σε σύγκριση με τα υπόλοιπα πλαίσια. Το χαρακτηριστικό αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερης ενέργειας από ένα σύστημα ίδιας ισχύος με διαφορετικά πλαίσια. Μειονέκτημα αποτελεί η υψηλότερη τιμή η οποία όμως αποσβένει σε αντίστοιχο χρονικό διάστημα με την όλη επένδυση, προσφέροντας μεγαλύτερα έσοδα 25ετίας [11].



Εικόνα 2.4: υβριδικό φ/β στοιχείο

• **Τελουριούχο Κάδμιο (cadmium telluride - CdTe)**

Η απόδοσή τους είναι περίπου 10% και ο κύριος κατασκευαστής τους είναι η first solar. Έχει καλή απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αλλά η επικινδυνότητα του καδμίου (έχει χαρακτηριστεί καρκινογόνο) και η δυσκολία στην εύρεσή του καταστέλλουν την ευρεία χρήση του. Η first solar και άλλες εταιρίες έχουν αναπτύξει πάνελ με γυαλί και στις 2 επιφάνειες κυρίως με φωτοβολταϊκό υλικό το CdTe που ενθυλακώνεται για την παραγωγή ρεύματος. Τέτοια πάνελ χρησιμοποιούνται ως δόκιμα υλικά σε κτήρια παρέχοντας σκίαση [10].



Εικόνα (2.5): Panel CdTe

• **Χαλκοπυριτών CIS / CIGS**

Η απορρόφηση του προσπίπτοντος φωτός εξαιρετική και η προσθήκη γαλλίου μπορεί να αυξήσει την απόδοσή του από αυτό το υλικό είναι σε θεαματικά επίπεδα σχετικά με τα υπόλοιπα υλικά φωτοβολταϊκών πλαισίων λεπτών υμενίων. Παρ' όλα αυτά δεν έχουν επιτευχθεί μεγάλες αποδόσεις σε επίπεδο πλαισίου (περίπου 11%). Η

τεχνολογία είναι πολύ υποσχόμενη και αναμένεται στο μέλλον να παραχθούν φωτοβολταϊκά πλαίσια με χαμηλό κόστος και μεγάλη απόδοση [10].



Εικόνα (2.6): Panel χαλκοπυρίτη

• Φωτοβολταϊκά πλαίσια εύκαμπτης βάσης

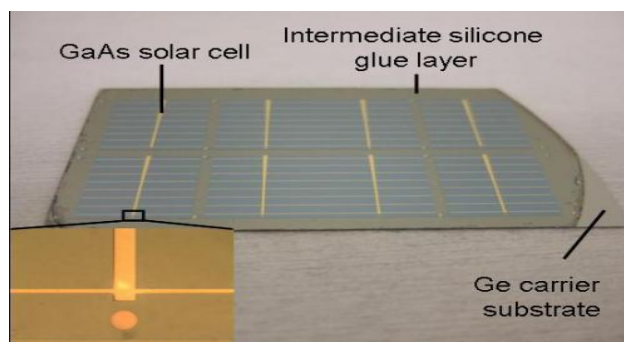
Μία τελειώς νέα τεχνολογία, αποτελεί το πρωτοποριακό προϊόν spheral solar, που βασίζεται σε υλικό που αντίθετα με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά κύτταρα, δεν επικάθεται σε άκαμπτη βάση πυριτίου αλλά είναι φτιαγμένο από χιλιάδες πάμφθινα σφαιρίδια πυριτίου, εγκλωβισμένα ανάμεσα σε δύο φύλλα αλουμινίου. Τα σφαιρίδια αυτά, κατασκευάζονται από υπολείμματα πυριτίου που προκύπτουν από τη βιομηχανία των chips των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Κάθε σφαιρίδιο, λειτουργεί ως ανεξάρτητο μικροσκοπικό φωτοβολταϊκό κύτταρο, απορροφώντας την ηλιακή ακτινοβολία και μετατρέποντάς την σε ηλεκτρισμό. Τα φύλλα αλουμινίου εξασφαλίζουν στο υλικό τη φυσική αντοχή που χρειάζεται, του επιτρέπουν να είναι εύκαμπτο αλλά και ελαφρύ, ενώ ταυτόχρονα παίζουν το ρόλο ηλεκτρικής επαφής. Η γεμάτη φυσαλίδες επιφάνεια που δημιουργούν τα σφαιρίδια επιτρέπει πολύ μεγαλύτερη απορρόφηση ηλιακού φωτός, χαρίζοντας στο υλικό αποδοτικότητα της τάξης του 11%. Οι εφευρέτες του υποστηρίζουν ότι μπορεί να καλύψει οποιοδήποτε σχήματος επιφάνειες, αυξάνοντας κατά πολύ τους χώρους όπου μπορεί να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια και δίνοντας στους αρχιτέκτονες τη δυνατότητα να σχεδιάσουν κτήρια με καμπύλες που θα μπορούν να είναι εξοπλισμένα με φωτοβολταϊκά, χωρίς μάλιστα να απαιτούνται ενισχυμένες κατασκευές για την στήριξή [12].



Εικόνα (2.7) : Panel φωτοβολταϊκών εύκαμπτης βάσης

• **Αρσενιούχο Γάλλιο (*gallium arsenide – GaAs*)**

Το αρσενιούχο γάλλιο, είναι ένα κράμα μετάλλων που περιέχει εκτός από γάλλιο, μέταλλα όπως το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος. Είναι πιο σπάνιο ακόμα και από το χρυσό. Το αρσενικό δεν είναι σπάνιο άλλα έχει το μειονέκτημα ότι είναι δηλητηριώδες. Το αρσενιούχο γάλλιο έχει ενεργειακό διάκενο 1.42 eV και είναι ιδανικό για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η απόδοση του στη μορφή πολλαπλών συνενώσεων (multijunction) είναι η υψηλότερη που έχει επιτευχθεί και αγγίζει το 29%. Επίσης τα φωτοβολταϊκά στοιχεία GaAs είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που επιβάλλει σχεδόν τη χρήση τους σε εφαρμογές συγκεντρωτικών συστημάτων (solar concentrators). Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία GaAs έχουν το πλεονέκτημα ότι αντέχουν τις υψηλές ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας και γι' αυτό αλλά και λόγω της πολύ υψηλής απόδοσης του ενδεικνύεται για διαστημικές εφαρμογές. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι το υπερβολικό κόστος του μονοκρυσταλλικού GaAs υποστρώματος [12].



Εικόνα (2.8): Ηλιακή κυψέλη GaAs

2.3 Άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο

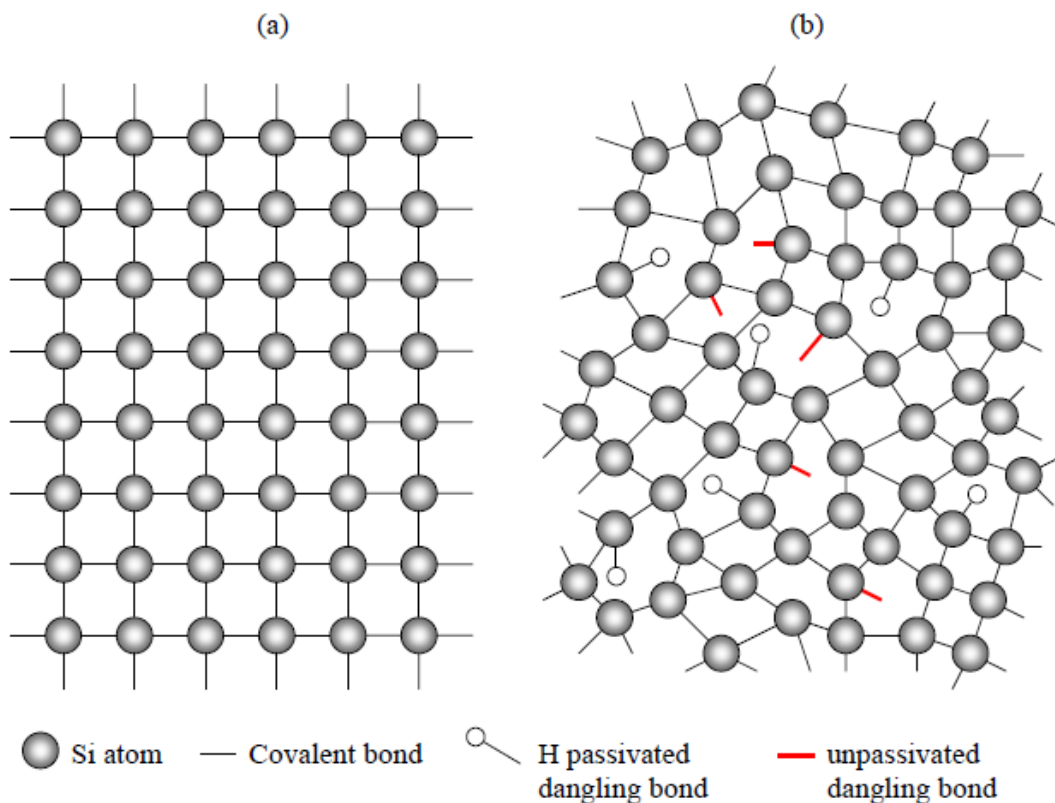
Για να καταλάβουμε το σχεδιασμό και τη λειτουργία μιας ηλιακής κυψέλης άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου, που είναι διαφορετικό από το αντίστοιχο του κρυσταλλικού πυριτίου οι ιδιότητες του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου συνοψίζονται και συγκρίνονται με αυτές του κρυσταλλικού πυριτίου.

2.3.1 Ατομική δομή

Η εικόνα 2.9 απεικονίζει τη διαφορά στην ατομική δομή μεταξύ του μονοκρυσταλλικού πυριτίου και του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου. Η εικόνα 2.9 δείχνει τη δομή του μονοκρυσταλλικού πυριτίου σχηματικά. Κάθε άτομο πυριτίου είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο (covalent bond) με 4 γειτονικά άτομα πυριτίου. Όλοι οι δεσμοί έχουν το ίδιο μήκος και οι γωνίες μεταξύ των δεσμών είναι ίσες. Ο αριθμός των δεσμών που έχει ένα άτομο με τους άμεσους γείτονες του ονομάζεται ένταξη ή αριθμός ένταξης. Έτσι σε ένα μονοκρυσταλλικό πυρίτιο ο αριθμός ένταξης για όλα τα άτομα πυριτίου είναι 4. Μια μοναδιαία κυψελίδα μπορεί να οριστεί από το κρυσταλλικό πλέγμα που μπορεί να αναπαραχθεί με την επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας και στοιβάζοντας διπλότυπα το ένα δίπλα στο άλλο. Μια τέτοια ατομική δομή περιγράφεται ως μια δομή μακράς εμβέλειας. Μια μοναδιαία κυψελίδα διαμαντιού αντιπροσωπεύει την πραγματική δομή ενός πλέγματος μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

Το σχήμα 2.9β μας απεικονίζει ότι το άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο δεν παρουσιάζει μια μακροσκελής ατομική κλίμακα όπως στην περίπτωση του μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Παρ'όλα αυτά υπάρχει μια ομοιότητα στην ατομική διαμόρφωση σε μια τοπική ατομική κλίμακα, όπου τα περισσότερα άτομα πυριτίου έχουν ομοιοπολικούς δεσμούς με 4 γείτονες. Το άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο έχει

την ίδια μικρής εμβέλειας τάξη, αλλά της λείπει η διάταξη μακράς εμβέλειας. Οι μικρές αποκλίσεις στις γωνίες και τα μήκη των δεσμών μεταξύ των γειτονικών ατόμων οδηγούν στην πλήρη απώλεια της τοπικής διατεταγμένης δομής σε κλίμακα που υπερβαίνει μερικές ατομικές αποστάσεις. Η προκύπτουσα ατομική δομή του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου ονομάζεται επαναλαμβανόμενο τυχαίο δίκτυο. Λόγω της μικρής εμβέλειας τάξης στο επαναλαμβανόμενο τυχαίο δίκτυο του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου, η κοινή λογική των ημιαγωγών όσον αφορά τα ενεργειακά επίπεδα ζωνών, που βασίζεται στη μεταβίβαση και στις ζώνες σθένους, μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί.



Εικόνα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση της ατομικής δομής του (α) μονοκρυσταλλικού πυριτίου (β) άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου.

Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις στις γωνίες και τα μήκη δεσμών μεταξύ των γειτονικών ατόμων στο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο είναι αποτέλεσμα των αποκαλούμενων αδύναμων ή τεταμένων δεσμών. Η ενέργεια των ασθενών δεσμών είναι υψηλότερη από αυτή των βέλτιστων ομοιοπολικών δεσμών του πυριτίου στο ιδανικό μονοκρυσταλλικό πυρίτιο. Σημειώνουμε ότι στο επαναλαμβανόμενο τυχαίο

δίκτυο ο ορισμός μιας ατέλειας είναι τροποποιημένος σε σχέση με την κρυσταλλική δομή. Σε ένα κρύσταλλο κάθε άτομο που είναι εκτός θέσης σχηματίζει μια ατέλεια. Στο συνεχές επαναλαμβανόμενο δίκτυο ένα άτομο δεν μπορεί να είναι εκτός θέσης.

Επειδή το μόνο συγκεκριμένο δομικό χαρακτηριστικό ενός ατόμου στο συνεχές επαναλαμβανόμενο δίκτυο είναι ο συντονισμός με τους γείτονές του, μια ατέλεια στο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο είναι η ατέλεια συντονισμού. Αυτό συμβαίνει όταν ένα άτομο έχει πάρα πολλούς ή πολύ λίγους δεσμούς. Στο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο οι ατέλειες είναι κυρίως άτομα πυριτίου που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με άλλα 3 άτομα (τριπλός συντονισμός), και έχουν ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, ένας λεγόμενος σπασμένος δεσμός (dangling bond). Δεδομένου ότι αυτή η διαμόρφωση είναι η κυρίαρχη ατέλεια στο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο, οι ατέλειες του είναι συχνά συνδεδεμένες με τους σπασμένους δεσμούς.

Όταν το άμορφο πυρίτιο εναποτίθεται με τέτοιο τρόπο ώστε το υδρογόνο να μπορεί να ενσωματώνεται στο πλέγμα, τότε τα άτομα του υδρογόνου σχηματίζουν δεσμούς με τους περισσότερους σπασμένους δεσμούς. Εμείς λέμε ότι οι σπασμένοι δεσμοί αδρανοποιούνται με υδρογόνο. Η αδρανοποίηση του υδρογόνου μειώνει την πυκνότητα των σπασμένων δεσμών από περίπου 10^{21} cm^{-3} στο καθαρό άμορφο πυρίτιο σε $10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$ σε ένα άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο, δηλαδή λιγότερο από ένας σπασμένος δεσμός ανά ένα εκατομμύριο άτομα πυριτίου. Στην εικόνα 2.9β απεικονίζονται μερικές από τις ατελείς με σπασμένους δεσμούς χωρίς την παρουσία υδρογόνου, και μερικές ατελείς αδρανοποιημένες με υδρογόνο. Η συσκευή του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου περιέχει από 1 έως 10 % ποσοστό ατόμων υδρογόνου. Εν περιλήψει, η μικρής κλίμακας τάξη στο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο και η αδρανοποίηση υδρογόνου των σπασμένων δεσμών είναι υπεύθυνα για τις ιδιότητες του ημιαγωγού του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου [13].

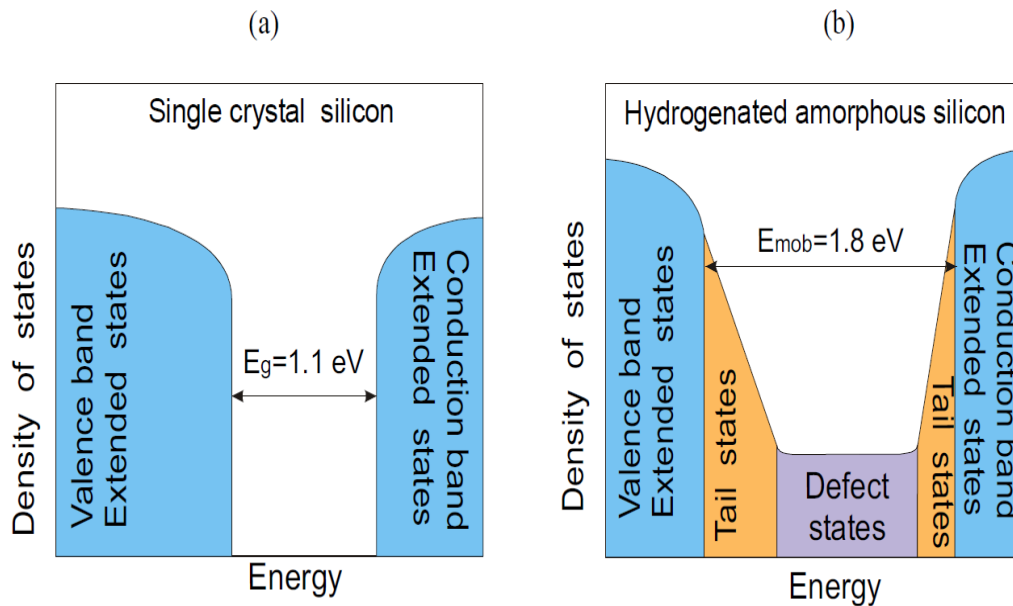
2.3.2 Πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων

Η διαφορά στην ατομική δομή μεταξύ μονοκρυσταλλικού πυριτίου και άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου οδηγεί στις διαφορετικές κατανομές της πυκνότητας των επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων όπως απεικονίζονται στην εικόνα 2.10. Η περιοδική ατομική δομή του μονοκρυσταλλικού πυριτίου συμβαίνει

στις περιοχές των επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων για τα ηλεκτρόνια τα οποία καλούνται ενεργειακές ζώνες και τις εξαιρετέες ενεργειακές περιοχές, απαγορευμένα κενά ή διάκενα. Στην εικόνα 2.10β φαίνεται η κατανομή της πυκνότητας των καταστάσεων του μονοκρυσταλλικού πυριτίου, στην οποία η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας χωρίζονται από ένα καλά καθορισμένο χάσμα, E_g . Σε θερμοκρασία δωματίου το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο έχει διάκενο $1,12\text{eV}$. Στην περίπτωση ενός ιδανικού μονοκρυστάλλου δεν υπάρχουν επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις στο διάκενο.

Όπως δείχνει η εικόνα 2.10β στην περίπτωση του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου υπάρχει μια συνεχής κατανομή πυκνότητας των καταστάσεων και δεν υπάρχει κάποιο καλά καθορισμένο χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Λόγο της μεγάλης εμβέλειας αταξίας στην ατομική δομή του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου οι ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας εξαπλώνονται στο χάσμα ζωνών και σχηματίζουν περιοχές που ονομάζονται ζώνες ουράς. Οι ζώνες ουράς αντιπροσωπεύουν τις καταστάσεις ενέργειας των ηλεκτρονίων που σχηματίζουν τεταμένους δεσμούς στο πλέγμα του άμορφου πυριτίου. Το πλάτος των ζωνών ουρών είναι ένα μέτρο για την ποσότητα της διαταραχής υλικού άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου. Περισσότερη διαταραχή σημαίνει ότι οι ζώνες ουράς είναι ευρύτερες. Επίσης, οι ατέλειες προκαλούν την εμφάνιση ενεργειακών καταστάσεων εντός της απαγορευμένης ενεργειακής ζώνης ανάμεσα στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας.

Τα ηλεκτρόνια και οπές που βρίσκονται σε αυτές τις επιπλέον ενεργειακές καταστάσεις χαρακτηρίζονται από μειωμένη κινητικότητα. Έτσι στο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο δεν ορίζεται το ενεργειακό διάκενο όπως στο κρυσταλλικό πυρίτιο, αλλά ως η διαφορά των ενεργειακών καταστάσεων με μεγάλη διαφορά κινητικότητας φορέων. Το ενεργειακό διάκενο κινητικότητας στο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο είναι μεγαλύτερο από το ενεργειακό διάκενο του κρυσταλλικού πυριτίου και παίρνει τιμές στο εύρος 1.75eV έως 1.80eV . Οι ζώνες ουράς λειτουργούν ως κέντρα παγίδευσης των φορέων και προκαλούν τη δημιουργία χωρικών φορτίων στο στοιχείο, ενώ οι ατελείς ενεργειακές καταστάσεις συμπεριφέρονται ως ιδανικά σημεία επανασύνδεσης των φορέων επηρεάζοντας παράλληλα τον χρόνο ζωής τους [13].

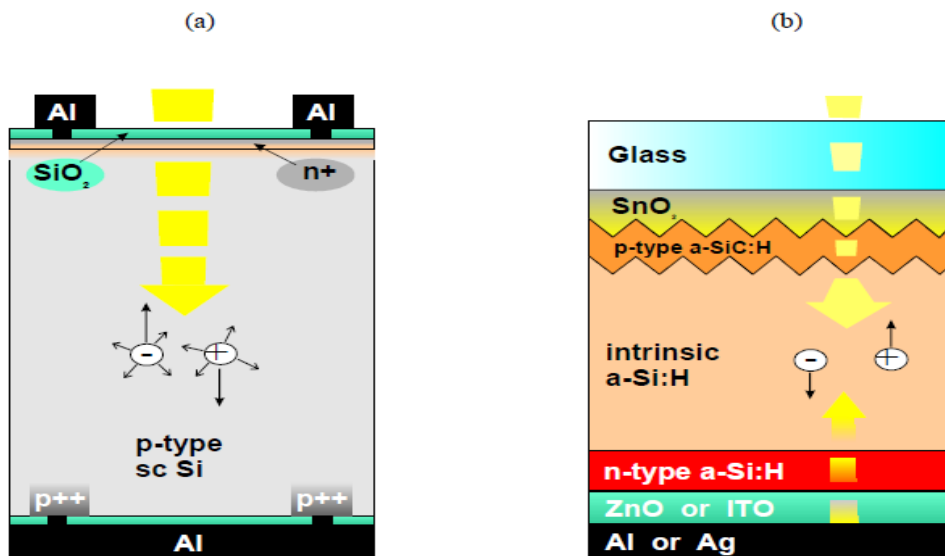


Εικόνα 2.10 Σχηματική παράσταση της εικόνας της πυκνότητας των επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων για ηλεκτρόνια (α) κρυσταλλικού πυριτίου και (β) άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου

2.4 Περιγραφή μιας ηλιακής κυψέλης άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου

Υπάρχει μια θεμελιώδης διαφορά μεταξύ μιας ηλιακής κυψέλης κρυσταλλικού πυριτίου και άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου. Μια τυπική ηλιακή κυψέλη κρυσταλλικού πυριτίου περιέχει ένα παχύ στρώμα p τύπου κρυσταλλικό πυρίτιο πάχους 300-500 μm , και από πάνω ένα λεπτό στρώμα n τύπου που σχηματίζουν μια ετεροεπαφή p-n. Το πάχος της περιοχής εξάντλησης της επαφής p-n είναι μικρότερο από 0,5 μm . Η περιοχή εξάντλησης όπου ένα εσωτερικό πεδίο δημιουργείται αντιπροσωπεύει ένα μικρό μόνο μέρος του στρώματος. Τα περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών δημιουργούνται στο κομμάτι της ηλεκτρικώς ουδέτερης περιοχής του p τύπου. Τα ηλεκτρόνια τα οποία είναι φορείς μειονότητας στην περιοχή p-τύπου μεταφέρονται στην επαφή pn, και στην περιοχή εξάντλησης της επαφής μετατοπίζονται στο στρώμα n-τύπου υπό την επίδραση εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή η ηλιακή κυψέλη ονομάζεται συσκευή διάχυσης, γιατί ο επικρατέστερος μηχανισμός μεταφοράς των φωτοδημιουργημένων φορέων είναι η διάχυση. Συνεπώς το μήκος διάχυσης των φορέων μειονότητας (δηλαδή των

ηλεκτρονίων στην περιοχή p-τύπου) είναι μια σημαντική παράμετρος που καθορίζει το σχεδιασμό και τις επιδόσεις των ηλιακών κυψελών κρυσταλλικού πυριτίου. Τυπικές τιμές του μήκους διάχυσης των ηλεκτρονίων στις περιοχές p-τύπου κρυσταλλικού πυριτίου είναι από 250 μm έως 700 μm . Αυτές οι τιμές αντιστοιχούν σε στρώματα πυριτίου με εύρος αντίστασης από 0,25 μέχρι 1 Ωcm αντιστοίχως.



Εικόνα 2.11 Μια τυπική κατασκευή ηλιακής κυψέλης (α) κρυσταλλικού πυριτίου και (β) άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου.

Στο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο το μήκος διάχυσης των φορέων είναι πολύ μικρότερο απ'ότι στο κρυσταλλικό πυρίτιο. Στο ανόθευτο άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο η κλίμακα του μήκους διάχυσης είναι από 0,1 μέχρι 0,3 μm . Στα νοθευμένα στρώματα άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου, όπου οι ατέλειες πρόσμιξης που οφείλονται στην νόθευση είναι 2 ή 3 φορές τάξεις μεγέθους περισσότερες απότι στα ενδογενή στρώματα, το μήκος διάχυσης των φορέων μειονότητας είναι πολύ χαμηλότερο. Μια συσκευή ηλιακής κυψέλης με βάση την διάχυση των φορέων μειονότητας στις ηλεκτρικά ουδέτερες περιοχές των στρωμάτων πρόσμιξης όπως στην περίπτωση του κρυσταλλικού πυριτίου δεν λειτουργεί στην περίπτωση του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου. Οι φωτοδημιουργημένοι φορείς θα επανασυνδεθούν στα νοθευμένα στρώματα πριν φτάσουν στην περιοχή εξάντλησης της επαφής pn εξαιτίας του πολύ μικρού μήκους διάχυσης. Συνεπώς μια ηλιακή κυψέλη άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου έχει σχεδιασθεί διαφορετικά. Η ενεργή συσκευή αποτελείται από 3 στρώματα ένα p-τύπου ένα εγγενές και ένα n-τύπου

άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου. Τα νοθευμένα στρώματα είναι συνήθως πολύ λεπτά, ένα p- τύπου είναι συνήθως 10 nm πάχους, ενώ ένα n-τύπου περίπου 20 nm. Το ενεργό στρώμα στην ηλιακή κυψέλη του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου είναι το εγγενές στρώμα το οποίο έχει πάχος τυπικά 300 με 500 nm. Αυτό το εγγενές στρώμα παρεμβάλλεται ανάμεσα σε στρώματα με πρόσμιξη έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε όλη την ενδογενή περιοχή. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών που παράγονται στην εγγενή περιοχή βιώνουν αμέσως το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που τα διαχωρίζει το ένα από το άλλο. Οι χωρισμένοι φορείς κινούνται υπό την επίρεια του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προς τα νοθευμένα στρώματα (τα ηλεκτρόνια στο στρώμα n-τυπου, και οι οπές στο στρώμα p-τύπου) και συλλέγονται από τα ηλεκτρόδια. Ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς των φωτοδημιουργημένων φορέων είναι να παρασύρονται από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και, συνεπώς, μια ηλιακή κυψέλη άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου ονομάζεται και μηχανή μεταφοράς. Τα 3 αυτά στρώματα του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου σχηματίζουν μια p-i-n δίοδο.

Το πάχος μιας ηλιακής κυψέλης άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου είναι συγκρίσιμο με το πάχος της περιοχής εξασθένησης στην ηλιακή κυψέλη του κρυσταλλικού πυριτίου, δηλαδή περίπου 0,5 μm . Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, αυτό το μικρό πάχος είναι επαρκές για την απορρόφηση του ορατού μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μικρό πάχος συνεπάγεται μεγάλη μείωση στην κατανάλωση υλικών και ενέργειας κατά τη διάρκεια της παραγωγής, σε σύγκριση με τις ηλιακές κυψέλες κρυσταλλικού πυριτίου. Επιπλέον, όταν εναποτίθεται πάνω σε ένα ελαφρύ υπόστρωμα, όπως ένα εύκαμπτο φύλλο, το βάρος του ηλιακού συλλέκτη είναι έντονα μειωμένο. Αυτό είναι επωθυμικό, ειδικά σε διαστημικές εφαρμογές [13].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

3.1 Λεπτό υμένιο (thin film)

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-στόχου πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μια διάσταση του είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο.

Τα λεπτά υμένια, με πάχος που κυμαίνεται από λίγα nm ως και μερικά μm έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν το πάχος τους είναι πολύ μικρό ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους.

Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και στην δημιουργία συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από το μισό ακόμη της θερμοκρασίας τήξης του αντίστοιχου υλικού, ενώ η ανάπτυξη του υμενίου πραγματοποιείται σε πού διαφορετικές συνθήκες από αυτές της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών (nanostructured materials). Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα τις νέες επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές, βιολογικές) ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζονται [14].

3.2 Εναπόθεση λεπτών υμενίων

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία διαδικασιών και τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες βασίζονται καθαρά σε χημικές ή φυσικές διεργασίες.

3.2.1 Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)

Σε αυτήν την κατηγορία ένα «πρόδρομο» υλικό (precursors) υποβάλλεται σε μια χημική διεργασία, πάνω από μια στερεή επιφάνεια, δημιουργώντας ένα στερεό στρώμα. Τα λεπτά υμένα που δημιουργούνται εναπόθεσης, τείνουν να γίνουν σύμμορφα (έχουν το ίδιο πάχος κατά μήκος της διεπιφάνειας λεπτό υμένιο-υπόστρωμα, αλλά η διεπιφάνεια είναι μορφολογικά ανώμαλη) παρά κατευθυντικά.

Επιγραμματικά, η χημική εναπόθεση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με την μορφή του πρόδρομου υλικού σε [14]:

- Επιμετάλλωση (Plating)
- Εναπόθεση μέσω Χημικού Διαλύματος (Chemical Solution Deposition – CSD)
- Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)
- Μέθοδος Sol-gel

3.2.2 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD)

Κατά την μέθοδο της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD) η διαδικασία της ανάπτυξης λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ιόντων, ατόμων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος. Με τον όρο «φυσική μεταφορά» εννοείται ότι δεν λαμβάνει χώρα καμία χημική αντίδραση, όπως συμβαίνει στις μεθόδους που πιο πάνω χαρακτηρίσαμε ως μεθόδους Χημικής Εναπόθεσης.

Η φυσική εναπόθεση ατμών αφορά ξηρές μεθόδους εναπόθεσης σε περιβάλλον κενού όπου το προς εναπόθεση υλικό βρίσκεται εντός ενός περιβάλλοντος υψηλής ενέργειας και εντροπίας, έτσι ώστε σωματίδια (ιόντα, άτομα, μόρια) να διαφεύγουν από την επιφάνειά του. Απέναντι από το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά την ενέργεια των σωματιδίων που φθάνουν στην επιφάνειά του, επιτρέποντας τον σχηματισμό ενός στερεού υποστρώματος. Η ύπαρξη περιβάλλοντος κενού μέσα στο οποίο γίνεται η διαδικασία της εναπόθεσης εξυπηρετεί την ανεμπόδιστη από συγκρούσεις μεταφορά των σωματιδίων. Ουσιαστικά αυξάνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή των σωματιδίων.

Καθώς τα περισσότερα σωματίδια έχουν την τάση να ακολουθούν μια ευθεία διαδρομή, τα εναποτιθέμενα με φυσικό τρόπο υμένια είναι τις περισσότερες φορές καλά διατεταγμένα.

Οι περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες αποτελούν παραλλαγές της φυσικής εναπόθεσης ατμών, συνδυάζουν:

1. μια μέθοδο εναπόθεσης του μετάλλου
2. ένα αντιδρών αέριο όπως είναι το οξυγόνο, το μεθάνιο, το άζωτο κ.ά.
3. βομβαρδισμό με πλάσμα του υποστρώματος για τη δημιουργία πυκνού και σκληρού επιστρώματος.

Οι πιο χαρακτηριστικές τεχνικές της μεθόδου PVD είναι:

- η Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation) σε περιβάλλον κενού. Χρησιμοποιείται μια ηλεκτρική αντίσταση, ένα ηλεκτρικό τόξο ή μια δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation) για τη θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού πάνω από το σημείο ζέσεως. Κατά συνέπεια οι ατμοί που προέρχονται από το θερμαινόμενο υλικό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του ψυχρού υποστρώματος υπό μορφή λεπτών υμενίων. Αυτό λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες κενού (α) έτσι ώστε ο ατμός που περιέχει τα σωματίδια του προς εναπόθεση υλικού να φτάνει στο υπόστρωμα χωρίς να αντιδρά ή/και να σκεδάζεται από άλλα άτομα που βρίσκονται μέσα στον θάλαμο και (β) για να μειωθούν οι ακαθαρσίες που υπάρχουν μέσα στον θάλαμο. Η συγκεκριμένη μέθοδος διακρίνεται για τους μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης (75 $\mu\text{m}/\text{min}$) και τη σχετικά απλή και φθηνή διάταξη. Ανασταλτικός παράγοντας στην εφαρμογή της αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας, καθώς επίσης και η παρατηρούμενη μειωμένη πρόσφυση του υμενίου. Χρησιμοποιείται κυρίως για το σχηματισμό επικαλύψεων καθρεφτών, διακοσμητικών επιστρωμάτων, ηλεκτρικά αγωγίμων υμενίων και επικαλύψεων για προστασία από τη διάβρωση. Τέλος, όταν χρησιμοποιείται για εναπόθεση μετάλλων, καλείται «Μεταλλοποίηση εν κενώ» (Vacuum Metallization).
- Η Ιοντική Επιμετάλλωση (Ion Plating) είναι μια υβριδική μέθοδος η οποία παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική εξάχνωση. Η διαφορά

ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται πριν φθάσει στο υπόστρωμα. Ο ιονισμός των σωματιδίων επιτυγχάνεται είτε με εκκένωση αίγλης αερίου είτε, συνηθέστερα, με δημιουργία πλάσματος. Στην περίπτωση της ιοντικής επιμετάλλωσης με τη βοήθεια πλάσματος, τα ιόντα επιταχύνονται λόγω του υψηλού αρνητικού δυναμικού που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα. Τα επιταχυνόμενα ιόντα και τα υψηλής ενέργειας ουδέτερα άτομα λόγω των φαινομένων ανταλλαγής φορτίου μέσα στο πλάσμα εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος με ένα εύρος ενεργειών. Σημαντική ιδιότητα των υμενίων που παράγονται με τη συγκεκριμένη τεχνική και παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές είναι η καλή σύμφυσή τους με το υπόστρωμα εξαιτίας του συνεχούς βομβαρδισμού από ιόντα που απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ιοντική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων αυτών, όπως του τιτανίου, του αργιλίου, του χαλκού, του χρυσού και του παλλαδίου. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παραγωγή θαλάμων ακτίνων X (X-Raytubes), παρεμβυσμάτων από αργίλιο για θαλάμους κενού, διακοσμητικών ειδών, εξαρτημάτων αεροδιαστημικές εφαρμογές κ.ά.

- Η Ιοντοβολή (Sputtering) βασίζεται στην δημιουργία πλάσματος, το οποίο απομακρύνει σωματίδια από έναν στόχο. Το γεγονός ότι ο στόχος μπορεί να βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία και ότι δεν καθορίζεται από διαδικασίες εξάχνωσης είναι αυτά που την καθιστούν μία από τις πιο ευέλικτες τεχνικές εναπόθεσης. Πραγματοποιείται υπό συνθήκες χαμηλού ή/και μέσου κενού. Αποτελεί την πιο εμπορική μη θερμική τεχνική παραγωγής ημιαγωγικών στρωμάτων. Η κύρια εφαρμογή της είναι η εναπόθεση υλικών τα οποία είναι δύσκολο να αναπτυχθούν με την CVD λόγω της έλλειψης πρόδρομων υλικών καθώς και επειδή μπορεί να εφαρμοστεί και σε υλικά που το σημείο τήξης τους είναι αρκετά υψηλό. Στα παραπάνω υλικά περιλαμβάνονται οι μεταλλικές ωμικές συνδέσεις (όπως είναι του αλουμινίου, του χαλκού, του χρυσού και του βολφραμίου), τα φράγματα διαχύσεως (όπως το TiN) και οι ηλεκτρικοί μονωτές (όπως το SiO₂). Στον ερευνητικό τομέα ωστόσο η ιοντοβολή χρησιμοποιείται για την εναπόθεση παρόμοιων σύνθετων υλικών

και νανοδομών με αυτά που εναποτίθενται με την Παλμική Εναπόθεση με Laser.

- Η Παλμική εναπόθεση με Laser κατά την οποία ένας στερεός στόχος με την βοήθεια ενός laser παλμικής λειτουργίας, αποδομείται με αποτέλεσμα την παραγωγή πλάσματος και την εναπόθεση σωματιδίων του πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος [14].

3.2.2.1 Παλμική Εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition - PLD).

Στην παρούσα παράγραφο περιγράφεται η μέθοδος εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των υλικών της παρούσας εργασίας. Η δημιουργία των υμενίων Si πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.

Με την παλμική εναπόθεση με laser αναπτύσσονται λεπτά υμένια από την αποδόμηση ενός ή περισσότερων στόχων που ακτινοβολούνται από μία εστιασμένη δέσμη παλμικού laser. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Smith και Turner το 1965 και καθιερώθηκε το 1987 λόγω του έργου του Dijkkamp και της ομάδας του, σε μία προσπάθεια παραγωγής υπεραγωγών.

Λόγω του έργου τους αναδείχθηκαν τα κύρια χαρακτηριστικά της PLD τα οποία είναι [7], [16]:

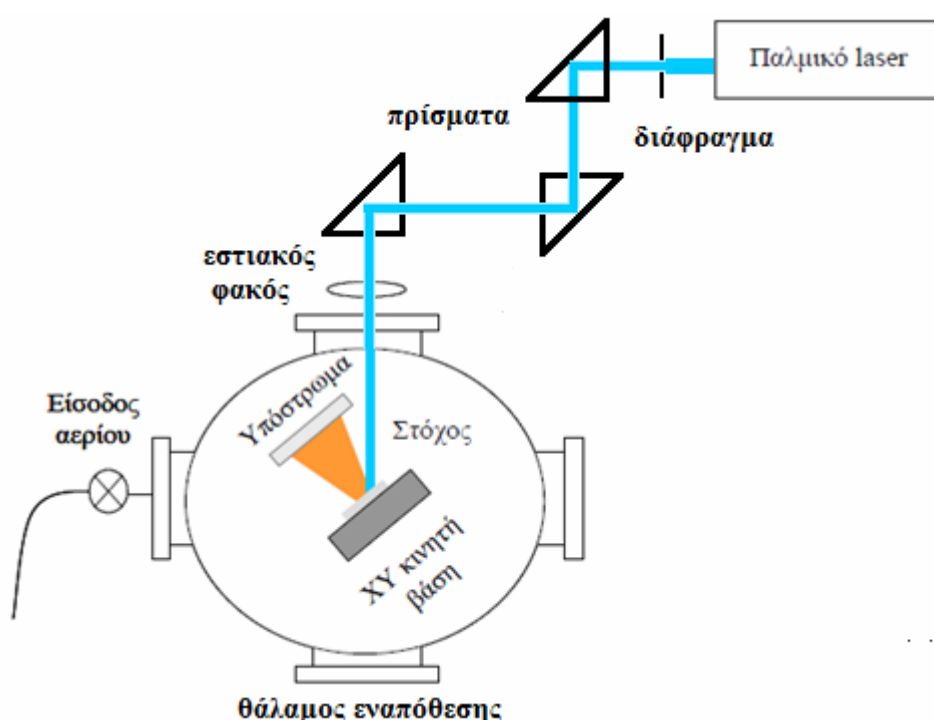
- Η μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο υμένιο.
- Η μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης (1nm/pulse).
- Η δημιουργία σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.

3.2.2.2 Αρχές της μεθόδου PLD:

Για την λειτουργία της μεθόδου PLD χρησιμοποιούμε έναν θάλαμο μέσα στον οποίο δημιουργούμε συνθήκες κενού (10^{-5} με 10^{-6} Pa). Εάν το χρειαζόμαστε γεμίζουμε τον θάλαμο με ένα αέριο το οποίο μας ενδιαφέρει, αναλόγως με το υμένιο που θέλουμε να φτιάξουμε. Μέσα στον θάλαμο εισέρχεται η δέσμη του Nd:YAG laser μέσω ενός παραθύρου quartz. Η δέσμη πέφτει επάνω στον στόχο που έχουμε

μέσα στον θάλαμο και στερεώνει το υλικό από το οποίο θέλουμε να φτιάξουμε το υμένιο μας. Η ενέργεια των παλμών του laser το εξαερώνει και δημιουργεί ουδέτερα άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια και άλλου είδους σωματίδια και είναι γνωστό ως *plasma* (αποκαλείται και ως 4η κατάσταση της ύλης). Το πλάσμα εκτονώνεται ταχύτατα μακριά από την επιφάνεια του στόχου με ταχύτητες της τάξεως των 106 cm/s στο κενό. Η ανάπτυξη του υμενίου προκύπτει πάνω σ'ένα υπόστρωμα, όπου το υλικό του πλάσματος συμπυκνώνεται [7], [16].

Η τυπική διάταξη της PLD φαίνεται στην εικόνα (3.1).



Εικόνα (3.1): Διάταξη εναπόθεσης υμενίων

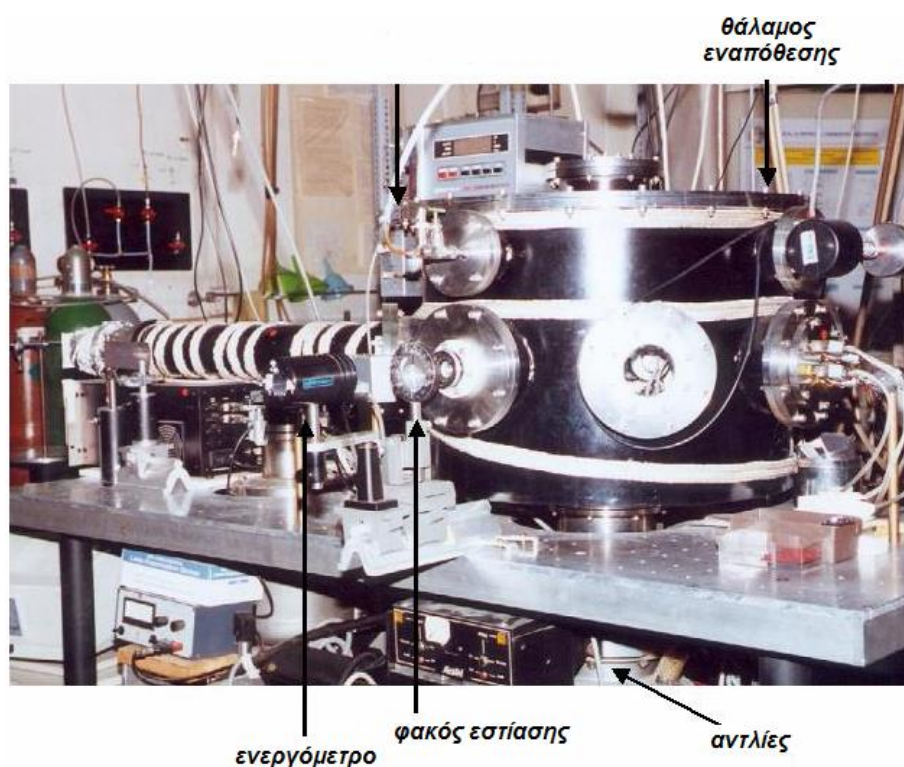
3.2.2.3 Εναπόθεση λεπτών υμενίων με laser

Στην εικόνα (3.2) φαίνεται η φωτογραφία του θαλάμου εναπόθεσης εξωτερικά.

Η πειραματική διάταξη όπως απεικονίζεται και στην εικόνα (3.1) αποτελείται από τα παρακάτω υποσυστήματα [7], [16]:

1. Ένα Nd:YAG laser υπεριώδους ακτινοβολίας και γεννήτρια παλμών του laser.

2. Θάλαμος εναπόθεσης υψηλού κενού, στον οποίο τοποθετούνται ο στόχος και το υπόστρωμα.
3. Κινητή βάση, στην οποία τοποθετείται ο στόχος.
4. Συσκευή για τη θέρμανση και στήριξη του υποστρώματος.
5. Όργανα μέτρησης της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου.
6. Περιστροφικές αντλίες και αντλίες διαχύσεως.

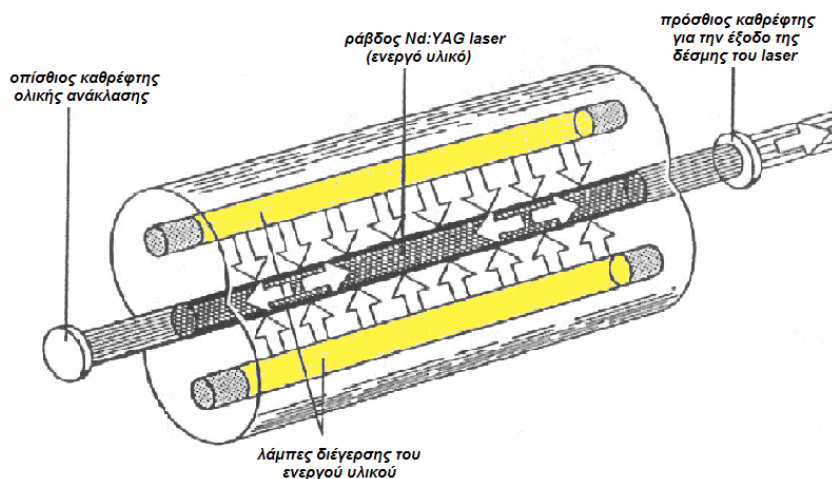


Εικόνα (3.2): Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης.

3.2.2.4 Nd:YAG laser

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

λαμβάνει χώρα η διέγερση ενός κρυστάλλου, από φως που παράγεται από ειδικές λυχνίες (flash – lamps), όπως φαίνεται στην Εικόνα (3.3).



Εικόνα (3.3): Σχηματική παράσταση του εσωτερικού ενός Nd:YAG las

Ακολουθεί η εξαναγκασμένη πορεία των παραγόμενων φωτονίων μέσα από τον κρύσταλλο (ενεργό μέσο) και παράγεται αναστροφή πληθυσμών. Ένας ηλεκτροοπτικός διακόπτης που βρίσκεται στο αντηχείο και αποτελείται από το συνδυασμό ενός πολωτή και ενός αναλυτή εμποδίζει τη δράση του laser μέχρι η αναστροφή πληθυσμών να φτάσει τη μέγιστη τιμή της. Όταν αυτό επιτευχθεί, ένας ηλεκτρικός παλμός (Q-switch), γυρίζει το επίπεδο πόλωσης του αναλυτή και επιτρέπει την δράση laser. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός ισχυρού γιγαντοπαλμού laser με πάρα πολύ μεγάλη ένταση με χρονική διάρκεια περίπου 10 ns. Το μήκος κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας του laser είναι 1064 nm. Με τη χρήση κρυστάλλων με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, είναι δυνατός ο υποδιπλασιασμός (532 nm) και ο υποτριπλασιασμός (355 nm) του μήκους κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας. Το επιθυμητό μήκος κύματος που εξέρχεται από τη συσκευή επιτυγχάνεται χειροκίνητα, ρυθμίζοντας κατάλληλα τη θέση των κατόπτρων εντός της συσκευής. Για την ανάπτυξη και εγχάραξη των λεπτών υμενίων Si:H, χρησιμοποιήθηκε το μήκος κύματος 355 nm με συχνότητα laser ρυθμισμένη στα 10Hz.

Για ένα σταθερό μήκος κύματος, μεταβάλλοντας τη γωνιακή θέση των κρυστάλλων αυτών, είναι δυνατή η μεταβολή της ενέργειας του παλμού laser [15].

3.2.2.5 Θάλαμος εναπόθεσης

Ο θάλαμος κενού έχει κυλινδρικό σχήμα και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα. Αποτελείται από δεκατέσσερα (14) κυκλικά ανοίγματα (φλάντζες) περιμετρικά του. Σε μία από αυτές στηρίζεται ένα παράθυρο από χαλαζία και χρησιμοποιείται για την είσοδο της δέσμης του laser (μπροστά από το οποίο βρίσκεται ο συγκεντρωτικός φακός), ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποιούνται για ποικίλες διαδικασίες, όπως για την παρατήρηση της εναπόθεσης που λαμβάνει χώρα μέσα στο θάλαμο, την ελεγχόμενη είσοδο του αερίου οξυγόνου διαμέσου βαλβίδων ακριβείας, την είσοδο των καλωδίων θέρμανσης του φούρνου για τη θέρμανση του υποστρώματος κ.α..

Επίσης, παρέχεται η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης των αναπτυσσόμενων υμενίων με τη χρήση φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης και *in situ* μελέτη του πλάσματος με τη βοήθεια οπτικής ίνας, η οποία συγκεντρώνει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία των σωματιδίων του πλάσματος. Στη συνέχεια, αυτή αναλύεται σε φασματόμετρο, καταγράφεται και μελετάται.

Η εναπόθεση του λεπτού υμενίου μπορεί να γίνει είτε σε υψηλό κενό, είτε με ροή υδρογόνου (στην περίπτωση της εναπόθεσης κάποιου υδρογονωμένου μετάλλου) σε συγκεκριμένη πίεση, που διατηρείται σταθερή με δυναμικό τρόπο. Η είσοδος του αντιδρώντος αερίου (H_2 καθαρότητας 99,999%) γίνεται μέσω ενός σωλήνα και η μέτρηση της πίεσης εντός του θαλάμου με τη χρήση κατάλληλων αναλογικών οργάνων Pirani και Penning, για πιέσεις $10^3 - 10^{-3}$ mbar και $10^{-3} - 10^{-6}$ mbar αντίστοιχα. Για την ακριβή μέτρηση της πίεσης μέσα στο θάλαμο, ιδιαίτερα σημαντικό όταν η εναπόθεση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, χρησιμοποιείται ψηφιακό μανόμετρο, baratron, με ακρίβεια 3 δεκαδικά ψηφία στην κλίμακα των mbar.

Το κενό και η ροή του υδρογόνου ρυθμίζονται από τις αντλίες που βρίσκονται κάτω από το θάλαμο. Επίσης μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης τοποθετείται ο στόχος καθώς και το υπόστρωμα σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους.

Το κενό και η ροή του υδρογόνου ρυθμίζονται από τις αντλίες που βρίσκονται κάτω από το θάλαμο. Επίσης μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης τοποθετείται ο στόχος

καθώς και το υπόστρωμα σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους. Στο θάλαμο εναπόθεσης (εικ. 3.2) υπάρχουν και δύο εισοδοί άντλησης κενού. Το σύστημα κενού περιλαμβάνει δύο (2) περιστροφικές αντλίες, αντλητικής ικανότητας έως 10^{-2} mbar (10^{-10} Pa) και δύο (2) αντλίες διαχύσεως, αντλητικής ικανότητας 10^{-6} mbar (10^{-14} Pa). Έτσι, υπάρχει η δυνατότητα η εναπόθεση του λεπτού υμενίου να γίνει σε ελεγχόμενο περιβάλλον, είτε υπό συνθήκες υψηλού κενού είτε, όπως συμβαίνει στην περίπτωση ανάπτυξης λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων, με ροή υδρογόνου σε συγκεκριμένη πίεση που διατηρείται με δυναμικό τρόπο. Η ροή του υδρογόνου ρυθμίζεται από τις αντλίες που βρίσκονται κάτω από το θάλαμο και τη βαλβίδα εισαγωγής του υδρογόνου.

Μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης τοποθετείται ο κατά περίπτωση στόχος, καθώς και το υπόστρωμα. Η απόσταση στόχου – υποστρώματος είναι συγκεκριμένη, περίπου στα 50mm. Το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο πάνω σε φούρνο, ο οποίος καθορίζει σε κάθε εναπόθεση την επιθυμητή θερμοκρασία του υποστρώματος. Ο φούρνος συνδέεται με τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος, το οποίο ρυθμίζεται κατάλληλα ώστε να παρέχει τη σωστή ισχύ για την θέρμανση του υποστρώματος στην επιθυμητή θερμοκρασία. Ένα θερμοστοιχείο μετράει την θερμοκρασία του φούρνου και η θερμοτάση (μερικά mV) μετρείται με ένα βολτόμετρο. Με τη βοήθεια της καμπύλης βαθμονόμησης του θερμοστοιχείου από τον κατασκευαστή, υπολογίζεται η θερμοκρασία του φούρνου [7], [15].

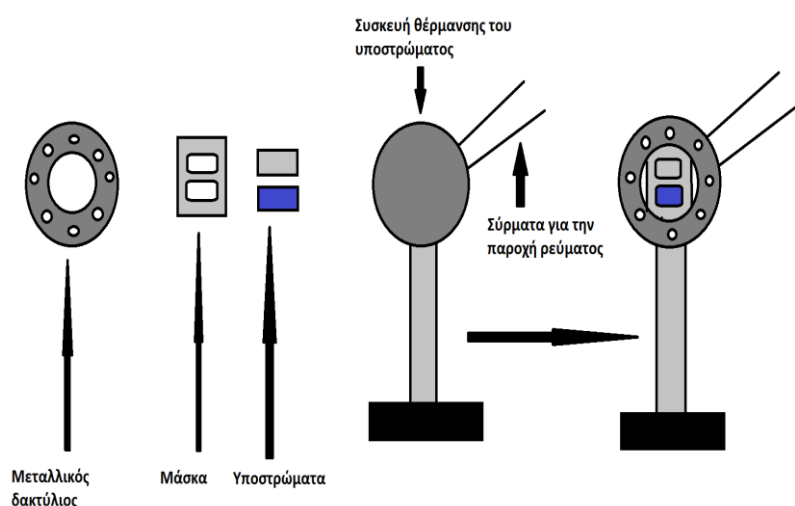
3.2.2.6 Βάση τοποθέτησης στόχου

Μέσα στον θάλαμο υπάρχει μια κινητή βάση πάνω στην οποία τοποθετείται ο στόχος από τον οποίο θέλουμε να φτιάξουμε το υμένιο. Η βάση αυτή κινείται προς 2 κατευθύνσεις (X,Y) και είναι συνδεδεμένη με έναν υπολογιστή απ' τον οποίον ελέγχεται μέσω ενός προγράμματος που ονομάζεται (NEAT). Το πρόγραμμα αυτό μπορεί να κινεί την βάση είτε στην οριζόντια είτε στην κάθετη κατεύθυνση εκτελώντας σχήμα μαιάνδρου.

Η κίνηση του στόχου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης είναι απαραίτητη, καθώς έτσι επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αποδόμησή του και η αποφυγή σχηματισμού κρατήρα, που θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση εκπεμπόμενων σωματιδίων προς το υπόστρωμα, αλλά και διάτρηση του στόχου [7], [15].

3.2.2.7 Συσκευή για θέρμανση και στήριξη του υποστρώματος (φούρνος)

Το υπόστρωμα τοποθετείται πάνω σε μια συσκευή στήριξης που έχει παράλληλα την δυνατότητα να το θερμαίνει (φούρνος). Η θέρμανση είναι απαραίτητη συχνά κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης προκειμένου να έχουμε καλύτερη ποιότητα στα υμένια που θα φτιάξουμε. Παρ'όλα αυτά η PLD είναι μια μέθοδος που μας επιτρέπει την ανάπτυξη υμενίων και χωρίς την θέρμανση του υποστρώματος. Η συσκευή αυτή τοποθετείται σε απόσταση 55mm από την βάση του στόχου. Στην εικόνα (3.4) φαίνεται η συσκευή στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος.

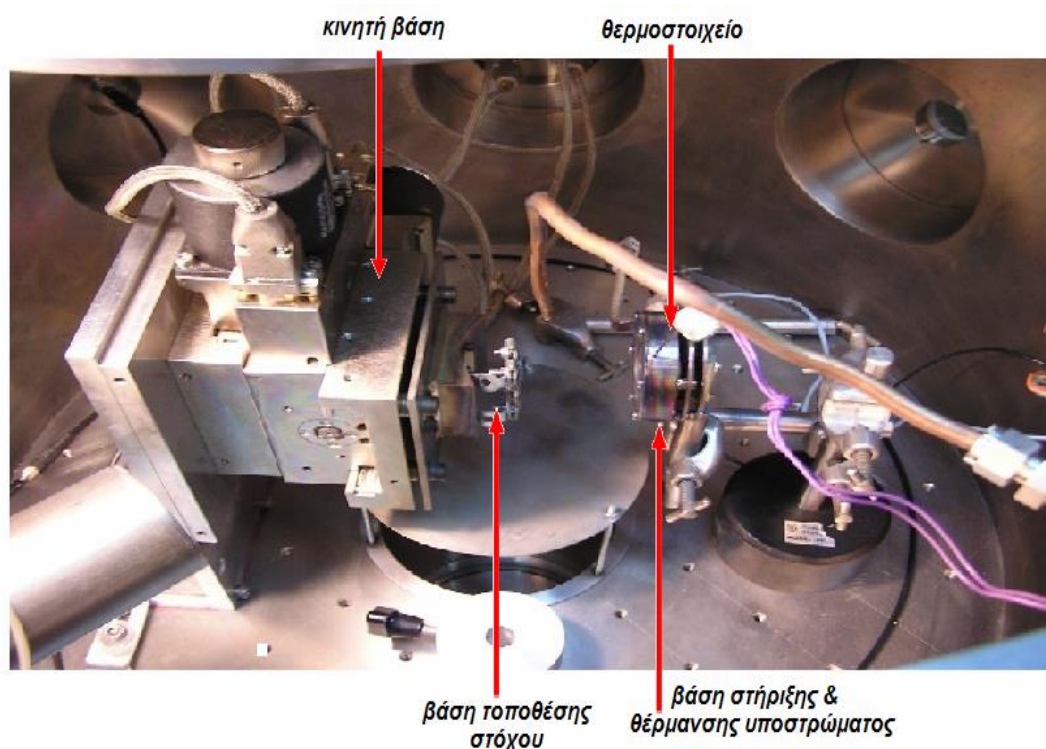


Εικόνα (3.4): Σχηματική παράσταση της συσκευής στήριξης και θέρμανσης των υποστρωμάτων

Το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο πάνω σε φούρνο, μέσω του οποίου καθορίζεται κάθε φορά η επιθυμητή θερμοκρασία του υποστρώματος για την εναπόθεση. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται μέσω των συρμάτων, από τα οποία διέρχεται ρεύμα, που παρέχεται από τροφοδοτικό εκτός του θαλάμου εναπόθεσης, ανάλογα με την τιμή της έντασής του.

Επιπλέον, μέσα στη συσκευή θέρμανσης ενσωματώνεται ένα θερμοστοιχείο, το οποίο καταγράφει συνεχώς τη θερμοκρασία του υποστρώματος, μέσω της καμπύλης βαθμονόμησής του, μετρώντας τη θερμοτάση σε mV.

Η εικόνα (3.5) που ακολουθεί δείχνει όλα τα προαναφερόμενα εξαρτήματα, όπως τοποθετούνται μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης [7], [15], [16].



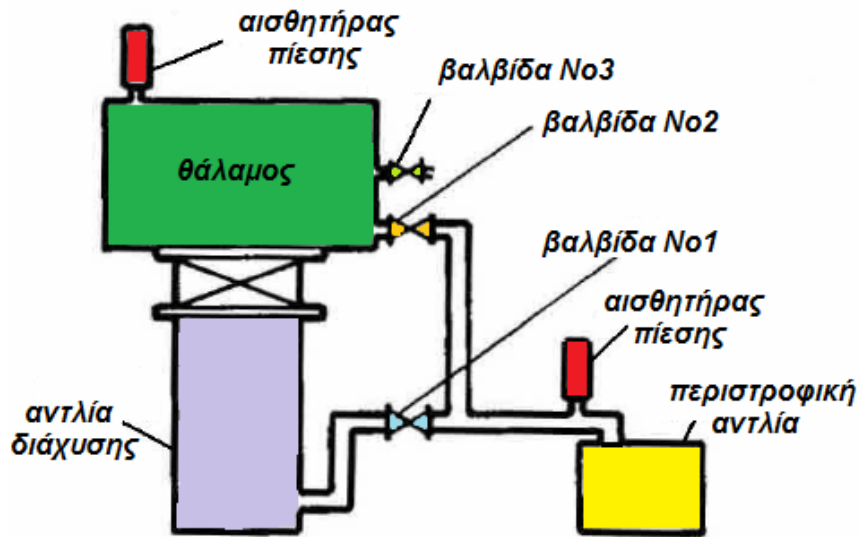
Εικόνα (3.5): Φωτογραφία του εσωτερικού του θαλάμου εναπόθεσης

3.2.2.8 Μετρητές πίεσης

Η μέτρηση της πίεσης στο θάλαμο γίνεται με τα αναλογικά όργανα Pirani και Penning για πιέσεις $10^5 - 10^{-1}$ και $10^{-1} - 10^{-4}$ Pa αντίστοιχα. Για την ακριβή μέτρηση της πίεσης, σημαντικό παράγοντα για την εναπόθεση ιδίως όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον H_2 , χρησιμοποιείται ψηφιακό μέτρο, baratron, με ακρίβεια τριών (3) δεκαδικών ψηφίων στην κλίμακα των mbar [7], [15], [16].

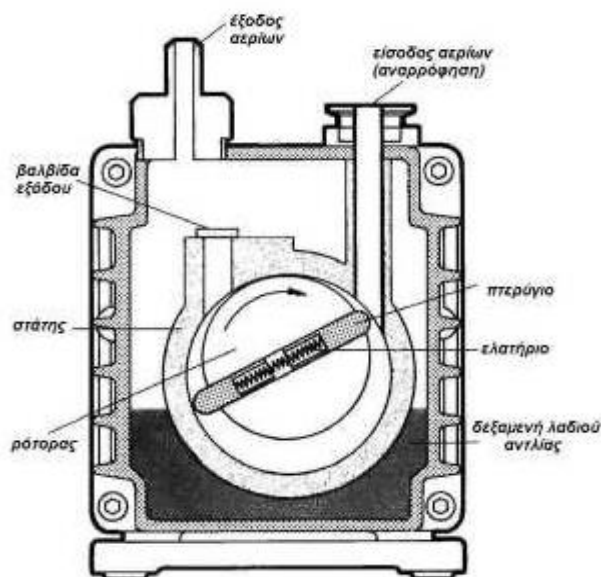
3.2.2.9 Αντλίες

Για να δημιουργήσουμε το κενό μέσα στον θάλαμο εναπόθεσης χρησιμοποιούμε 2 συστήματα αντλιών. Το κάθε σύστημα αποτελείται από 2 αντλίες μια περιστροφική και μια διαχύσεως. Στην εικόνα 3.6 φαίνεται το σχήμα σύνδεσης του θαλάμου με τις αντλίες.



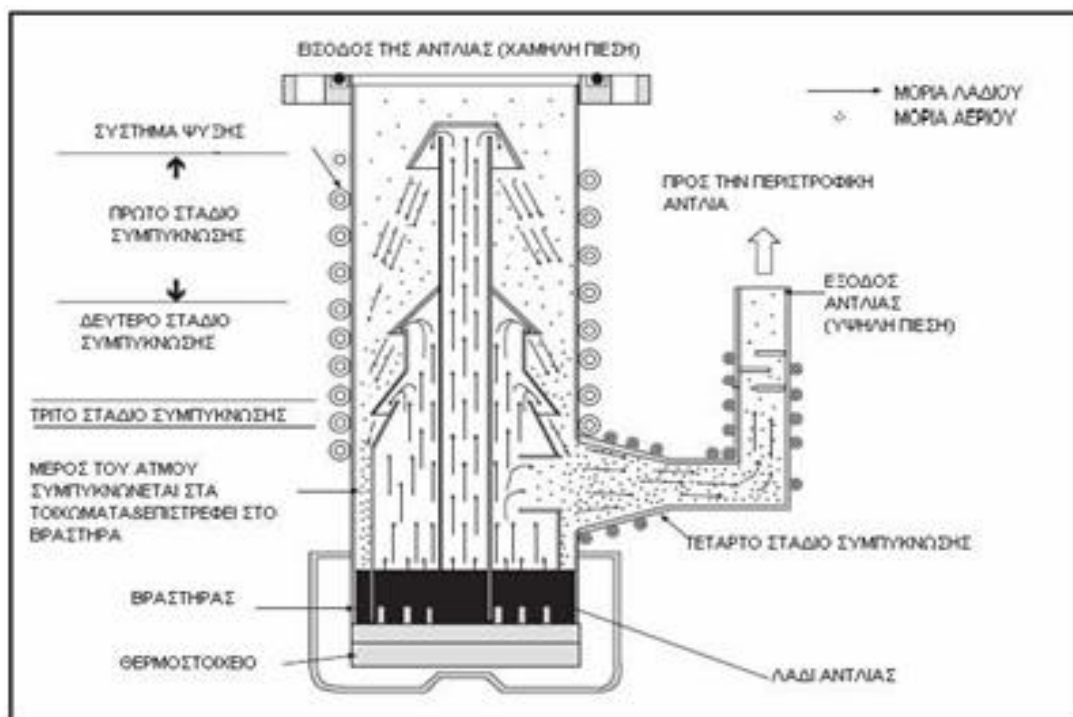
Εικόνα (3.6): Διάγραμμα σύνδεσης περιστροφικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως.

Η περιστροφική αντλία βγάζει τον αέρα απ'τον θάλαμο με τη μέθοδο της περιστροφής. Ένας κυλινδρικός στροφέας παρασύρει τα αέρια κάνοντας έκκεντρη κίνηση μέσα από ένα κυλινδρικό δοχείο που τον περιέχει τον σάτιη. Ο αέρας εμποδίζεται να περάσει από τον χώρο υψηλής πίεσης στο χώρο κενού από ένα σύστημα δύο περυγίων (vanes) που βρίσκονται στα απέναντι άκρα του στροφέα. Η παραπάνω κατασκευή για να σφραγιστεί είναι βυθισμένη στο λάδι για να λιπαίνει τα κινούμενα μέρη. Έτσι με αυτόν τον τρόπο η περιστροφική αντλία μπορεί να δημιουργήσει πιέσεις από 10^5 Pa (1 atm) μέχρι 1 Pa. Στην εικόνα 3.7 φαίνεται σχηματικά η περιστροφική αντλία.



Εικόνα (3.7) Η περιστροφική αντλία.

Για να προσεγγίσουμε το Υψηλό κενό κάνουμε χρήση των αντλιών διαχύσεως. Αυτό διότι σε τόσο χαμηλές πιέσεις ο αέρας δεν λειτουργεί σαν ένα συνεχές ρευστό, αλλά μάλλον σαν ένα σύνολο ανεξάρτητων σωματιδίων που περιφέρονται μέσα στην αντλία. Η αντλία διαχύσεως έχει σαν προϋπόθεση την σύνδεσή της με μια περιστροφική αντλία στην έξοδό της και μπορεί να δημιουργήσει πιέσεις από 1 Pa μέχρι 10^{-4} Pa. Ο ατμός του λαδιού ανεβαίνει από τον κεντρικό σωλήνα της αντλίας και εκτονώνεται μέσα από ακροφύσια με κατεύθυνση προς τη βάση της, παρασέρνοντας το αέριο μέσα από το θάλαμο κενού. Το μεν αέριο αντλείται από την περιστροφική αντλία, οι δε ατμοί του λαδιού συμπυκνώνονται στα ψυχρά τοιχώματα της αντλίας και καταλήγουν στη βάση της αντλίας, όπου θερμαίνονται εκ νέου και επαναλαμβάνεται ο ανωτέρω κύκλος (εικ. 3.8). Τα τοιχώματα της αντλίας ψύχονται εξωτερικά είτε με σύστημα ροής ψυχρού αέρα, είτε με σερπαντίνα από την οποία περνάει νερό ψύξης [7], [15], [16].



Εικόνα (3.8) Η αντλία διαχύσεως.

3.2.3 Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της PLD

3.2.3.1 Προετοιμασία δείγματος

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν στόχοι πυριτίου. Η εναπόθεση έγινε πάνω σε γυαλί (glass) και σε πυρίτιο (Si bulk).

Πριν την εναπόθεση, όλοι στόχοι καθαρίζονται με μεθανόλη. Οι στόχοι δεν είναι νοθευμένοι με κάποιο άλλο υλικό και έχουν πάχος 0,5 mm. Όσον αφορά το υπόστρωμα γυαλιού διαστάσεων 20 x 10 mm, καθαρίζεται μέσα σε υπερήχους για 30 λεπτά, τα πρώτα 15 μέσα σε ακετόνη και τα επόμενα 15 μέσα σε μεθανόλη, για την απομάκρυνση τυχόν ανεπιθύμητων επικαθίσεων πάνω σ' αυτό. Στη συνέχεια, τοποθετείται στη βάση στήριξης (φούρνος), όπου μπορεί να θερμαίνεται χωρίς να πραγματοποιεί κίνηση. Τέλος, τοποθετείται κατάλληλη μάσκα: Για την εναπόθεση του Si:H χρησιμοποιείται μάσκα 2 ορθογωνίων σχημάτων (λόγω της διπλής εναπόθεσης πάνω σε γυαλί και σε πυρίτιο) διαστάσεων 15 x 8mm.

Όπως έχουμε ήδη επισημάνει ο εκάστοτε στόχος, τοποθετείται, εντός του θαλάμου εναπόθεσης πάνω στον x - y μεταφορέα. Ο x - y μεταφορέας είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή και μέσω του προγράμματος NEAT μπορεί να εκτελεί κινήσεις στον οριζόντιο και κάθετο άξονα ακολουθώντας σχηματισμό μαιάνδρου (διαστάσεων 16mm x 16mm). Με τη κίνηση του στόχου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αποδόμησή του και αποφεύγεται ο σχηματισμός κρατήρα, ο οποίος θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των σωματιδίων που θα εκπέμπονταν προς το υπόστρωμα, ή ακόμη και τη διάτρηση του στόχου. Η επίτευξη ομοιόμορφης αποδόμησης του στόχου είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα προς επίλυση σε ότι αφορά την παλμική εναπόθεση με laser, διότι σε περίπτωση ύπαρξης ανωμαλιών στην επιφάνεια του στόχου η κατεύθυνση του πλάσματος αποκλίνει έως και 25°. Αυτή η απόκλιση και θεωρώντας ως δεδομένη τη σταθερή θέση του υποστρώματος, οδηγεί στη μείωση του ρυθμού εναπόθεσης καθώς και στην ανομοιομορφία του υμενίου.

Τα υποστρώματα τοποθετούνται σε κατάλληλη θέση, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης. Γνωρίζοντας ότι η μέγιστη συγκέντρωση σωματιδίων στο

νέφος απαντάτε με διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του στόχου (άξονας εναπόθεσης) ανεξάρτητα από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης του laser, το υπόστρωμα τοποθετείται έτσι ώστε το κέντρο του να βρίσκεται απέναντι ακριβώς από το στόχο και το επίπεδο του κάθετα στον άξονα εναπόθεσης. Ο ρυθμός εναπόθεσης κατά μήκος του άξονα εναπόθεσης μεταβάλλεται με το αντίστροφο τετράγωνο της απόστασης στόχου – υποστρώματος. Η συσκευή στήριξης του υποστρώματος επιτρέπει τη ρύθμιση της απόστασης στόχου – υποστρώματος. Με βάση τη βιβλιογραφία και το πείραμα, διαπιστώθηκε ότι σε απόσταση 50mm συνδυάζονται με επιτυχία ικανοποιητικά υψηλός ρυθμός εναπόθεσης, καλή ποιότητα υμενίου (χωρίς πολλά σταγονίδια τήγματος) και ικανοποιητικό παραγόμενο πάχος.

Η γωνία μεταξύ της δέσμης του laser και του επιπέδου της επιφάνειας του στόχου επιλέγεται αρκετά μεγάλη, ώστε να μη σκιάζεται από τη θέση του υποστρώματος. Η καταλληλότερη γωνία η οποία αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι περίπου 45° . Αυτή είναι η γωνία που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω εργασία και η ακτινοβολία φθάνει ανεμπόδιστη στον στόχο.

Η αποδόμηση των στόχων Si γίνεται με τη χρήση ενός Nd:YAG laser μήκους κύματος ακτινοβολίας 355 nm παρουσία αντιδρώντος αερίου H_2 απαραίτητο για τον σχηματισμό του Si:H. Το Nd:YAG laser τίθεται σε λειτουργία πριν την εναπόθεση, ώστε να ζεσταθούν οι κρύσταλλοι και να σταθεροποιηθεί η ενέργεια του παλμού. Το συγκεκριμένο laser επιλέγεται λόγω της ευκολίας στην χρήση του, του χαμηλού λειτουργικού κόστους και της σταθερής ενέργειας που έχει καθ' όλη την διάρκεια της εναπόθεσης.

Η εναπόθεση λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον δραστικού αερίου σταθερής πίεσης, η οποία διατηρείται με συνεχή ροή υδρογόνου, που ρυθμίζεται κατάλληλα σε δύο (2) βαλβίδες εισόδου και εξόδου (δυναμική πίεση).

Πριν από την εναπόθεση ρυθμίζεται η ροή ενέργειας του laser στην επιθυμητή τιμή. Ως Ροή Ενέργειας laser (fluence), με μονάδες J/cm^2 , ορίζεται το κλάσμα με αριθμητή την ενέργεια του παλμού του laser (J) προς το εμβαδόν της επιφάνειας που εστιάζεται η δέσμη πάνω στον εκάστοτε στόχο (cm^2).

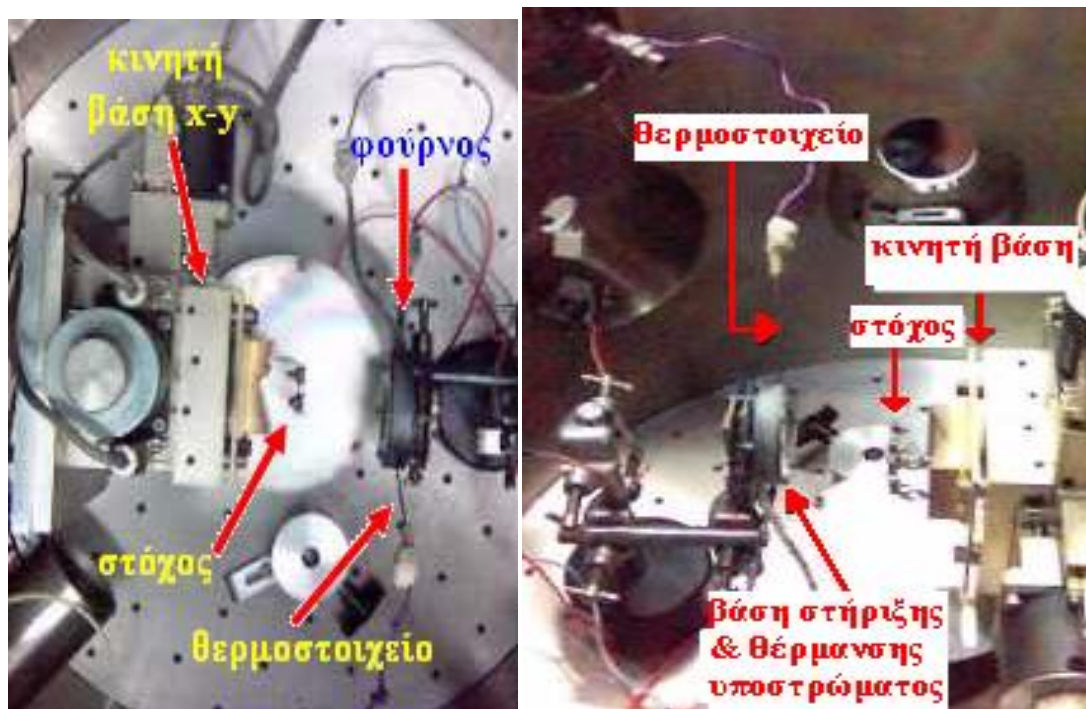
Σε δεύτερη φάση έγιναν οι ίδιες εναποθέσεις ανάμεσα σε 2 στρώματα χρυσού προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια για τις ηλεκτρικές μετρήσεις. Η εναπόθεση του κάθε στρώματος χρυσού έγινε για 40 λεπτά κάτω από κενό. Για το

κάτω στρώμα χρυσού χρησιμοποιήθηκε μάσκα κυκλικής διαμέτρου 15 mm, ενώ για το πάνω στρώμα μάσκα κυκλικής διαμέτρου 5mm [7], [15], [16].

3.2.3.2 Διαδικασία εναπόθεσης

Η διαδικασία εναπόθεσης των υμενίων του υδρογονωμένου πυριτίου και των στρωμάτων χρυσού πάνω σε γυαλί και σε πυρίτιο με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Ο εκάστοτε στόχος τοποθετείται πάνω στην κινητή βάση.
- Ευθυγραμμίζεται η δέσμη του laser, ώστε να προσπίπτει στο κέντρο του στόχου.
- Το υπόστρωμα τοποθετείται στη βάση στήριξης του, μετά την κατάλληλη προετοιμασία, σε απόσταση 50 mm από το στόχο (όπως φαίνεται στην εικόνα 3.9).



Εικόνα (3.9): Συσκευή στήριξης και θέρμανσης υποστρώματος παράλληλα στον στόχο, μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης.

• Ο θάλαμος εναπόθεσης κλείνει και τίθενται σε λειτουργία οι περιστροφικές αντλίες μέχρις ότου ο μετρητής πίεσης να δείξει 10^{-2} mbar και στη συνέχεια τίθενται σε λειτουργία και οι αντλίες διαχύσεως, ώστε να δημιουργηθούν συνθήκες υψηλού κενού στο εσωτερικό του θαλάμου. Οι συνθήκες υψηλού κενού πρέπει να είναι της

τάξης 10^{-6} mbar. Για να δημιουργηθεί κενό στο θάλαμο απαιτούνται περίπου 12 ώρες και γι' αυτό η προεργασία γίνεται από το απόγευμα της προηγούμενης ημέρας.

- Ταυτόχρονα, η βάση στην οποία είναι τοποθετημένο το υπόστρωμα τροφοδοτείται με ρεύμα για τη θέρμανσή του, στα δείγματα με θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος, μέχρι να επιτευχθεί η κατάλληλη θερμοκρασία η οποία μετρείται με τη βοήθεια του θερμοστοιχείου.

- Την επόμενη μέρα, η πίεση εντός του θαλάμου έχει φθάσει τα 10^{-6} mbar. Σε αυτό το στάδιο, κλείνουν οι αντλίες διαχύσεως και γίνεται εισαγωγή του αερίου H_2 , ο χώρος σ' αυτή την περίπτωση αντλείται μόνο από την περιστροφική αντλία. Ρυθμίζοντας κατάλληλα τη ροή υδρογόνου και το ρυθμό άντλησης από μία περιστροφική αντλία, σταθεροποιούμε την πίεση στην επιθυμητή τιμή κάθε φορά. Η τιμή της πίεσης ελέγχεται μέσω ενός ψηφιακού μανομέτρου.

- Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή προγραμματίζεται ο αριθμός των κινήσεων της βάσης του στόχου, καθώς και ο χρόνος παραμονής του σε κάθε σημείο.

- Μέσω ενός διαφράγματος και με τη βοήθεια του ενεργομέτρου ρυθμίζεται η ενέργεια του χρησιμοποιούμενου laser. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα παρακολουθείται, έτσι ώστε καθ'όλη τη διάρκεια της εναπόθεσης να διατηρείται σταθερή.

- Μετά το τέλος της εναπόθεσης ακολουθεί η ψύξη του υποστρώματος χαμηλώνοντας την ένταση του ρεύματος ανά τακτά διαστήματα μέχρις ότου η θερμοκρασία του υποστρώματος να γίνει ίση με του περιβάλλοντος.

- Ανοίγουμε τον θάλαμο και αφαιρείται το δείγμα από τη βάση που φέρει το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί το λεπτό υμένιο. Στη συνέχεια το δείγμα φυλάσσεται εντός ενός ξηραντήρα υπό κενό [7], [15], [16].

3.2.4 Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα της μεθόδου PLD

Η μέθοδος παλμικής εναπόθεσης με laser θεωρείται για πολλούς λόγους, μία ιδιαίτερα ευέλικτη τεχνική. Κατά την παλμική εναπόθεση με laser, πολλές παράμετροι μπορούν να μεταβάλλονται επιδρώντας έτσι στις ιδιότητες του υμενίου. Πρώτον, μπορούν να μεταβληθούν οι παράμετροι του laser, όπως η ενέργεια, το μήκος κύματος, η διάρκεια του παλμού και η συχνότητα. Δεύτερον, μπορούν να

μεταβληθούν οι συνθήκες προετοιμασίας, όπως η απόσταση στόχου υποστρώματος, η θερμοκρασία του υποστρώματος, το περιβάλλον αέριο και η πίεση του, και να επηρεάσουν έτσι την ανάπτυξη του υμενίου.

Πλεονεκτήματα

➤ **Υψηλό κενό και περιβάλλον αέριο**

Για να επιτευχθεί η δημιουργία διαφορετικών υλικών υπάρχει η δυνατότητα η εναπόθεση να λαμβάνει χώρα σε υψηλό κενό ή σε αντιδρών αέριο μέσα στο θάλαμο. Επίσης με τη μεταβολή της πίεσης του αντιδρώντος αερίου μπορεί να μεταβάλλεται και το πάχος του υμενίου.

➤ **Μικρό μέγεθος στόχου**

Εξαιτίας του μικρού μεγέθους της δέσμης του εστιασμένου laser, η επιφάνεια του στόχου είναι μικρότερη από 1 cm² διευκολύνει στην παρασκευή σύνθετων δειγμάτων εμπλουτισμένων με ισότοπα μέσα στο εναποτιθέμενο φιλμ.

➤ **Μεταφορά της στοιχειομετρίας**

Παρέχει τη δυνατότητα στοιχειομετρικής μεταφοράς του υλικού από το στόχο στο υπόστρωμα. Λόγω αυτού μπορεί να γίνει εναπόθεση όλων των ειδών των υλικών, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών και κεραμικών, ενώ βοηθά στην ανάπτυξη σύνθετων συστημάτων, όπως π.χ. αισθητήρων.

Ειδικά για τα πολυμερή, η χημική τους δομή και το μήκος της αλυσίδας εξαρτάται από το μήκος κύματος και την ενέργεια του laser.

➤ **Ιόντα μεγάλης κινητικής ενέργειας**

Το παραγόμενο πλάσμα χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, η οποία διευκολύνει την ευκινησία των συστατικών στο υπόστρωμα και επιτρέπει την ανάπτυξη υλικών ακόμα και θερμοκρασία δωματίου.

➤ **Παραγωγή σωματιδίων σε μη χημική ισορροπία**

Η δυνατότητα παραγωγής σωματιδίων σε μη χημική ισορροπία, επιτρέπει την παρασκευή νέων υλικών με μετασταθή συμπεριφορά, η οποία θα ήταν ανέφικτη με την ανάπτυξη σε περιβάλλον θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η μέθοδος όμως παρουσιάζει και ορισμένα βασικά μειονεκτήματα, όπως [7], [15], [16]:

- Η παραγωγή μακροσκοπικών σωματιδίων κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.
- Η έως τώρα αδυναμία επίτευξης ομοιομορφίας πάχους του υμενίου σε μεγάλα επιστρώματα.
- Πιθανή ετερογενής δομή, λόγω ανομοιομορφίας πλάσματος (ανάλογα με το υλικό).
- Πιθανά ελαττώματα στην κρυσταλλογραφική δομή του υμενίου, τα οποία προκαλούνται από την πρόσκρουση των αποδομούμενων σωματιδίων, τα οποία έχουν πολύ υψηλές κινητικές ενέργειες.
- Εάν στο θάλαμο χρησιμοποιείται αντιδρών αέριο, προκαλείται ανομοιομορφία στο πάχος και την επιφάνεια του υμενίου (βλ. εικ. (3.10)).



Εικόνα (3.10): Αλλαγή στην επιφάνεια του υμενίου από την πίεση του αερίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

4.1 Φασματοφωτόμετρο (spectrophotometer)

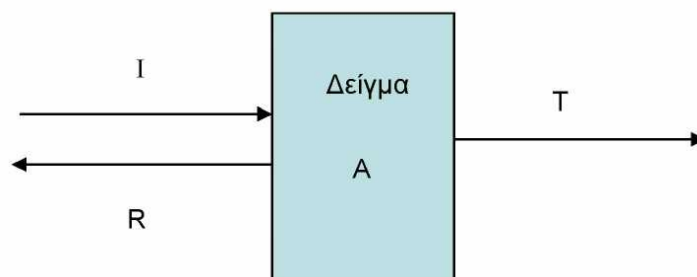
Η φασματοφωτομετρία **υπεριώδους - ορατού φωτός** στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (**100-800 nm**) από τα μόρια του υλικού. Στην πράξη οι μετρήσεις περιορίζονται στην περιοχή **400-800 nm** (ορατό) και **190-400 nm** (εγγύς υπεριώδες), αφού στην περιοχή **100-190 nm** (άπω υπεριώδες) απορροφάει ο αέρας και οι μετρήσεις θα έπρεπε να γίνουν υπό κενό.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS το μετρούμενο μέγεθος είναι η **διαπερατότητα T (Transmittance)** ή η **ανακλαστικότητα (Reflectivity)**. Η διαπερατότητα ορίζεται από τον τύπο 4.1α και η ανακλαστικότητα από τον τύπο 4.1β.

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (4.1\alpha) \quad T = \frac{I_2}{I_0} \quad (4.1\beta)$$

Όπου I_0 : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I_1 : η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα και I_2 : η ένταση της ακτινοβολίας που ανακλάται από το δείγμα.

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της διαπερατότητας και της ανακλαστικότητας των δειγμάτων φαίνεται στην εικόνα (4.1)



Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου, όπου διακρίνεται η πρόσπτωση της δέσμης (I), η ανάκλαση (R), η απορρόφηση (A) και η διαπερατότητα (T)

Η συσχέτιση μεταξύ **απορροφητικότητας** A (Absorbance) και **διαπερατότητας** δίνεται από τη σχέση:

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (4.2)$$

Το οπτικό σύστημα του φασματοφωτομέτρου αποτελείται από τρία κυρίως μέρη:

- α) Το σύστημα επιλογής του μήκους κύματος της ακτινοβολίας
- β) Τον χώρο τοποθέτησης του δείγματος
- γ) Το σύστημα ανίχνευσης

Με την εγκατάσταση ενός ειδικού εξαρτήματος (specular reflectance accessory) στο χώρο του δείγματος, είναι δυνατόν να μετρηθεί η ανακλαστικότητα (R) της επιφάνειας του υμενίου.

Η σχηματική αναπαράσταση του οπτικού συστήματος φαίνεται στην εικόνα (4.2). Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται μία λάμπα δευτερίου (DL) και μία αλογόνου (HL), ώστε να είναι δυνατό να καλυφθεί όλο το φάσμα των μικρών κύματος, από το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το ορατό (VIS), έως το υπεριώδες (UV).

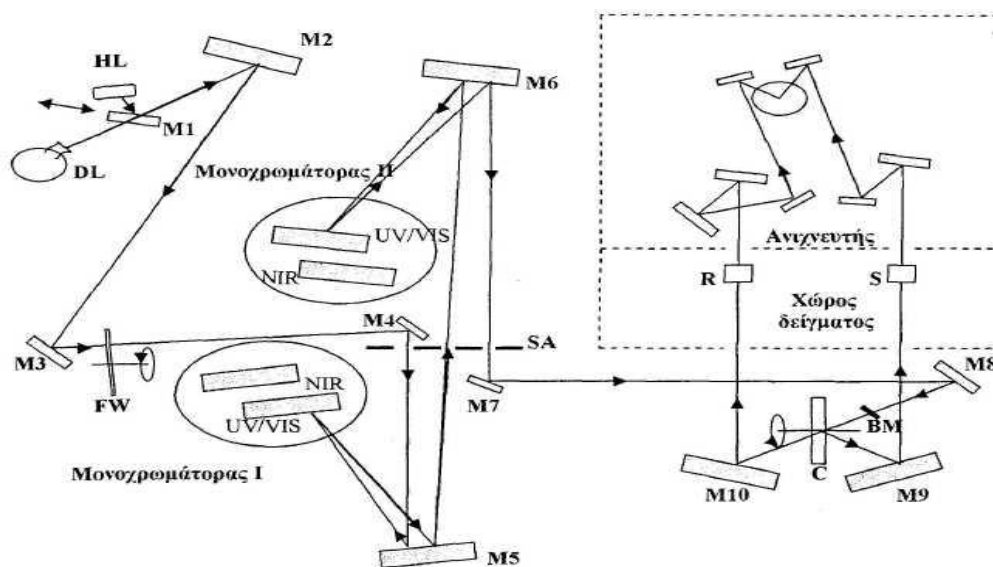
Για τη λειτουργία του οργάνου στο εγγύς υπέρυθρο και στο ορατό φάσμα, ο καθρέπτης M1 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα αλογόνου στον καθρέπτη M2, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει τη διέλευση της ακτινοβολίας από τη λάμπα δευτερίου. Για λειτουργία στο υπεριώδες, ο καθρέπτης M1 μετατοπίζεται κατάλληλα και ο M2 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα δευτερίου.

Οι δύο μονοχρωμάτορες της διάταξης αποτελούνται από δύο φράγματα, τα οποία επιλέγονται αυτόματα, με βάση το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Πιο αναλυτικά, το κάτοπτρο M1 κινείται έτσι ώστε να επιτρέπει την διέλευση τη ακτινοβολίας της χρησιμοποιούμενης πηγής προς τα υπόλοιπα οπτικά στοιχεία. Τα υπόλοιπα κάτοπτρα οδηγούν διαδοχικά την δέσμη στους δύο μονοχρωμάτορες οι οποίοι αποτελούνται από δύο ανακλαστικά φράγματα περίθλαξης, ένα για την περιοχή του ορατού – υπεριώδους και ένα για την περιοχή του κοντινού υπέρυθρου. Η περιστροφική θέση του ανακλαστικού φράγματος του πρώτου μονοχρωμάτορα, ανακλά μια συγκεκριμένη περιοχή του αναλυμένου φάσματος πίσω στο κάτοπτρο M5, η οποία και οδηγείται στο μονοχρωμάτορα II δια μέσω της σχισμής εξόδου-

εισόδου. Η περιστροφική θέση του δεύτερου φράγματος είναι συγχρονισμένη με εκείνη του πρώτου. Η τελικά εξερχόμενη δέσμη από την σχισμή εξόδου οδηγείται μέσω των M7 και M8 σε ένα περιστρεφόμενο διάφραγμα του οποίου το ένα τρίτο είναι ένα κάτοπτρο, το δεύτερο ένα άνοιγμα εξόδου, και το τρίτο μέρος είναι καλυμμένο. Η περιοχή του κατόπτρου στέλνει ένα κομμάτι της δέσμης στον M9 η οποία προσπίπτει στη συνέχεια στο δείγμα, ενώ η περιοχή του ανοίγματος οδηγεί κομμάτι της δέσμης, η οποία αποτελεί πλέον την δέσμη αναφοράς, στον M10 και στη συνέχεια στο σύστημα ανίχνευσης. Η σκοτεινή περιοχή δεν στέλνει σήμα και επιτρέπει στον ανιχνευτή να καθορίσει το μηδέν της μέτρησης. Οι δέσμες αναφοράς και δείγματος μέσω ανακλάσεων στα οπτικά του συστήματος ανίχνευσης, οδηγούνται σε φωτοπολλαπλασιαστή για την περιοχή UV-VIS ή σε κατάλληλο ανιχνευτή για την περιοχή NIR και στη συνέχεια αναλύονται στο λογισμικό του συνδεδεμένου με το σύστημα υπολογιστή.

Τα φράγματα περίθλασης που χρησιμοποιήθηκαν έχουν 1440 χαραγές/mm, το ακριβές εύρος λειτουργίας της συσκευής είναι μεταξύ 175-3200 nm και η ανάλυση του οργάνου κυμαίνεται μεταξύ 0.05-5 nm στις περιοχές UV-VIS και μεταξύ 0.2-20 nm στην περιοχή NIR [7], [15].



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του φασματοφωτομέτρου Perkin Elmer Lambda 19. Διακρίνονται οι λάμπες αλογόνου (HL) και δευτερίου (DL), οι δύο μονοχρωμάτορες, τα διάφορα κάτοπτρα M, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος S, ο χώρος τοποθέτησης του υποστρώματος R, προκειμένου να γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου και ο ανιχνευτής

4.2 Υπολογισμός του ενεργειακού διάκενου(E_g) με την μέθοδο του

Tauc

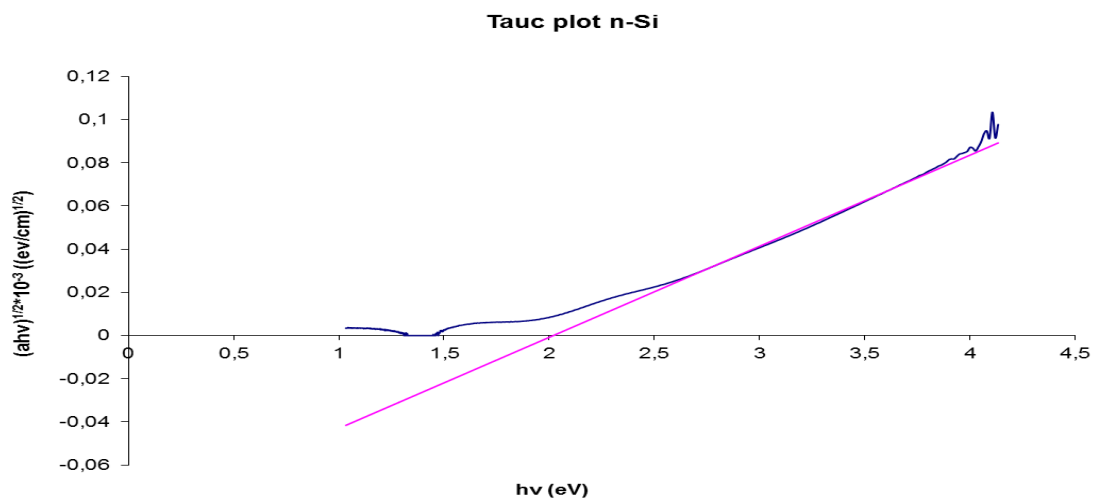
Η μέθοδος του Tauc ή το διάγραμμα του Tauc χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του οπτικού διάκενου στα άμορφα λεπτά υμένια.

Το διάγραμμα του Tauc είναι ένας βολικός τρόπος για την εμφάνιση του οπτικού φάσματος απορρόφησης ενός υλικού που καινοτομήθηκε από τον J.Tauc, ο οποίος απέδειξε ότι η ορμή δεν διατηρείται ακόμη και σε άμεση οπτική μετάβαση. Τυπικά το διάγραμμα Tauc δείχνει την ποσότητα $h\nu$ (ενέργεια του φωτονίου) στην τετμημένη και την ποσότητα $(\alpha h\nu)^r$ στην τεταγμένη, όπου α είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού. Η τιμή του εκθέτη r παριστάνει την φύση της μετάβασης, για παράδειγμα για έμμεσες μεταβάσεις το $r=1/2$. Ο συντελεστής απορρόφησης υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο 4.3.

$$A = -\log\left(\frac{T_g(1-R)}{T}\right) \quad (4.3)$$

Όπου T η διαπερατότητα του δείγματος, R η ανακλαστικότητα του δείγματος και T_g η διαπερατότητα του υποστρώματος του γυαλίου.

Το διάγραμμα που προκύπτει έχει ένα γραμμικό τμήμα που υποδηλώνει την έναρξη της απορρόφησης. Έτσι προεκτείνοντας την γραμμική αυτή περιοχή στην τετμημένη βρίσκουμε την τιμή του ενεργειακού μας διάκενου. Η παρακάτω εικόνα (4.3) δείχνει ένα τυπικό Tauc plot για ένα n-Si [5], [17].

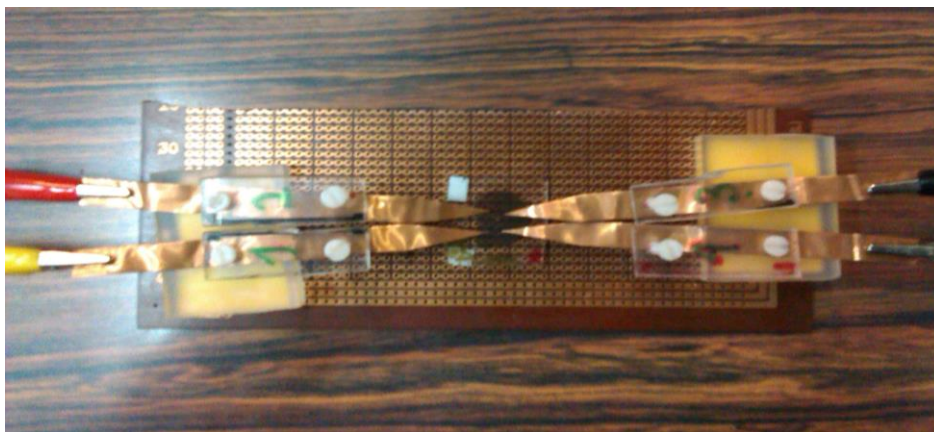


Εικόνα 4.3: Διάγραμμα Tauc για ένα n-Si

4.3 Πειραματική διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων

Η πειραματική διάταξη που θα περιγραφεί παρακάτω αναπτύχθηκε στο εργαστήριο του laser με σκοπό να είναι εύχρηστη σε όσον το δυνατόν περισσότερες σειρές ηλεκτρικών μετρήσεων. Ο κύριος στόχος ήταν να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις van der pauw και hall.

Ως βάση της διάταξης χρησιμοποιήθηκε μια μονωτική πλακέτα. Στις 2 άκρες της πλακέτας κολλήθηκαν 2 μεγάλα κομμάτια plexiglass διαστάσεων 4 x 3 x 0,8 cm. Στο κάθε κομμάτι από αυτά τα 2 plexiglass ανοίχθηκαν 2 σπειρώματα διαμέτρου 0,3 mm. Εν συνεχεία κόπηκαν άλλα 4 μικρά κομμάτια plexiglass διαστάσεων 4 x 1,2 x 0,3 cm, στα οποία ανοίχθηκαν από 2 σπειρώματα στις άκρες τους. Το ένα σπείρωμα χρησιμοποιήθηκε για να βιδωθεί το μικρό κομμάτι plexiglass πάνω στο μεγάλο. Έτσι βιδώθηκαν από 2 κομμάτια μικρά plexiglass πάνω σε ένα μεγάλο κομμάτι plexiglass. Παράλληλα κοπήκανε και 4 κομμάτια λεπτού φύλλου χαλκού διαστάσεων 10 x 0,8 cm, ενώ η μια τους πλευρά κόπηκε έτσι ώστε να είναι μυτερή. Τα 4 αυτά φύλλα χαλκού βιδώθηκαν ανάμεσα στα plexiglass αφού τους ανοίχθηκε σε μια πλευρά κυκλική διατομή διαμέτρου 0,3mm. Τα φύλλα του χαλκού χρησιμοποιήθηκαν σαν ηλεκτρόδια, αφού από την πίσω πλευρά που προεξείχε συνδέονται με το τροφοδοτικό και με το νανοβολτόμετρο (εικόνα 4.5) προκειμένου να γίνονται οι επιθυμητές ηλεκτρικές μετρήσεις. Στην εικόνα 4.4 απεικονίζεται η διάταξη.



Εικόνα 4.4 Πλακέτα για την χρήση ηλεκτρικών μετρήσεων



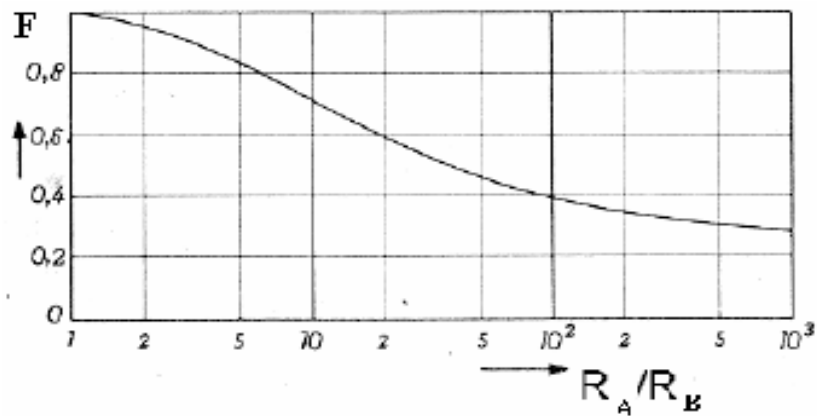
Εικόνα 4.5 Πάνω βλέπουμε το νανοβολόμετρο 2184 A Keithley ενώ κάτω τη πηγή ρεύματος 6220 Precision Current Source Keithley

4.3.1 Μέθοδος Van der Pauw

Σύμφωνα με τη μέθοδο van der Pauw το πρώτο μέγεθος που προσδιορίζεται με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων είναι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση (ρ). Για να βρεθεί η τιμή της πρέπει να προσδιοριστούν οι τιμές των δύο χαρακτηριστικών αντιστάσεων R_A , R_B που εμφανίζονται στον τύπο που ισχύει για ομογενή δείγματα:

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) \cdot F \quad (4.4)$$

όπου t το πάχος του υμενίου και ο F παράγοντας που προκύπτει από τη παρακάτω γραφική παράσταση και ελαχιστοποιεί το σφάλμα της μέτρησης.



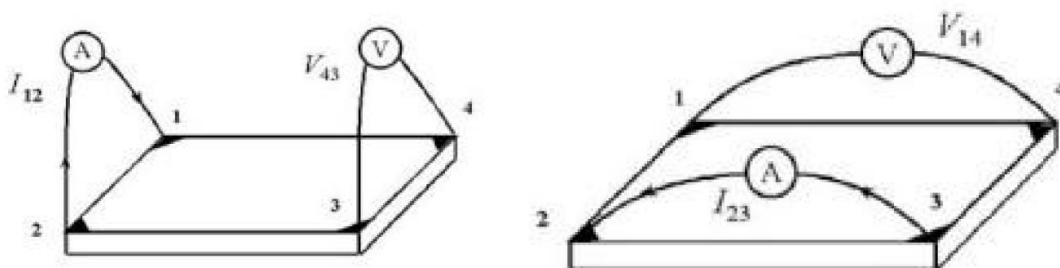
Εικόνα 4.6 Γραφική παράσταση υπολογισμού του παράγοντα F

Συγκεκριμένα, εμείς όμως χρησιμοποιήσαμε την εφαρμογή του excel goal seak προκειμένου να βρούμε την ειδική αντίσταση. Η τιμή της ειδικής αντίστασης δίνεται από την λύση του τύπου:

$$e^{-\pi \frac{R_A}{R_s}} + e^{-\pi \frac{R_B}{R_s}} = 1 \quad (4.5)$$

Η μέθοδος goal seak βασίζεται στην επαναληπτική μέθοδο επίλυσης εξισώσεων Newton-Raphson. Με αυτό τον τρόπο καταφέρνουμε να απαλλαγούμε απ' το μεγάλο σφάλμα που υπάρχει λόγω του F .

Για να βρεθούν οι τιμές των χαρακτηριστικών αντιστάσεων εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα I , με τη βοήθεια της πηγής ρεύματος, από την επαφή 1 προς την επαφή 2 (όπως φαίνεται στην εικόνα 4.7) και καταγράφεται η τιμή της τάσης V_{43} δηλαδή η τάση μεταξύ των επαφών 4 και 3, που δείχνει το βολτόμετρο.



Εικόνα 4.7 Σημεία μέτρησης πάνω στο δείγμα για τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών αντιστάσεων

Έπειτα, εφαρμόζεται ρεύμα από την επαφή 2 προς την επαφή 3 και μετράται η τάση V_{14} . Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για διάφορες τιμές ρευμάτων και υπολογίζεται η μέση τιμή των V_{43} , V_{14} και I_{12} , I_{23} . Οι R_A και R_B υπολογίζονται με τη βοήθεια του νόμου του Ohm [16].

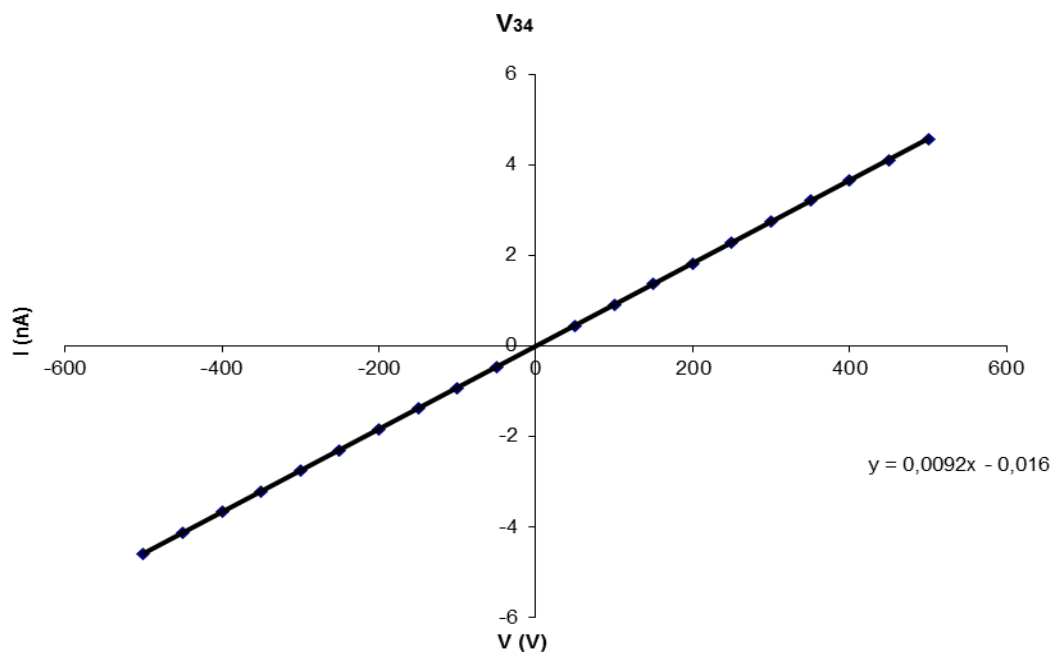
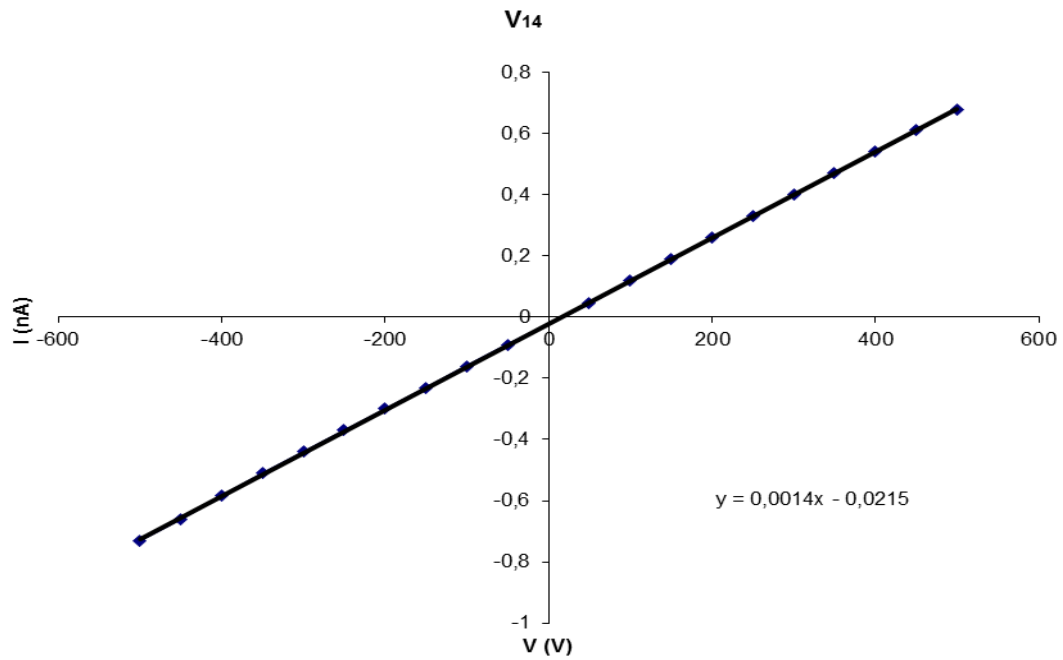
$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad \text{και} \quad R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (4.6)$$

Ενδεικτικά έγιναν μετρήσεις σε 2 δείγματα, ένα δείγμα πυριτίου και ένα δείγμα οξειδίου του ψευδαργύρου.

Για το δείγμα πυριτίου:

| I (nA) | V₁₄ (mV) | V₃₄ (mV) |
|---------------|----------------------------|----------------------------|
| 500 | 0,68 | 4,565 |
| 450 | 0,61 | 4,1 |
| 400 | 0,54 | 3,65 |
| 350 | 0,47 | 3,2 |
| 300 | 0,4 | 2,735 |
| 250 | 0,33 | 2,275 |
| 200 | 0,26 | 1,82 |
| 150 | 0,19 | 1,36 |
| 100 | 0,12 | 0,9 |
| 50 | 0,045 | 0,44 |
| -50 | -0,09 | -0,47 |
| -100 | -0,16 | -0,93 |
| -150 | -0,23 | -1,39 |
| -200 | -0,3 | -1,85 |
| -250 | -0,37 | -2,31 |
| -300 | -0,44 | -2,77 |
| -350 | -0,51 | -3,225 |
| -400 | -0,585 | -3,68 |
| -450 | -0,66 | -4,16 |
| -500 | -0,73 | -4,6 |

***Πίνακας 4.1** Μέτρηση της τάσης μεταβάλλοντας την ένταση του τροφοδοτικού στο υμένιο του πυριτίου με την μέθοδο van der pauw.*



Εικόνα 4.8 Γραφικές παραστάσεις των τάσεων V_{43} , V_{14} του πυριτίου. Η πάνω γραφική δείχνει το V_{14} και η κάτω το V_{34}

Από τις γραφικές παραστάσεις της εικόνας 4.8 υπολογίστηκαν οι R_A και R_B .

$R_A=1,4 \text{ M}\Omega$ και $R_B=9,2 \text{ M}\Omega$.

Κάνοντας τους απαραίτητους υπολογισμούς η ειδική αντίσταση υπολογίστηκε ίση με **$\rho=2,40 \pm 0,13 \text{ }\Omega\text{m}$** .

Για το οξείδιο του ψευδαργύρου είχαμε τα έξης αποτελέσματα:

| I_{12} (nA) | V_{34} (V) | I_{14} (μA) | V_{23} (V) |
|---------------|--------------|---------------|--------------|
| 100 | -2,2 | 1 | 43 |
| 80 | -1,75 | 0,8 | 30 |
| 60 | -1,3 | 0,6 | 20 |
| 40 | -0,87 | 0,4 | 10 |
| 20 | -0,43 | 0,2 | -1 |
| -20 | 0,43 | -0,2 | -22 |
| -40 | 0,85 | -0,4 | -32 |
| -60 | 1,28 | -0,6 | -42 |
| -80 | 1,69 | -0,8 | -51 |
| -100 | 2,1 | -1 | -60 |

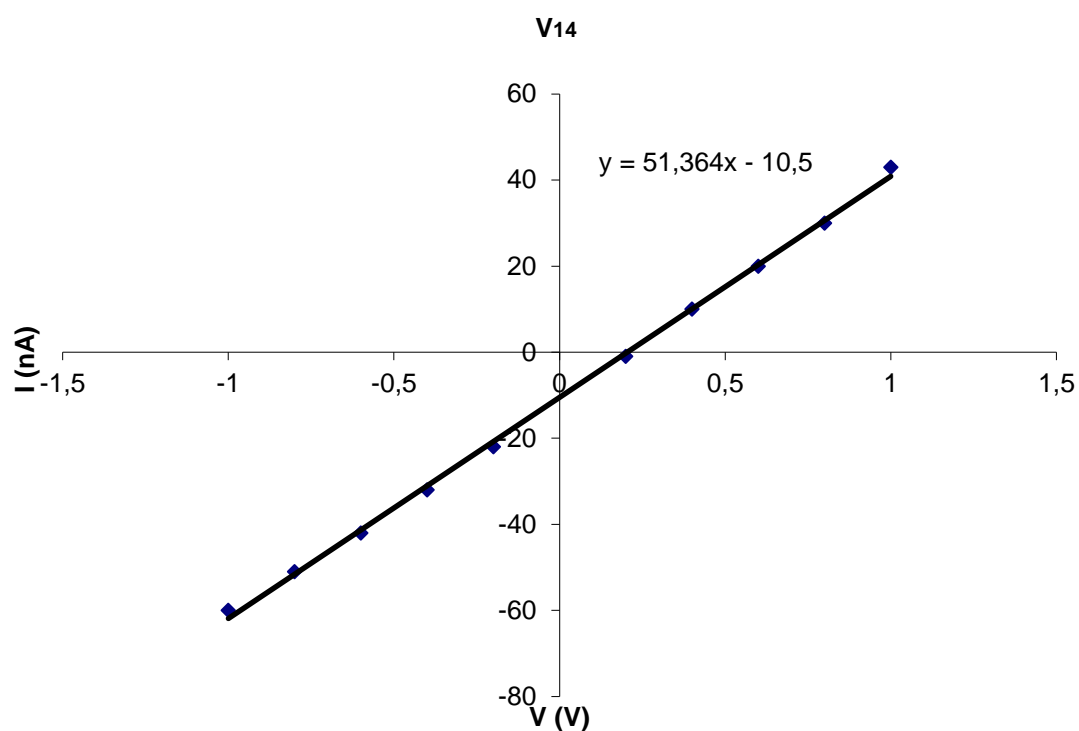
Πίνακας 2 Μέτρηση της τάσης μεταβάλλοντας την ένταση του τροφοδοτικού στο υμένιο του οξειδίου του ψευδαργύρου με την μέθοδο του van der raauw.

Από τις γραφικές παραστάσεις των εικόνων 4.9α και 4.9β υπολογίστηκαν οι R_A και R_B .

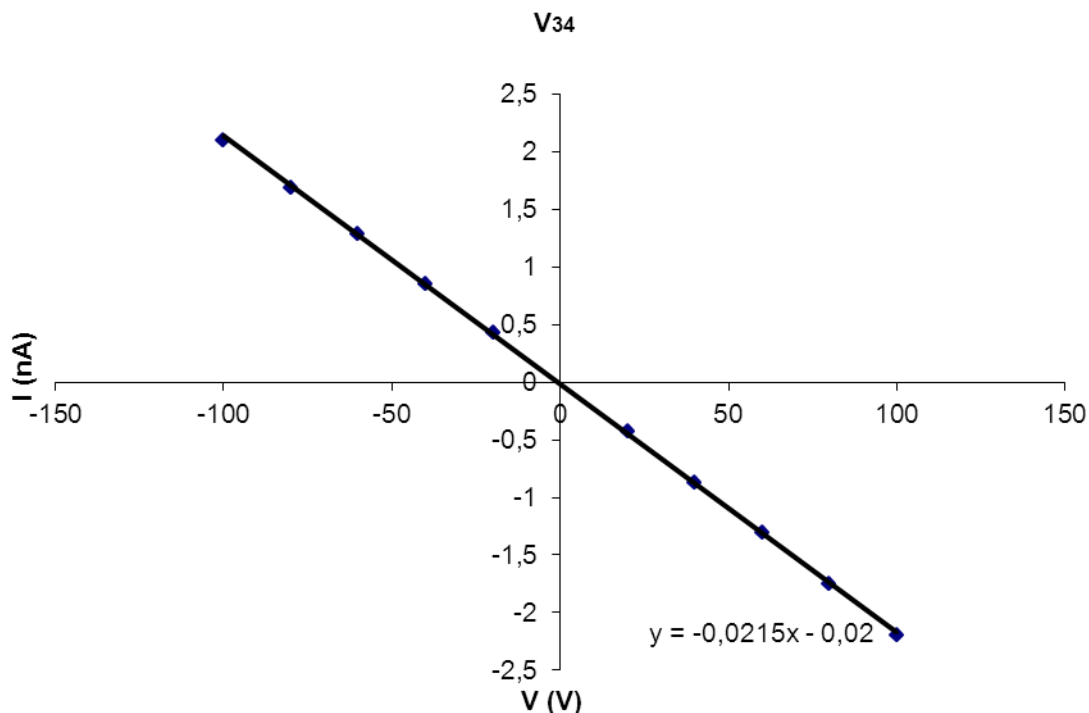
$R_A=21,5 \text{ M}\Omega$ και $R_B=51,4 \text{ M}\Omega$.

Κάνοντας τους απαραίτητους υπολογισμούς η ειδική αντίσταση υπολογίστηκε ίση με

$\rho=21,67 \pm 3,68 \text{ }\Omega\text{m}$.

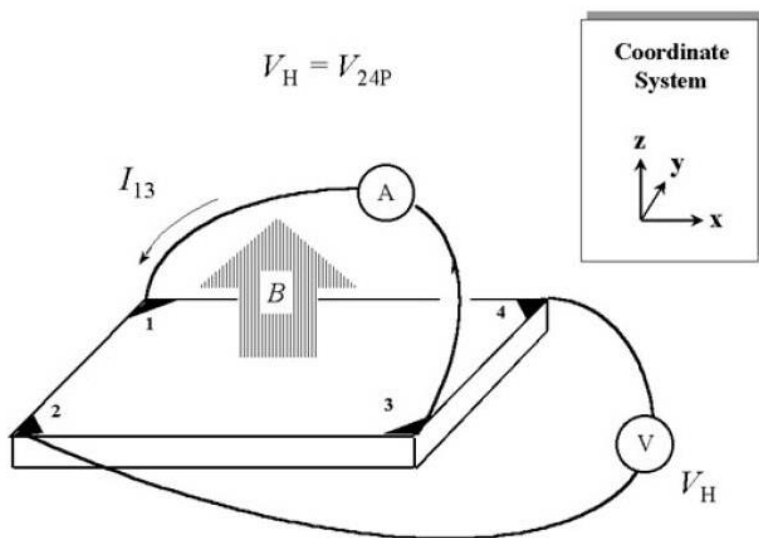


Εικόνα 4.9(α) Γραφική παράσταση της τάσης V_{14} του οξειδίου του ψευδαργύρου.



Εικόνα 4.9(β) Γραφική παράσταση των τάσεων V_{34} του οξειδίου του ψευδαργύρου.

4.3.2 Φαινόμενο Hall



Εικόνα 4.10 Μέτρηση τάσης Hall

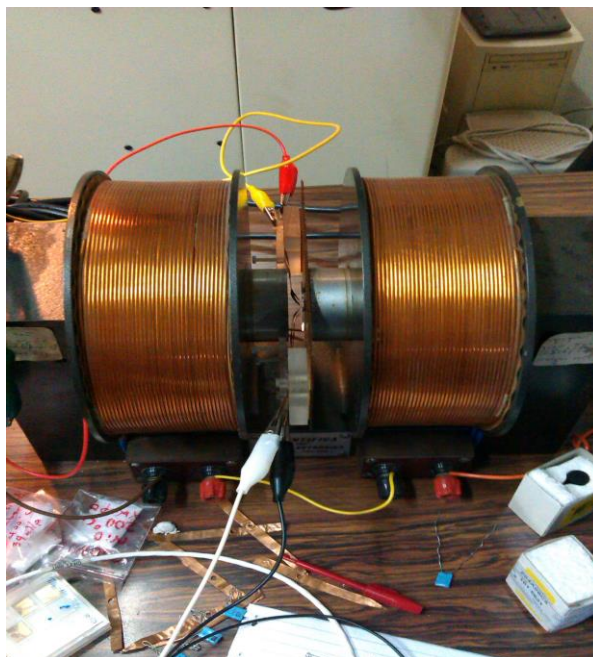
Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.10 οι ακροδέκτες συνδέονται διαφορετικά σε σχέση με τη μέθοδο van der Pauw, με το εξωτερικό κύκλωμα μέτρησης για την πραγματοποίηση των μετρήσεων του φαινομένου Hall. Η ιδέα είναι ίδια με τη μέθοδο van der Pauw, μόνο που το δείγμα τοποθετείται σε μαγνητικό πεδίο, όπου η μαγνητική ροή είναι κάθετη στην επιφάνεια του δείγματος. Σκοπός είναι να μετρηθεί

η τάση V_{24} ή όπως καλείται συνήθως τάση Hall V_H από την οποία θα υπολογιστεί ο συντελεστής Hall R_H .

Για το μαγνητικό πεδίο η πλακέτα μπήκε μέσα σε έναν ηλεκτρομαγνήτη όπως φαίνεται στην εικόνα 4.11. Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο αρχικά μετρήθηκε με ένα μαγνητόμετρο για διάφορες αποστάσεις των ολισμών του ηλεκτρομαγνήτη, και για διάφορες τιμές της έντασης του τροφοδοτικού του ηλεκτρομαγνήτη.

| I(A) | B(mT) 11mm | B(mT) 13mm |
|-------------|-------------------|-------------------|
| 0 | 39 | 33 |
| 0,5 | 104 | 90 |
| 1 | 204 | 177 |
| 1,5 | 329 | 280 |
| 2 | 437 | 387 |
| 2,5 | 525 | 451 |
| 3 | 610 | 540 |
| 3,5 | 680 | 607 |
| 4 | 735 | 660 |
| 4,5 | 778 | 706 |
| I(off) | 35 | 29 |

Πίνακας 3 Μέτρηση του μαγνητικού πεδίου του ηλεκτρομαγνήτη μεταβάλλοντας την ένταση του τροφοδοτικού του και την αποσταση των ολισμών.



Εικόνα 4.11 Διάταξη για μέτρηση του συντελεστή Hall.

Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση της τάσης Hall V_H κρατήθηκε μια σταθερή τιμή της έντασης I_{13} η οποία εφαρμόστηκε στο υμένιο και μεταβάλαμε την ένταση του τροφοδοτικού του μαγνητικού πεδίου. Επειδή το εύρος τιμών που μπορεί να εφαρμοστεί στην ένταση του τροφοδοτικού του μαγνητικού πεδίου ήταν μικρό (0-4,5 A), η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλήφθηκε για διάφορες τιμές της έντασης I_{13} . Για τον υπολογισμό του συντελεστή Hall R_H γίνεται μια γραφική παράσταση στην οποία χρησιμοποιούμε τις τιμές της τάσης Hall V_H , που μετρήθηκαν στον άξονα των y. Αντιστοιχούμε τις τιμές της έντασης του τροφοδοτικού του ηλεκτρομαγνήτη με τις τιμές της έντασης του μαγνητικού πεδίου που είχαν μετρηθεί με το μαγνητόμετρο. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιούνται στον άξονα των x της γραφικής παράστασης. Κάνοντας χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση της ευθείας α της γραφικής παραστασης. Από το πρόσημο της μετρούμενης τάσης Hall είναι δυνατός ο προσδιορισμός του τύπου του ημιαγωγού. Όταν ισχύει $V_H > 0$ ο ημιαγωγός είναι τύπου n, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι τύπου p.

Ο συντελεστής Hall ($\Omega\text{mm/T}$ ή cm^3/Cb) δίνεται τότε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_H = \frac{at}{I_{13}} \quad (4.7)$$

Όπου t το πάχος του υμενίου, I_{13} η τιμή της έντασης που εφαρμόστηκε στο υμένιο και α ο συντελεστής της ευθείας B - V_H , που υπολογίστηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βάση των μετρήσεων της τάσης Hall που πραγματοποιήθηκαν.

Η κινητικότητα (cm^2/Vsec) των φορέων του υμενίου επίσης είναι:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (4.8)$$

Όπου ρ η ειδική αντίσταση του υμενίου.

Και η συγκέντρωση των φορέων (cm^{-3}) του υμενίου είναι:

- Για n-τύπου ημιαγωγό:

$$n = \frac{1}{\mu r e_q} \quad (4.9\alpha)$$

- Για p-τύπου ημιαγωγό:

$$p = \frac{1}{\mu r h_q} \quad (4.9\beta)$$

Όπου e_q ή h_q το φορτίο του ηλεκτρονίου ή της οπής αντίστοιχα [18].

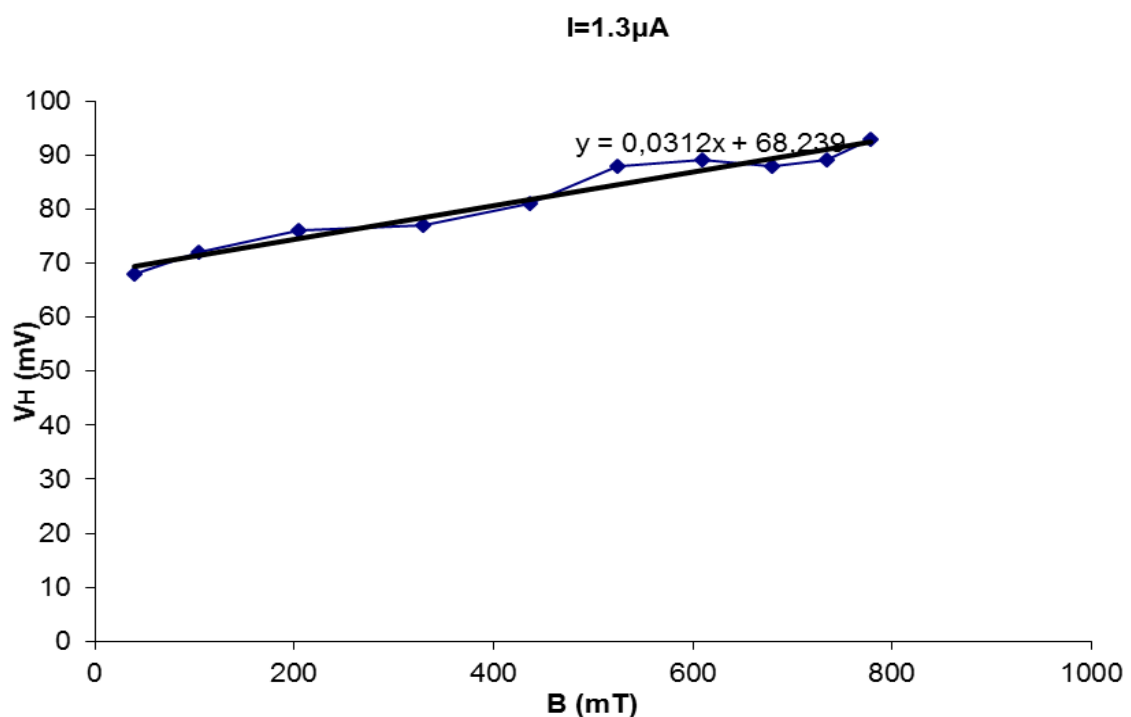
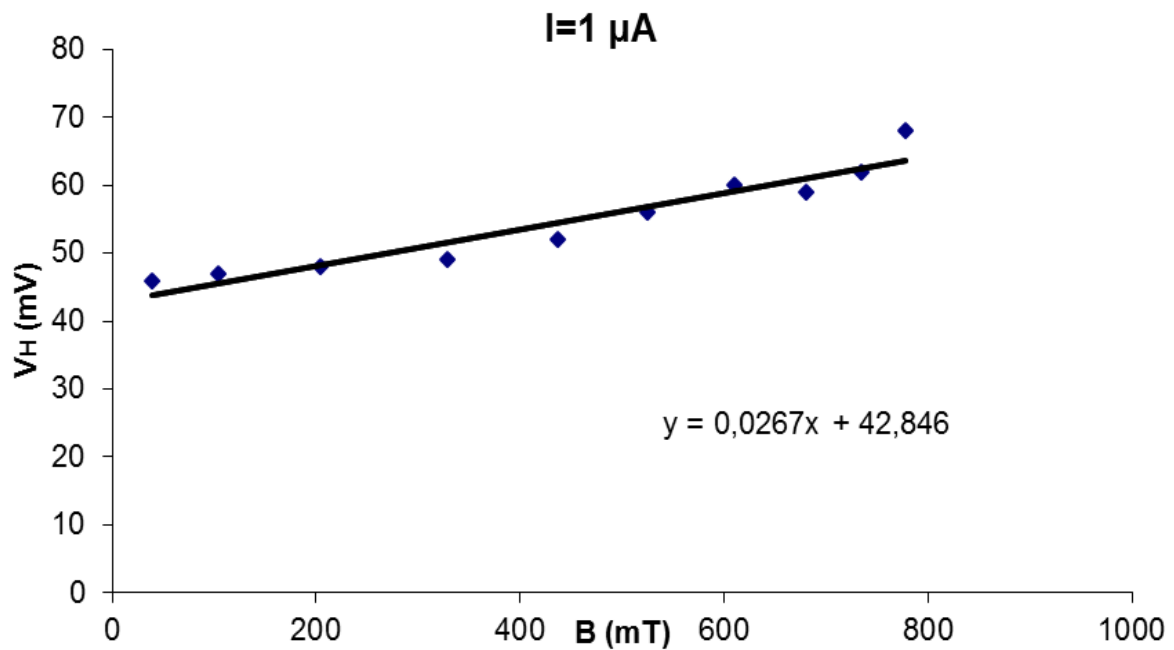
Ενδεικτικά έγιναν μετρήσεις σε ένα υμένιο πυριτίου.

Αποτελέσματα μέτρησης της τάσης Hall στο υμένιο πυριτίου: Έγιναν μετρήσεις εφαρμόζοντας 3 διαφορετικές εντάσεις στο δείγμα μας. Οι τιμές αυτές ήταν 1, 1.3 και 1.5 μA . Από την μέτρηση του υμενίου πήραμε τα εξής αποτελέσματα:

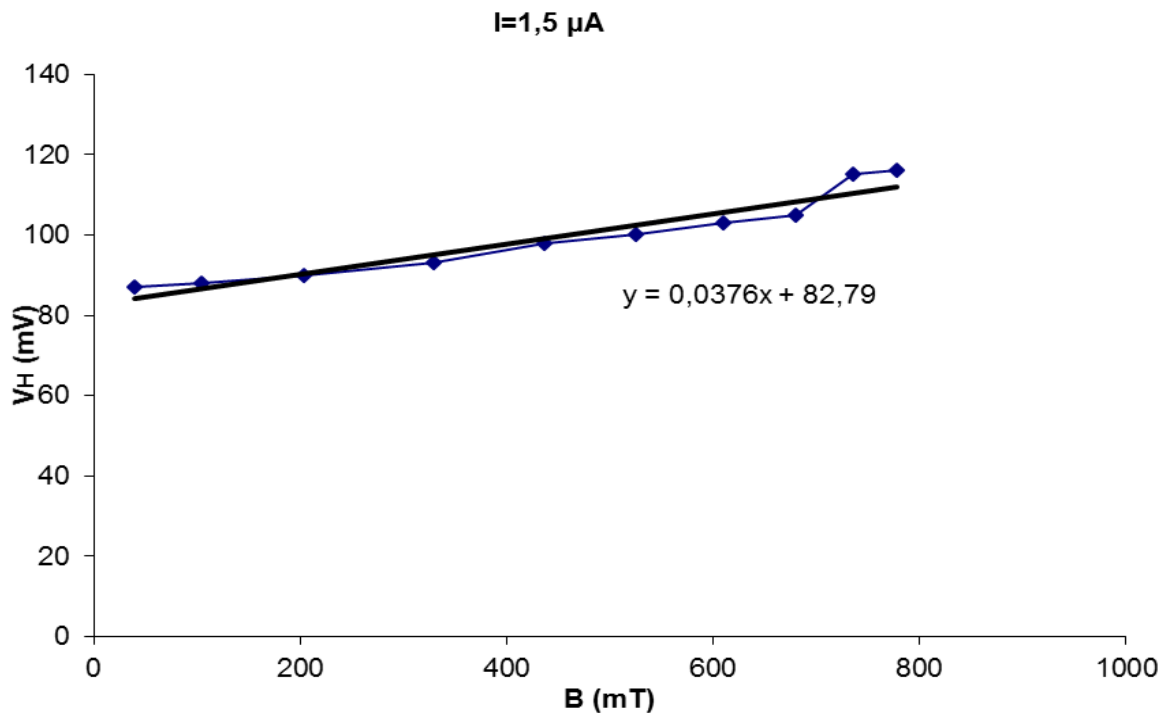
| I(A) | B(mT) 11mm | V _H (mV) 1 μA | V _H (mV) 1,3 μA | V _H (mV) 1,5 μA |
|------|------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | 39 | 46 | 68 | 87 |
| 0,5 | 104 | 47 | 72 | 88 |
| 1 | 204 | 48 | 76 | 90 |
| 1,5 | 329 | 49 | 77 | 93 |
| 2 | 437 | 52 | 81 | 98 |
| 2,5 | 525 | 56 | 88 | 100 |
| 3 | 610 | 60 | 89 | 103 |
| 3,5 | 680 | 59 | 88 | 105 |
| 4 | 735 | 62 | 89 | 115 |
| 4,5 | 778 | 68 | 93 | 116 |

Πίνακας 4 Μέτρηση της τάσης Hall του υμενίου του πυριτίου μεταβάλλοντας την ένταση του τροφοδοτικού του ηλεκτρομαγνήτη για τρεις διαφορετικές εντάσεις ρεύματος 1 μA , 1,3 μA και 1,5 μA .

Έγιναν οι γραφικές παραστάσεις της τάσης Hall συναρτήσει της έντασης του τροφοδοτικού του ηλεκτρομαγνήτη, από τις οποίες πήραμε τις τιμές της κλίσης για τον υπολογισμό του συντελεστή Hall.



Εικόνα 4.12(α) Γραφικές παραστάσεις της μαγνητικής ροής με την τάση Hall για το δείγμα πυριτίου, για εντάσεις του τροφοδοτικού ίσες με 1 μ A και 1,3 μ A.



Εικόνα 4.12(β) Γραφική παράσταση του μαγνητικού πεδίου με την τάση Hall για το δείγμα πυριτίου, για ένταση που εφαρμόστηκε στο υμένιο ίση με 1,5 μ A.

Τα αποτελέσματα που πήραμε είναι τα παρακάτω:

| I(μA) | $\alpha \pm \delta\alpha$ (V/T) | $R_H \pm \delta R_H$ (Ωmm/T) |
|-----------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1 | $0,027 \pm 0,003$ | $3,338 \pm 0,402$ |
| 1,3 | $0,031 \pm 0,001$ | $3,00 \pm 0,26$ |
| 1,5 | $0,038 \pm 0,004$ | $3,133 \pm 0,358$ |

Πίνακας 5 Αποτελέσματα του συντελεστή Hall για το υμένιο πυριτίου.

Έτσι από τον μέσο όρο των τριών τιμών του συντελεστή Hall που αναγράφονται στον πίνακα 4 υπολογίστηκε ο συντελεστής Hall $R_H = 3,2 \pm 0,2 \Omega$ mm/T = $3200 \pm 200 \text{ cm}^3/\text{Cb}$. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η κινητικότητα των φορέων $\mu = 13,3 \pm 1,1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, αλλά και η συγκέντρωση των φορέων αφού το δείγμα χαρακτηρίστηκε τύπου n, $n = 2,000 \times 10^{19} \pm 0,002 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

4.3.3 Μέτρηση αντίστασης με την μέθοδο των 2 σημείων (two probe measurement resistivity)

Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της αντίστασης των υμενίων που εναποτέθηκαν για τη μελέτη του υδρογονομένου πυριτίου. Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση τα υμένια εναποτέθηκαν ανάμεσα σε 2 στρώματα χρυσού. Τα 2 αυτά στρώματα του χρυσού χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια. Το ένα ηλεκτρόδιο ακουμπά στο πάνω στρώμα χρυσού και το άλλο στο κάτω στρώμα χρυσού και έτσι εφαρμόζοντας τις τιμές της έντασης που θέλουμε στο κάθε υμένιο παίρνουμε τις ανάλογες τιμές της τάσης. Από την γραφική παράσταση I-V που προκύπτει και με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζουμε την τιμή της αντίστασης. Χρησιμοποιώντας τους παρακάτω τύπους υπολογίζουμε την ειδική αντίσταση ρ και την αγωγιμότητα σ του υμενίου.

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (4.10)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.11)$$

Στους παραπάνω τύπους R είναι η αντίσταση που μετρήσαμε A (cm²) το εμβαδόν της επιφάνειας του πάνω στρώματος του χρυσού και d (nm) το πάχος του υμενίου [5].

4.4 Προφιλόμετρο

Το προφιλόμετρο είναι ένα όργανο που μετράει το προφίλ μιας επιφάνειας προκειμένου να υπολογιστεί η τραχύτητα της αλλά και το πάχος ενός υμενίου.

Ενώ η ιστορική έννοια του προφιλόμετρου ήταν παρόμοια με ενός φωνογράφου που μετρά μια επιφάνεια, όπως η επιφάνεια κινείται σε σχέση με τη γραφίδα επαφής, η έννοια αυτή αλλάζει με την εμφάνιση πολλών προφιλομετρικών τεχνικών χωρίς επαφή.

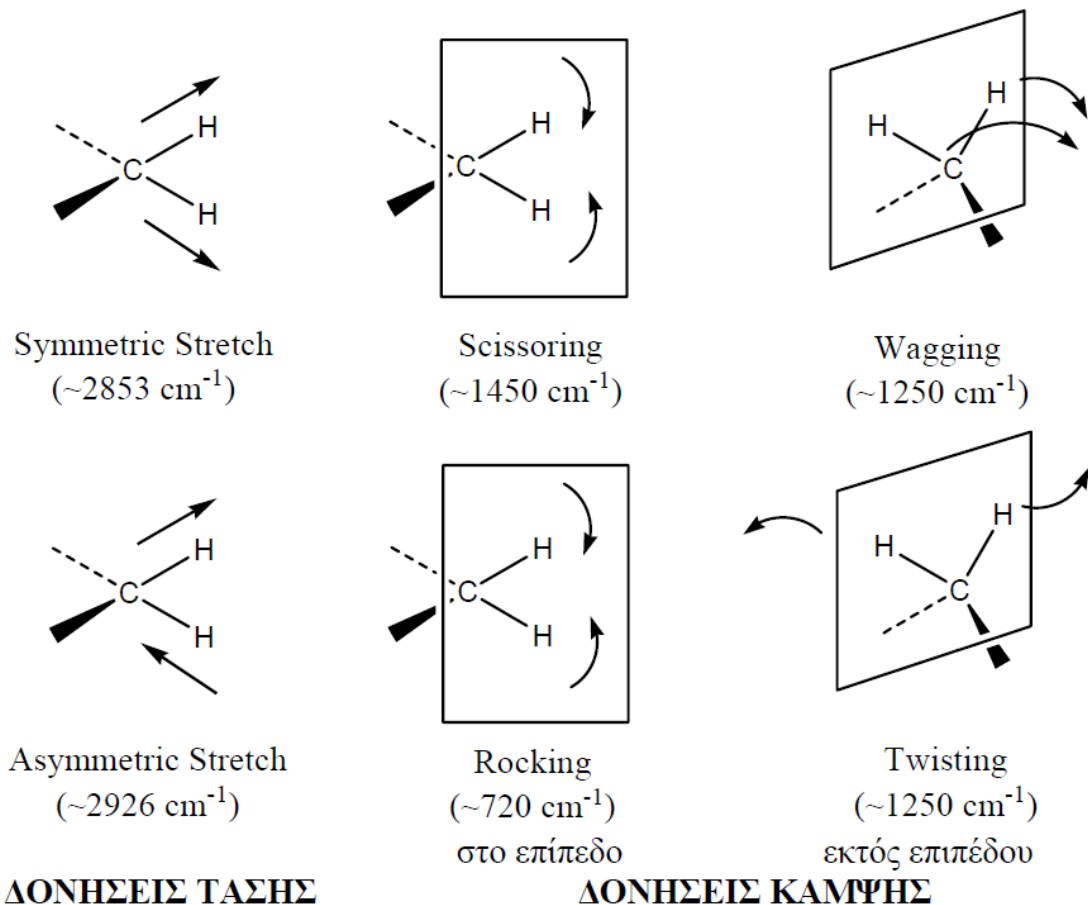
Το προφιλόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι προφιλόμετρο επαφής και η λειτουργία του θα περιγραφεί στην επόμενη παράγραφο.

Μια διαμαντένια γραφίδα κινείται κατακόρυφα σε επαφή με ένα δείγμα και στη συνέχεια κινείται πλευρικά κατά μήκος του δείγματος για μια καθορισμένη απόσταση, και δύναμη επαφής. Ένα προφιλόμετρο μπορεί να μετρήσει τις μικρές διακυμάνσεις της επιφάνειας βάση της κάθετης μετατόπισης της γραφίδας ως συνάρτηση της θέσης. Ένα τυπικό προφιλόμετρο μπορεί να μετρήσει τις μικρές κάθετες χαρακτηριστικές που κυμαίνονται από 10 nm μέχρι 1mm. Η θέση ύψους της διαμαντένιας γραφίδας παράγει ένα αναλογικό σήμα, το οποίο μετατρέπεται σε ένα ψηφιακό σήμα που αποθηκεύεται, αναλύεται και εμφανίζεται. Η ακτίνα της διαμαντένιας ακτίνας κυμαίνεται από 20 nm έως 50 μm και η οριζόντια ανάλυση ελέγχεται από την ταχύτητα σάρωσης και απ'τα δεδομένα ρυθμού δειγματοληψίας σήματος. Η δύναμη εντοπισμού της γραφίδας μπορεί να κυμαίνεται από λιγότερο από 1 μέχρι 50 χιλιοστόγραμμα [5].

4.5 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infared spectroscopy, IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπερύθρου μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με τη συχνότητα.

Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπερύθρου. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ [5].



Εικόνα 4.13 Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή.

Με βάση τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα (cm⁻³) των δεσμών υδρογόνου N_H που υπάρχουν στο εκάστοτε δείγμα υδρογονωμένου πυριτίου. Από την βιβλιογραφία [20], [21] βρήκαμε ότι αυτό μπορεί να γίνει για το υδρογονωμένο πυρίτιο χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση.

$$N_H = A_{2100} I_{2100} \quad (4.12)$$

Στην εξίσωση 4.12 χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό της πυκνότητας των δεσμών υδρογόνου την κορυφή της καμπύλης που προκύπτει στα 2100 cm⁻¹, όπως θα δούμε και παρακάτω στα αποτελέσματα στο 5^ο κεφάλαιο. Ο όρος I₂₁₀₀ αντιστοιχεί στο εμβαδόν που περικλείει η κορυφή που προκύπτει στα 2100 cm⁻¹. Βρέθηκε από την βιβλιογραφία ότι για το υδρογονωμένο πυρίτιο A₂₀₀₀ = 2.2 × 10²⁰ cm⁻² [20], [21].

4.6 Περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction (XRD))

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον W.C. Roentgen ο οποίος έλαβε και το πρώτο βραβείο Nobel Φυσικής στα 1901. Υπάρχει σήμερα πλήθος βιβλίων πάνω στις ακτίνες X και τις εφαρμογές τους. Οι ακτίνες X είναι μία μη καταστροφική μέθοδος δομικού προσδιορισμού των υλικών. Με το περιθλασίμετρο των ακτίνων X μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής ή άμορφης κατάστασης και της δομής των διαφόρων υλικών.

Η παραγωγή των ακτίνων X γίνεται μέσα σε ειδικές λυχνίες (ηλεκτρονικοί σωλήνες θερμιονικής εκπομπής) όπου ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια επιβραδύνονται απότομα κατά την πρόσπτωση τους σε μεταλλικό στόχο (αντικάθοδο) και εκπέμπονται φωτόνια (ακτίνες X).

Το φάσμα εκπομπής των ακτίνων X αποτελείται από μια συνεχή συνιστώσα («λευκή» ακτινοβολία) που είναι ανάλογη της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος. Προέρχεται από την πέδηση των ηλεκτρονίων για αυτό και λέγεται ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung).

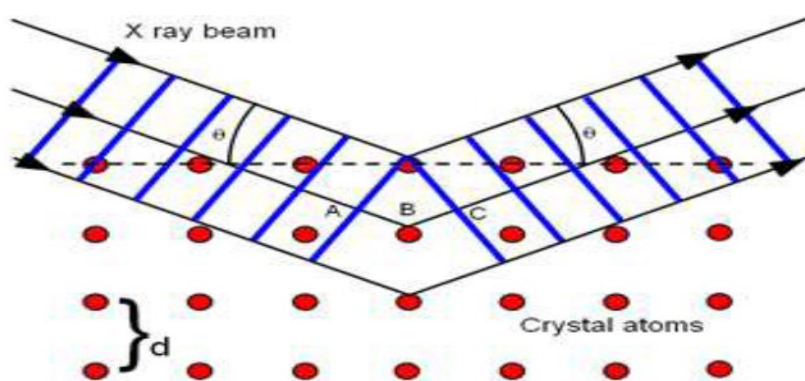
Περίπου το 95% του συνόλου των στερεών υλικών μπορούν να περιγραφούν ως κρυσταλλικά. Όταν οι ακτίνες X αλληλεπιδρούν με μια κρυσταλλική ουσία (φάση), παίρνουμε ένα πρότυπο περίθλασης. Το 1919, ο A. W. Hull εξέδωσε μία μελέτη με τίτλο «Μια νέα μέθοδος Χημικής Ανάλυσης». Σε αυτήν τόνισε ότι «... κάθε κρυσταλλική ουσία δίνει ένα πρότυπο, η ίδια ουσία, δίνει πάντα το ίδιο πρότυπο, και σε ένα μείγμα ουσιών, η κάθε ουσία παράγει το πρότυπο της ανεξάρτητα από τις άλλες.". Το πρότυπο περίθλασης των ακτίνων X μιας καθαρής ουσίας αποτελεί, ως εκ τούτου, το δακτυλικό αποτύπωμα της ουσίας. Η μέθοδος περίθλασης σκόνης είναι έτσι ιδανική για τον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση πολυκρυσταλλικών φάσεων. Σήμερα, έχουν συγκεντρωθεί και αποθηκευθεί σε μαγνητικά ή οπτικά μέσα ως πρότυπα, πρότυπα περίθλασης από περίπου 50.000 ανόργανες και 25.000 οργανικές ενός συστατικού, κρυσταλλικές φάσεις. Η κύρια χρήση της περίθλασης σκόνης είναι να προσδιοριστούν τα συστατικά ενός δείγματος μέσα από μια διαδικασία αναζήτησης/ταυτοποίησης. Επιπλέον, οι περιοχές κάτω από την κορυφή, σχετίζονται με το ποσοστό της κάθε φάσης που υπάρχει στο δείγμα.

Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) είναι μια πολύ σημαντική πειραματική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής των

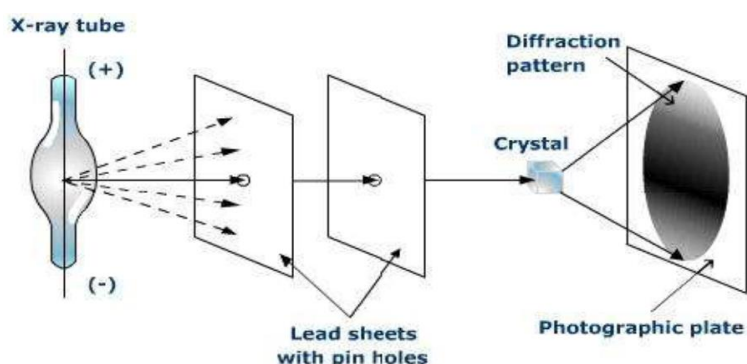
στερεών, περιλαμβάνοντας τις πλεγματικές σταθερές και την γεωμετρία, την ταυτοποίηση άγνωστων υλικών, τον προσανατολισμό μονοκρυστάλλων κ.α.. Σε αυτή την τεχνική, παράλληλη δέσμη ακτίνων X, με μήκος κύματος που κυμαίνεται από 0.7 έως 2 Å, προσπίπτει στο δείγμα και περιθλάται από τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.13)$$

όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης, d η απόσταση των ατομικών επιπέδων και θ η συμπληρωματική γωνία πρόσπτωσης (εικόνα 4.15). Η ένταση των περιθλώμενων ακτίνων X μετριέται σε συνάρτηση της γωνίας περίθλασης 2θ και του προσανατολισμού του δείγματος. Αυτός ο τρόπος περίθλασης χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης του δείγματος και για την μέτρηση των ιδιοτήτων της δομής του. Η περίθλαση ακτίνων X είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος και δεν απαιτείται περίπλοκη προετοιμασία του δείγματος, γεγονός που εξηγεί την ευρεία χρήση της μεθόδου XRD για τον χαρακτηρισμό των υλικών [19].



Εικόνα 4.14 Σχηματική απεικόνιση του νόμου του Bragg



Εικόνα 4.15 Περίθλαση ακτίνων X από κρύσταλλο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα συζήτηση

5.1 Στάδια- Βήματα της Πειραματικής διαδικασίας.

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα και η μελέτη της ανάπτυξης και επεξεργασίας του λεπτού υμενίου του πυριτίου.

Αρχικά ασχοληθήκαμε με την ανάπτυξη δομών λεπτών υμενίων υδρογονωμένου πυριτίου (Si:H) πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού (glass), και σε υπόστρωμα πυριτίου (Si bulk), που χρησιμοποιήσαμε στο Εργαστήριο laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Ε.Ι.Ε/ LATA. Η ανάπτυξη των υμενίων Si:H πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού (glass) και πυριτίου (Si bulk), πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης – PLD (Pulsed Laser Deposition).

Έλαβαν μέρος πέντε εναποθέσεις για ανάπτυξη υμενίων Si:H με πέντε διαφορετικές πιέσεις υδρογόνου (0, 5, 10, 15 και 20 Pa). Για την εναπόθεση των υμενίων χρησιμοποιήθηκαν εγγενείς στόχοι πυριτίου (i-Si).

Στη συνέχεια στα υμένια Si:H που παρήχθησαν, πάρθηκαν οπτικές μετρήσεις: Διαπερατότητας-Transmission (T%) και Ανακλαστικότητα-Reflectivity (R%), στο φωτοφασματομετρο (UV-VIS) στα δείγματα που είχαν εναποτεθεί πάνω σε γυαλί (glass), ενώ έγινε και φασματοσκοπία υπερύθρου στα δείγματα πάνω σε πυρίτιο (Si bulk), στο Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Ε.Ι.Ε/LATA. Με τη βοήθεια της εφαρμογής του προγράμματος Origin και καταχωρώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων R%, T% και IR, που πήραμε, απεικονίζουμε σε διαγράμματα τα αποτελέσματα. Για τον υπολογισμό του πάχους χρησιμοποιήθηκε το προφιλόμετρο του Ε.Ι.Ε.

Στη συνέχεια αναπτύχθηκαν τα ίδια ακριβώς υμένια πάνω σε γυαλί, με ένα στρώμα χρυσού από την κάτω πλευρά του υμενίου και άλλο ένα στρώμα χρυσού από την πάνω πλευρά, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια για τις ηλεκτρικές μετρήσεις των υμενίων. Τέλος σε αυτήν την σειρά δειγμάτων έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD).

5.2 Εναπόθεση λεπτών υμενίων Si:H

Αρχικά έγινε η διπλή εναπόθεση λεπτών υμενίων υδρογονωμένου πυριτίου πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού (glass), αλλά και πυριτίου (Si) στο Εργαστήριο laser του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Ε.Ι.Ε. .

Όπως προαναφέραμε, έγιναν πέντε σειρές εναποθέσεων, οι οποίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, με τον ίδιο στόχο πυριτίου, όπου μεταβάλαμε σε κάθε εναπόθεση την πίεση του υδρογόνου.

| | | | | | |
|---------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Κωδικός δείγματος | 060213 | 110213 | 130213 | 140213 | 180213 |
| Στόχος | i-Si | i-Si | i-Si | i-Si | i-Si |
| Πίεση H₂ (Pa) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Μήκος κύματος laser (nm) | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 |
| Διάρκεια εναπόθεσης (min) | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| Θερμοκρασία υποστρώματος (°C) | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 |
| Ενέργεια παλμού του laser (mJ/pulse) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Απόσταση στόχου-υποστρώματος (mm) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |

Πίνακας 5.1: Πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης των λεπτών υμενίων Si:H

Οι οπτικές ιδιότητες των εγγενών στρωμάτων είναι πολύ σημαντικές καθώς σε μια ηλιακή κυψέλη αποτελούν τον απορροφητή της διάταξης και ο σκοπός είναι να απορροφούν όσο το δυνατόν περισσότερα φωτόνια.

Οι οπτικές τους ιδιότητες (ανακλαστικότητα [R%], διαπερατότητα [T%] και απορροφητικότητα [A%]), εξαρτώνται έντονα από τις παραμέτρους εναπόθεσης. Τέσσερις σημαντικές από αυτές είναι: **α) η πίεση του υδρογόνου, β) η διάρκεια**

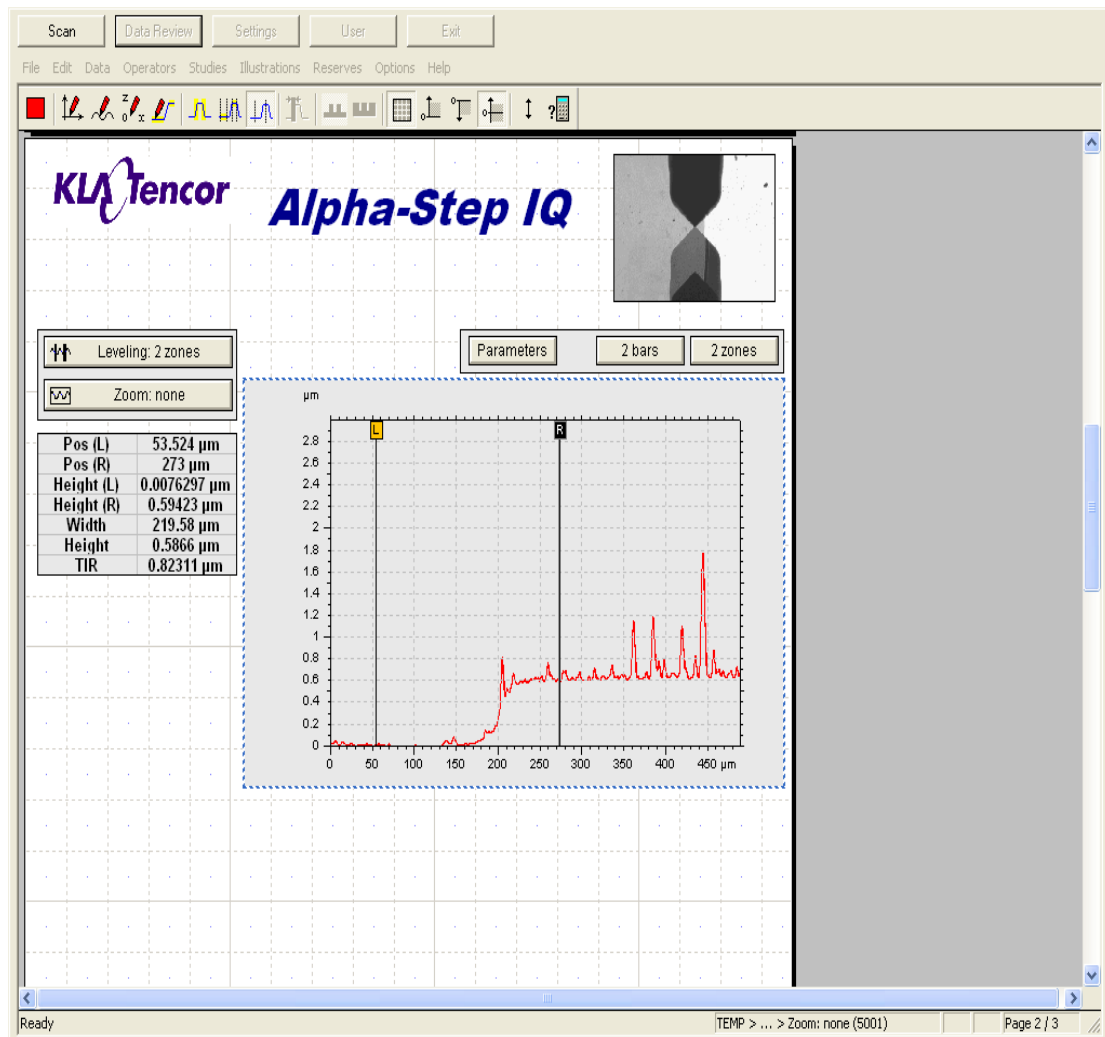
εναπόθεσης, καθώς και **γ) η θερμοκρασία του υποστρώματος** κατά την διάρκεια της εναπόθεσης.

Στις οπτικές ιδιότητες συμπεριλαμβάνεται και το ενεργειακό χάσμα (E_g), το οποίο για τους απορροφητές θέλουμε να είναι κοντά στο 1,34 eV σύμφωνα με το όριο των Shockley-Quisser [5]. Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι μικρό υπάρχει μεγαλύτερη απορρόφηση στο υλικό μας στην περιοχή του υπέρυθρου, αν όμως η τιμή του είναι αρκετά μικρή τότε έχουμε μεγάλη πτώση στην τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}). Αντιθέτως όσο μεγαλώνει το ενεργειακό μας χάσμα όλο και και μικραίνει η περιοχή στην οποία το υλικό μας απορροφά, ενώ παράλληλα έχουμε μεγάλη πτώση στην ένταση ανοιχτού κυκλώματος (I_{oc}).

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1 τα λεπτά υμένια αναπτύχθηκαν στην ίδια θερμοκρασία (140 °C) υποστρώματος, αλλά και στην ίδια ενέργεια παλμού του laser. Το υπόστρωμα θερμάνθηκε προκειμένου η ατομική δομή των υμενίων που θα εναποτεθούν να αποκτήσει μια πιο κρυσταλλική μορφή. Η ενέργεια επιλέχθηκε μεγάλη (25 mJoule/pulse) προκειμένου να έχουμε μεγαλύτερη αποδόμηση του υλικού μας κατά την διάρκεια της εναπόθεσης.

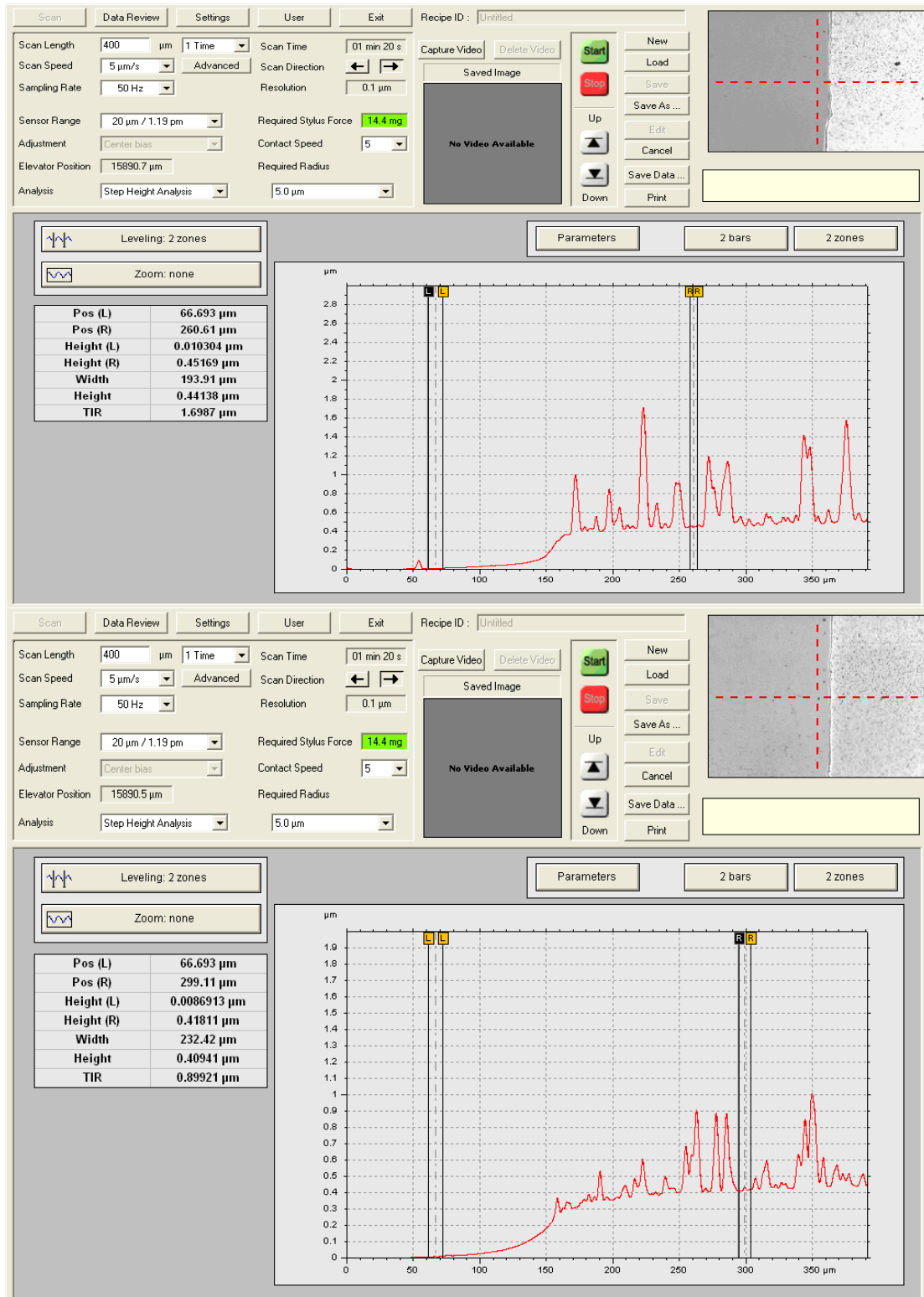
Η πίεση του υδρογόνου είναι η μόνη μεταβλητή συνθήκη. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 2.3, το υδρογόνο είναι που σχηματίζει δεσμούς με τους σπασμένους δεσμούς του πυριτίου, δηλαδή με τους δεσμούς που είναι ελεύθεροι και όχι συνδεδεμένοι με κάποιο άλλο άτομο πυριτίου. Αυτό είναι που κάνει το προκύπτον υμένιο μας να τείνει να γίνει σαν το κρυσταλλικό πυρίτιο, δηλαδή να έχει μια τάξη μικρής εμβέλειας. Όσο μεγαλύτερη ήταν η πίεση του υδρογόνου τόσο περισσότερο επηρεαζόταν το πάχος του υμενίου μας όπου έβγαινε όλο και μικρότερο. Αυτό συμβαίνει διότι το υδρογόνο μειώνει την ταχύτητα των κινούμενων σωματιδίων του στόχου που αποδομούσαμε.

Στις εικόνες 5.1-5.4 βλέπουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν στο προφίλομετρο, προκειμένου να υπολογιστούν τα πάχη των υμενίων. Παρατηρούνται πολλές κορυφές που οφείλονται σε σωματίδια πάνω στα υμένια.



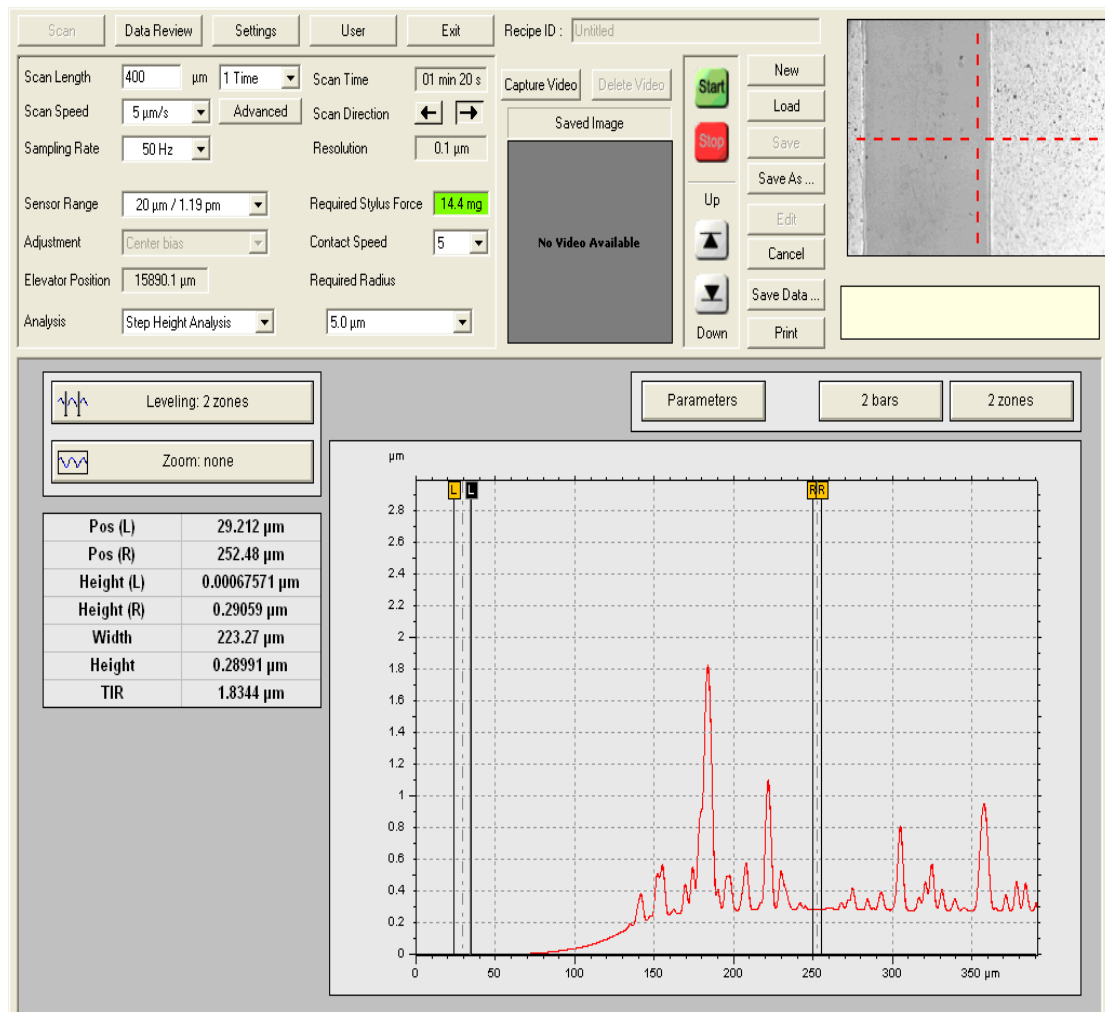
Εικόνα 5.1 Μέτρηση στο προφιλόμετρο του υμενίου με κωδικό 060213. Si υπό κενό.

Παρατηρούμε πως στο υμένιο που δεν είναι υδρογονωμένο, παρότι η επιφάνειά του παρουσιάζει κάποιες κορυφές η δομή του τείνει να γίνει ομοιόμορφη. Η απόκλιση από την ομοιομορφία οφείλεται στην μεγάλη ροή ενέργειας, που κάνει τα σωματίδια του πυριτίου να έχουν πολύ μεγάλη κινητική ενέργεια.

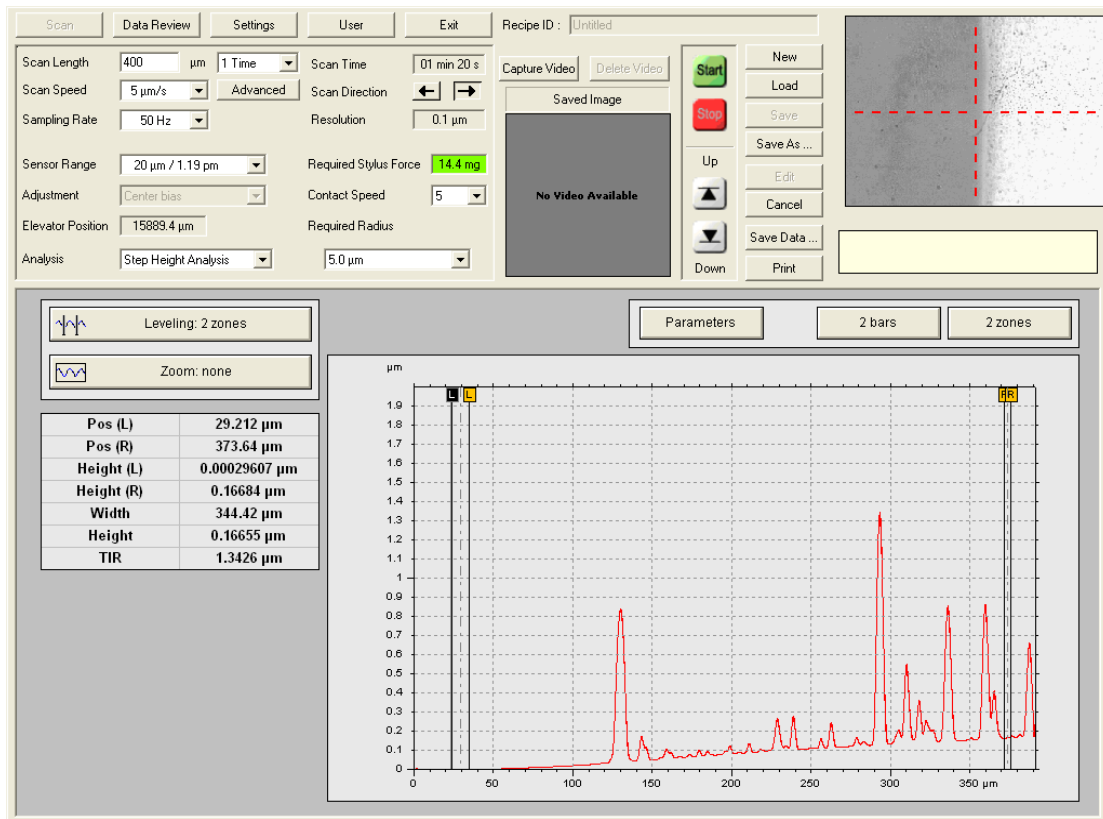


Εικόνα 5.2 Μετρήσεις στο προφιλόμετρο για τα δείγματα με κωδικούς 110213 και 130213. Στην πάνω φωτογραφία φαίνεται το πρωτο από τα δύο που έγινε υπό πίεση 5 Pa H₂ ενώ στη κάτω το δεύτερο που έγινε υπό πίεση 10 Pa H₂.

Τα υδρογονωμένα υμένια χαρακτηρίζονται από την μεγάλη ανομοιομορφία που υπάρχει στην επιφάνειά τους και τις πολλές κορυφές σωματιδίων. Επίσης παρατηρούμε ότι σε σχέση με το μη υδρογονωμένο πυρίτιο είναι παρουσιάζουν μείωση του πάχους όσο αυξάνουμε την πίεση, ενώ στην άκρη τους δεν σχηματίζουν ένα απότομο σκαλοπάτι όπως συμβαίνει στην περίπτωση του μη υδρογονωμένου πυριτίου.



Εικόνα 5.3 Μέτρηση στο προφιλόμετρο του υμενίου με κωδικό 140213. Το υμένιο εναποτέθηκε υπο πίεση 15 Pa H₂.

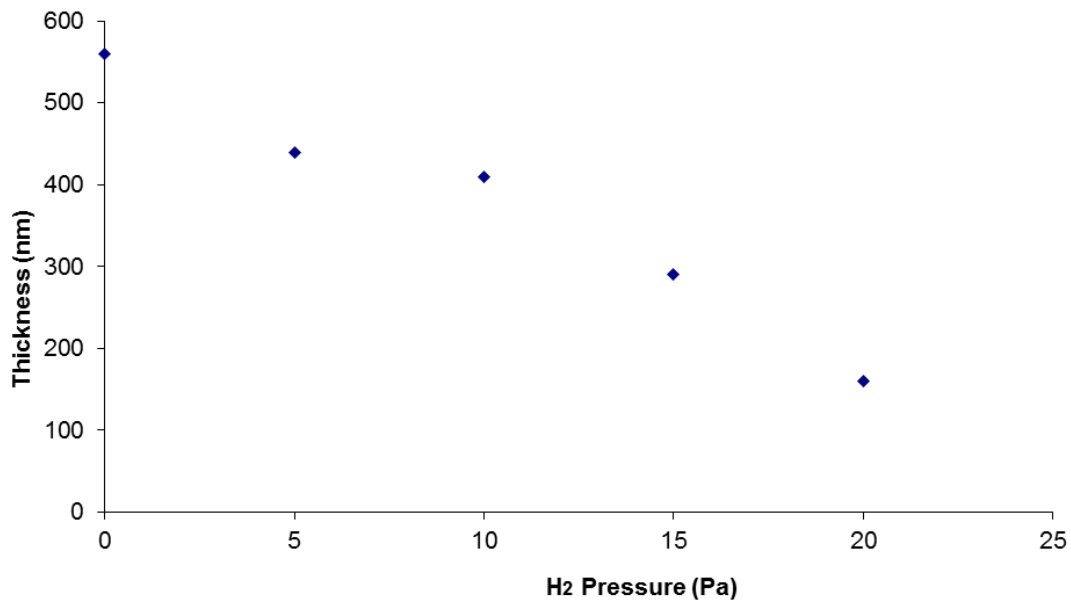


Εικόνα 5.4 Μέτρηση στο προφιλόμετρο του υμενίου με κωδικό 180213. Το υμένιο εναποτέθηκε υπο πίεση 20 Pa H₂.

Στον πίνακα 5.2 φαίνονται οι τιμές του πάχους που μετρήθηκαν στα υμένια που εναποτέθηκαν για τις διάφορες πιέσεις υδρογόνου, ενώ στην εικόνα 5.5 φαίνεται και η αντίστοιχη γραφική παράσταση. Από εκεί παρατηρούμε ότι το πάχος τείνει να μειώνεται γραμμικά.

| Πίεση H ₂ (Pa) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Πάχος (nm) | 560 | 440 | 410 | 290 | 160 |

Πίνακας 5.2 Μεταβολή του πάχους των υμενίων υδρογονωμένου πυριτίου αυξάνοντας την πίεσης του H₂.



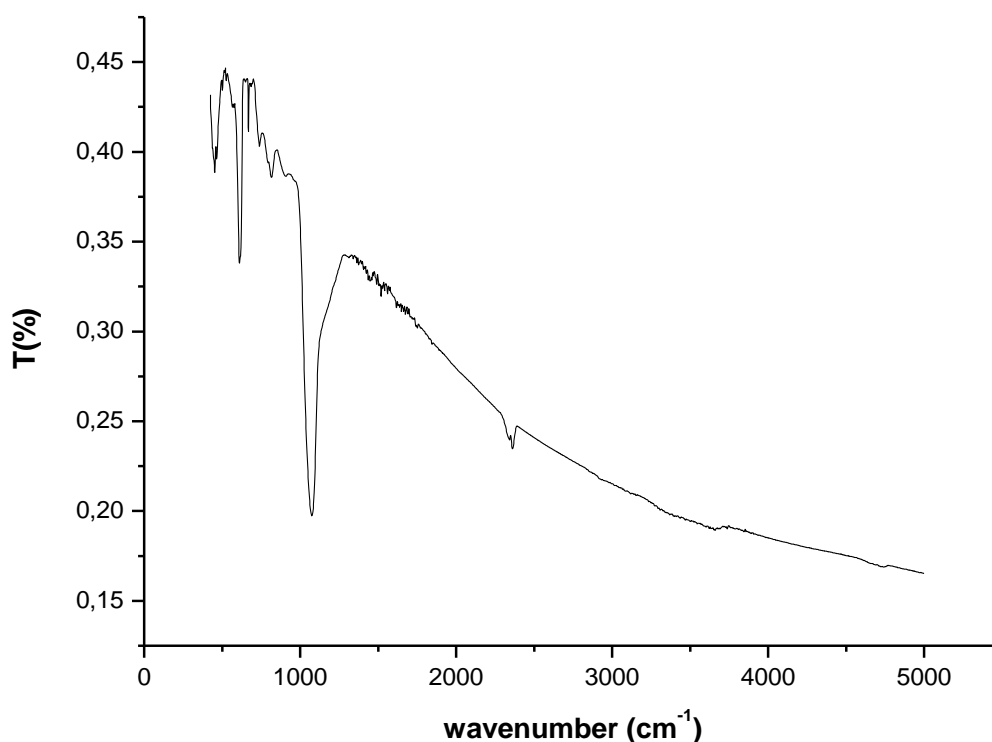
Εικόνα 5.5 Γραφική παράσταση μεταβολής του πάχους σε συνάρτηση με την πίεση του υδρογόνου.

Η μείωση του πάχους όσο αυξάνουμε την πίεση του υδρογόνου είναι αναμενόμενη καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση του αερίου, γίνονται όλο και περισσότερες κρούσεις του πυριτίου με το υδρογόνο και έτσι τα σωματίδια που καταλήγουν στο υπόστρωμα είναι λιγότερα.

5.3 Μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR)

Η επόμενη μέτρηση που πραγματοποιήθηκε ήταν αυτή της φασματοσκοπίας υπέρυθρου. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα που εναποτέθηκαν πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. Έτσι η πρώτη μέτρηση που έγινε ήταν αυτή του υποστρώματος και μπορούμε να την δούμε στην εικόνα 5.6. Παρατηρούμε τέσσερις μεγάλες κορυφές στα 453, 611, 816, 1074 cm^{-1} . Η καμπύλη στα 611 cm^{-1} αντιπροσωπεύει τις δονήσεις των ατόμων του πυριτίου [23], [25]. Οι υπόλοιπες αντιπροσωπεύουν κατά σειρά τις ταλαντώσεις κλυδωνισμού (rocking), κάμψεων (bending) και δονήσεων (stretching) μεταξύ των ατόμων πυριτίου και οξυγόνου (Si-O) [23], [24]. Η παρουσία του οξυγόνου οφείλεται στο ότι είχε σχηματιστεί στρώμα

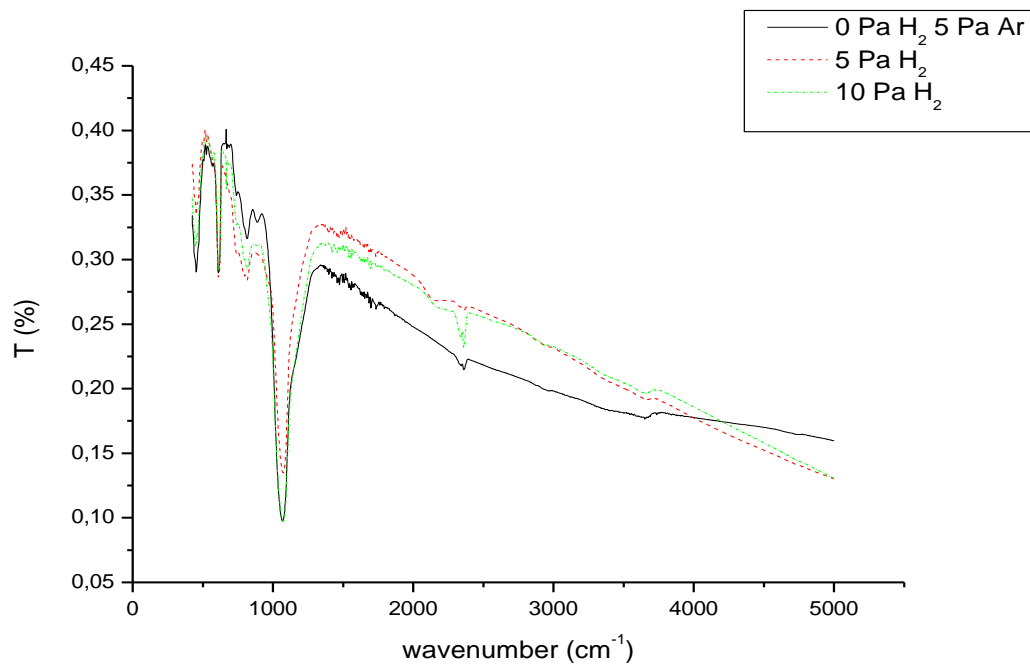
οξειδίου στην επιφάνεια των υποστρωμάτων. Η κορυφή που φαίνεται στα 2350 cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία διοξειδίου του άνθρακα στον αέρα. Τέλος 2 ακόμα πιο μικρές κορυφές που φαίνονται να υπάρχουν στα $526, 670\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται μάλλον σε οπτικά φωνόνια [25], [26].



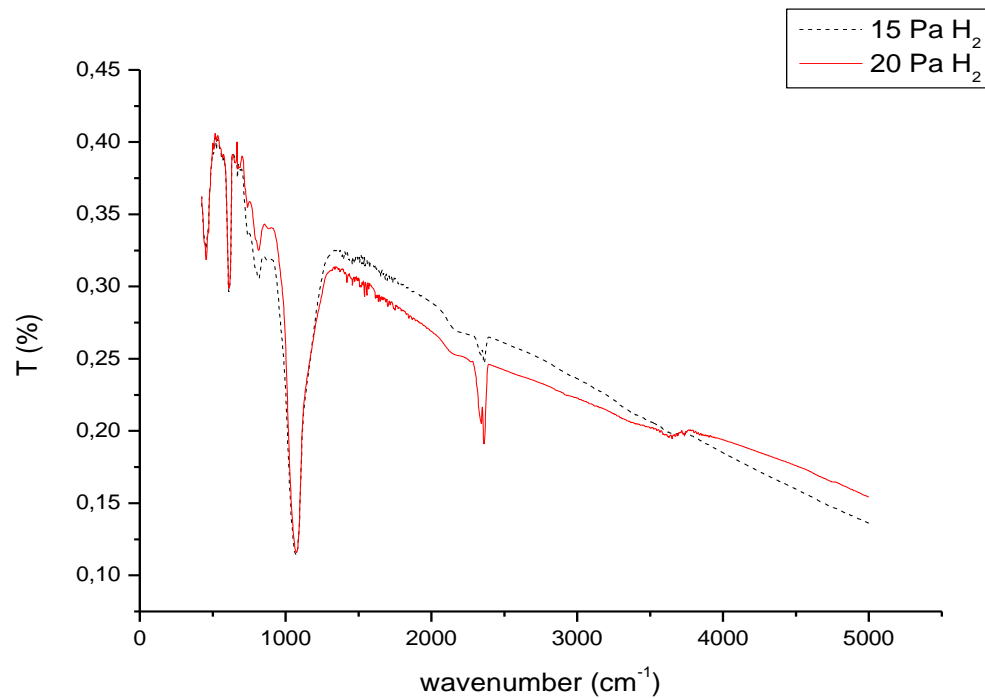
Εικόνα 5.6 Υπέρυθρο φάσμα του υποστρώματος πυριτίου.

Στη συνέχεια, έγιναν οι μετρήσεις στα υμένια που εναποτέθηκαν. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις εικόνες 5.7α και 5.7β. Οι κορυφές που φάνηκαν στην μέτρηση του υποστρώματος προκύπτουν ξανά. Από εκεί και πέρα υπάρχει άλλη μια κορυφή στα 2100 cm^{-1} που οφείλεται στις δονήσεις πυριτίου-υδρογόνου [20], [21], [22]. Το υμένιο το οποίο θέλαμε να μην είναι υδρογονωμένο, εναποτέθηκε σε περιβάλλον Αργού και συγκεκριμένα υπο πίεση 5 Pa και όχι υπο κενό, προκειμένου η ατμόσφαιρα στον θάλαμο εναπόθεσης να είναι πιο αδρανής.

(α)



(β)

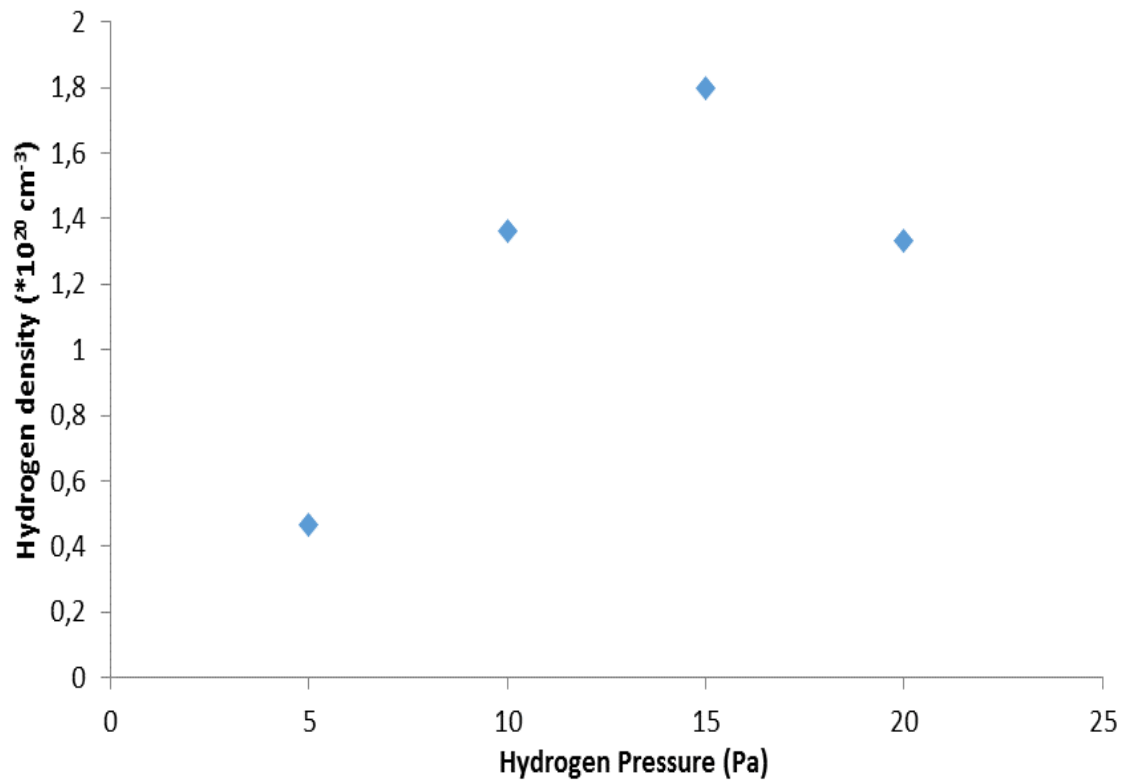


Εικόνα 5.7 Υπέρυθρο φάσμα των δειγμάτων (α) υπό κενό, με 5, 10 Pa H₂ και (β) με 15, 20 Pa H₂

Με βάση αυτές τις μετρήσεις, μας είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πυκνότητα των δεσμών υδρογόνου. Αυτό θα γίνει χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.11. Υπολογίστηκαν αρχικά τα εμβαδά των περιοχών που περικλείονται κάτω από την καμπύλη που αντιστοιχεί στους δεσμούς πυριτίου-υδρογόνου στα 2100 cm^{-1} . Κατόπιν πολλαπλασιάζοντας τα εμβαδά με την σταθερά A_{2100} που βρήκαμε στην βιβλιογραφία ίση με $2,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ [20] υπολογίσαμε την πυκνότητα των δεσμών. Στον πίνακα 5.3 υπάρχουν οι τιμές του εμβαδού και της πυκνότητας των δεσμών για το εκάστοτε δείγμα. Βλέπουμε ότι μέχρι τα 15 Pa όσο αυξάνουμε την πίεση του υδρογόνου, αυξάνεται και η πυκνότητα των δεσμών υδρογόνου στο δείγμα μας. Στη συνέχεια βλέπουμε ότι η πυκνότητα των δεσμών μειώνεται. Το αποτέλεσμα μας συμφωνεί και με άλλες μελέτες [22], [27], και η πτώση της πυκνότητας των δεσμών μετά τα 15 Pa οφείλεται στο ότι στον θάλαμό μας υπάρχει πλέον πάρα πολύ μεγάλη ποσότητα ατόμων υδρογόνου, που αντί να σχηματίζουν δεσμούς με τα άτομα του πυριτίου εξάγουν κάποια από τα ήδη συνδεδεμένα στην επιφάνεια του υμενίου που σχηματίζεται.

| H_2 (Pa) | Εμβαδό (cm^{-1}) | Πυκνότητα δεσμών ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------|
| 5 | 0,21106 | 0,46 |
| 10 | 0,619 | 1,36 |
| 15 | 0,81684 | 1,80 |
| 20 | 0,60648 | 1,33 |

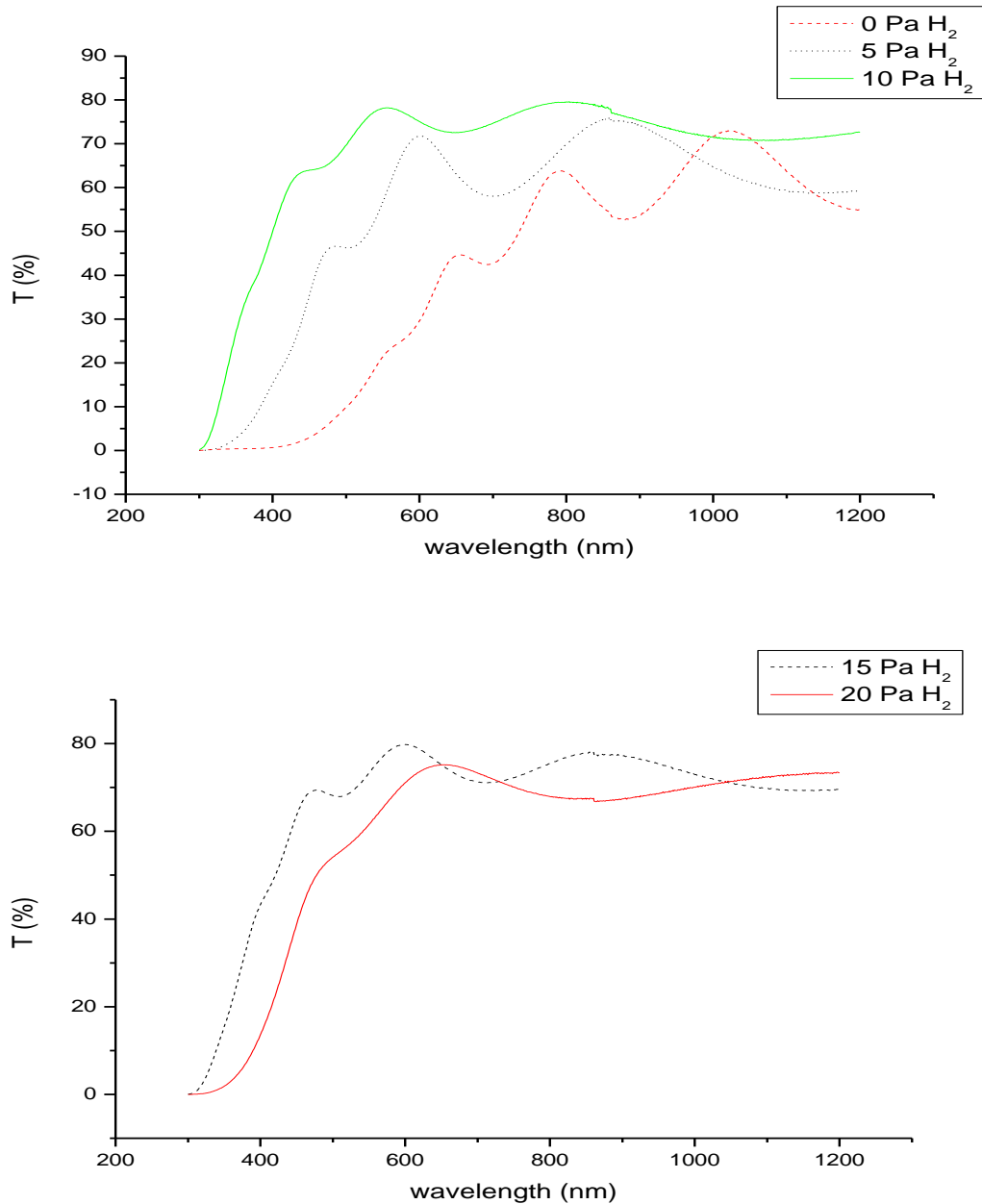
Πίνακας 5.3 Οι τιμές των εμβαδών και της πυκνότητας των δεσμών υδρογόνου των υμενίων που εναποτέθηκαν.



Εικόνα 5.8 Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας δεσμών υδρογόνου μεταβάλλοντας την πίεση του H_2 .

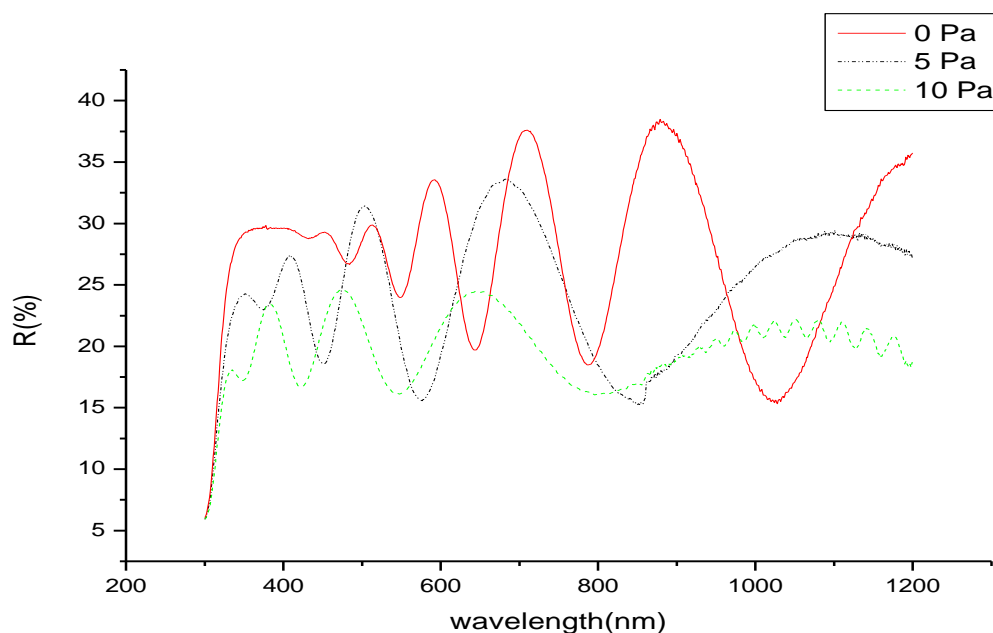
5.4 Οπτικές μετρήσεις

Στη συνέχεια της εργασίας έγιναν οπτικές μετρήσεις στα υμένια που εναποτέθηκαν πάνω στο γυαλί στο φασματοφωτόμετρο (UV-VIS). Έγιναν μετρήσεις διαπερατότητας, ανακλαστικότητας και με βάση τα αποτελέσματά τους, υπολογίστηκε το ενεργειακό διάκενο κάθε υμενίου.

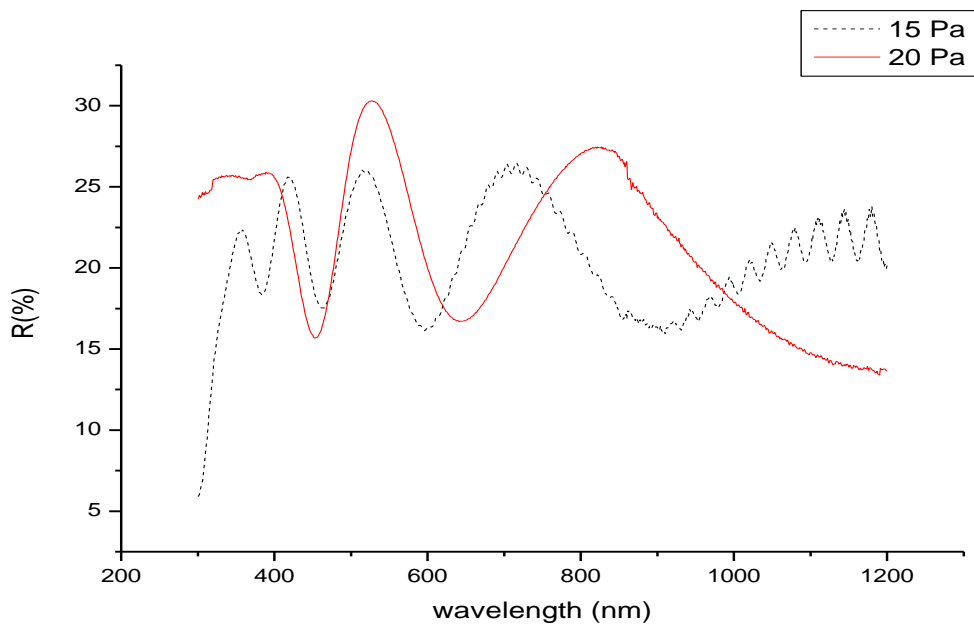


Εικόνα 5.9 Απεικόνιση της διαπερατότητας των υμενίων. Στο πάνω μέρος της εικόνας βλέπουμε τις μετρήσεις για πιέσεις από 0-10 Pa H₂ και στο κάτω μέρος τις μετρήσεις για πιέσεις 15 και 20 Pa H₂.

Από την εικόνα 5.9 παρατηρούμε ότι το υδρογόνο αυξάνει την διαπερατότητα του υλικού. Παρόλα αυτά βλέπουμε ότι στο υμένιο που εναποτέθηκε υπό πίεση υδρογόνου 20 Pa η διαπερατότητα μειώνεται, δεδομένου ότι το πάχος του είναι αρκετά πιο λεπτό σε σχέση με τα υπόλοιπα υμένια και το πιο μικρό πάχος έπρεπε να δίνει αυξημένη διαπερατότητα. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι αναμενόμενη. Όταν εισάγουμε το υδρογόνο στο πυρίτιο, εκείνο σχηματίζει δεσμούς με τους σπασμένους ή ελεύθερους δεσμούς του πυριτίου. Κάτα αυτόν τον τρόπο στο υδρογονωμένο πυρίτιο προκύπτει μια τοπική τάξη στην ατομική του δομή. Έτσι το υδρογόνο αυξάνει την διαπερατότητα των υμενίων. Όταν ανεβάζουμε την πίεση του υδρογόνου πάνω από τα 15 Pa γίνονται λιγότεροι δεσμοί πυριτίου-υδρογόνου όπως αναλύσαμε στην προηγούμενη ενότητα. Έτσι η διαπερατότητα του υλικού μειώνεται σταδιακά. Γενικά ο απορροφητής πρέπει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη διαπερατότητα, όσο και ανακλαστικότητα προκειμένου να είναι μεγαλύτερη η απορρόφηση. Στις εικόνες 5.10 και 5.11 βλέπουμε τα φάσματα της ανακλαστικότητας.



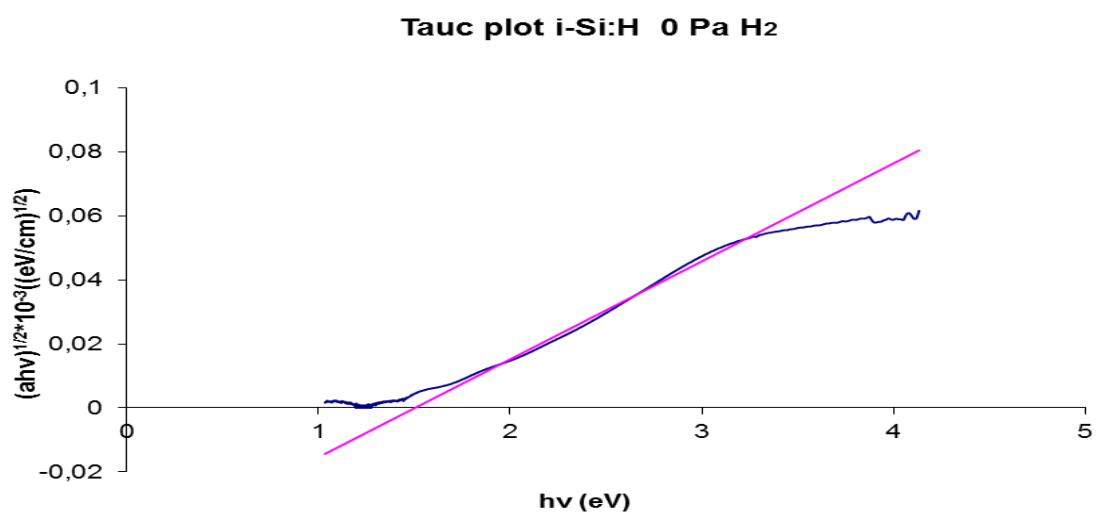
Εικόνα 5.10 Απεικόνιση της ανακλαστικότητας των υμενίων που εναποτέθηκαν υπο κενό και υπό 5 και 10 Pa πίεση υδρογόνου



Εικόνα 5.11 Απεικόνιση της ανακλαστικότητας των υμενίων που εναποτέθηκαν υπο 15 και 20 Pa πίεση υδρογόνου.

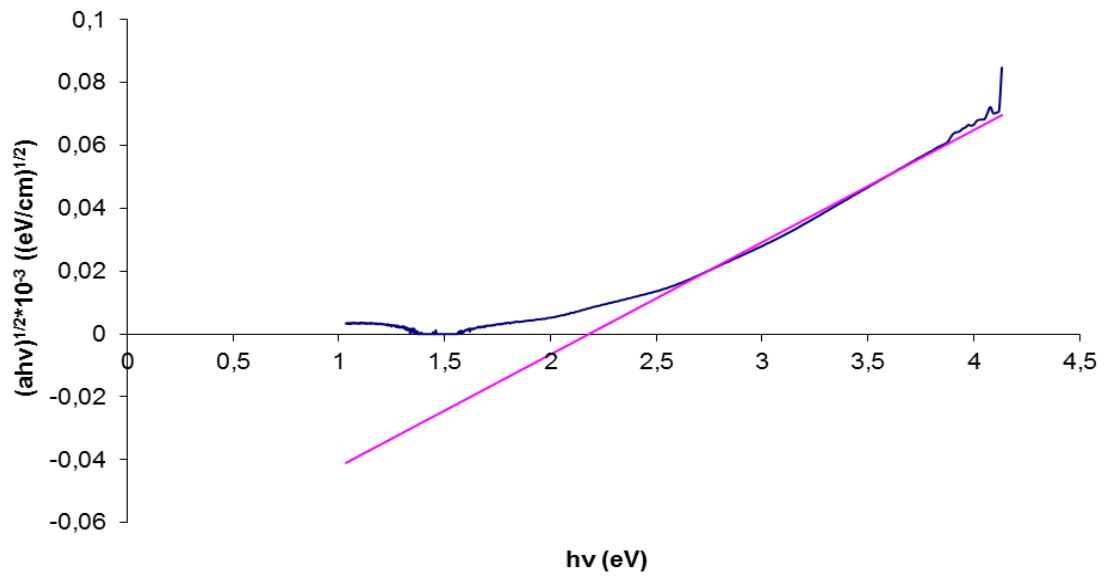
Όμοια με την διαπερατότητα είναι και η ανακλαστικότητα των υμενίων. Το υδρογόνο μειώνει αισθητά την ανακλαστικότητα του υλικού. Όταν όμως η πίεση στον θάλαμο εναπόθεσης αυξηθεί πάνω από τα 15 Pa αρχίζει να αυξάνεται.

Από τις τιμές της διαπερατότητας και της ανακλαστικότητας και με χρήση της μεθόδου του Tauc, υπολογίσαμε τα ενεργειακά διάκενα των υμενίων.

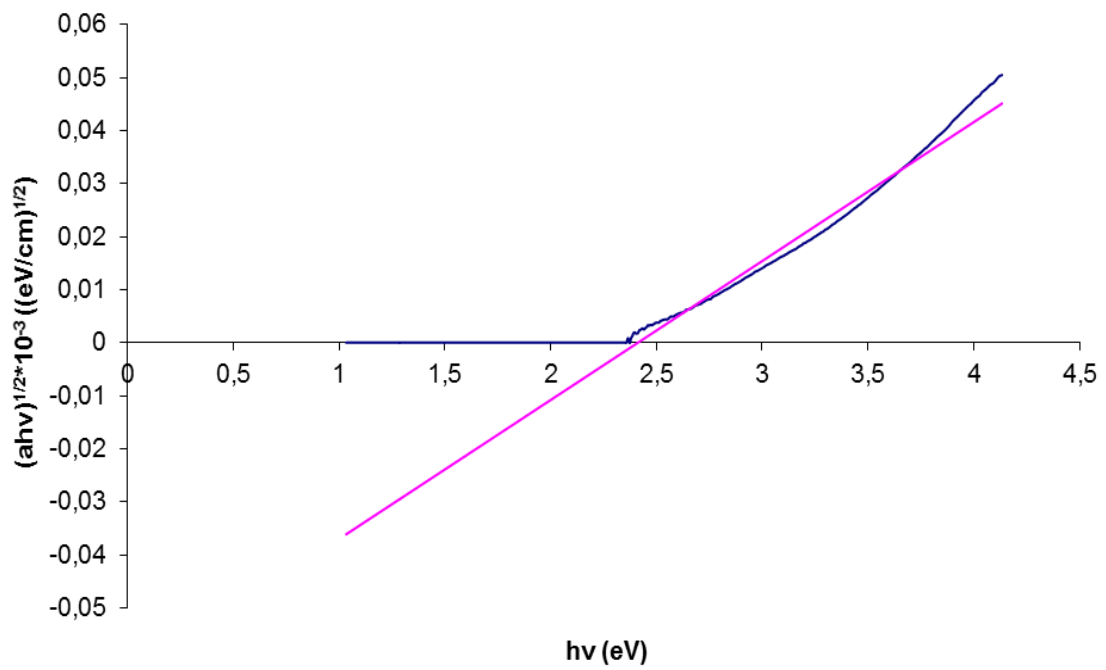


Εικόνα 5.12 Διάγραμμα Tauc για το υμένιο που εναποτέθηκε υπό κένο.

Tauc plot i-Si:H 5 Pa H₂

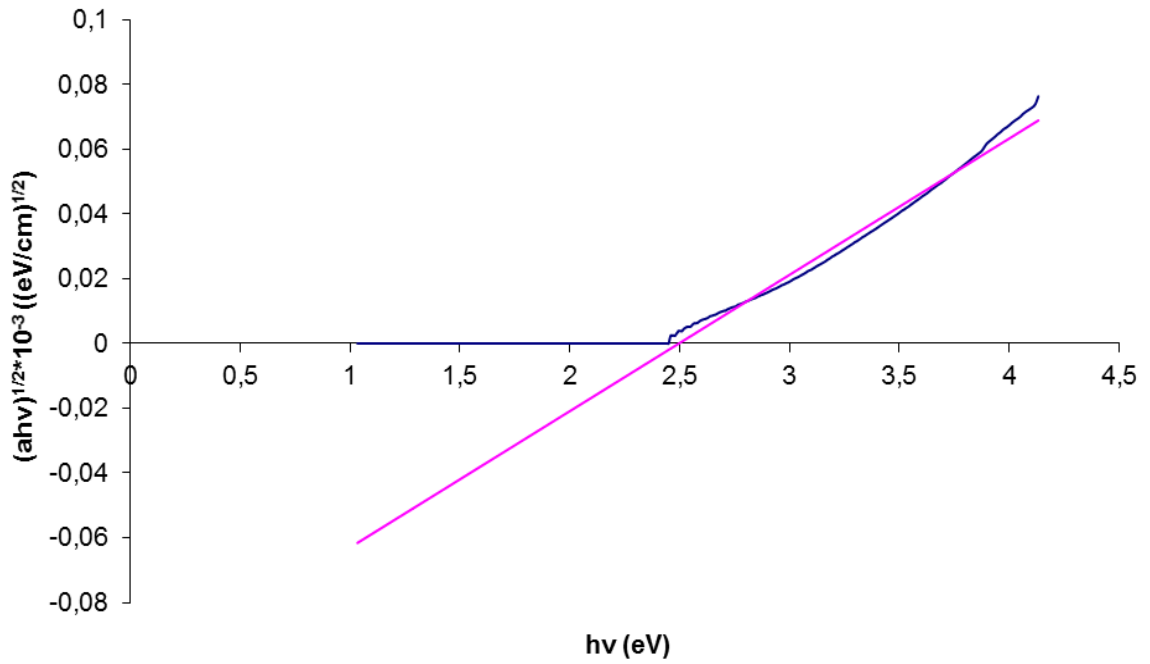


Tauc plot i-Si:H 10 Pa H₂

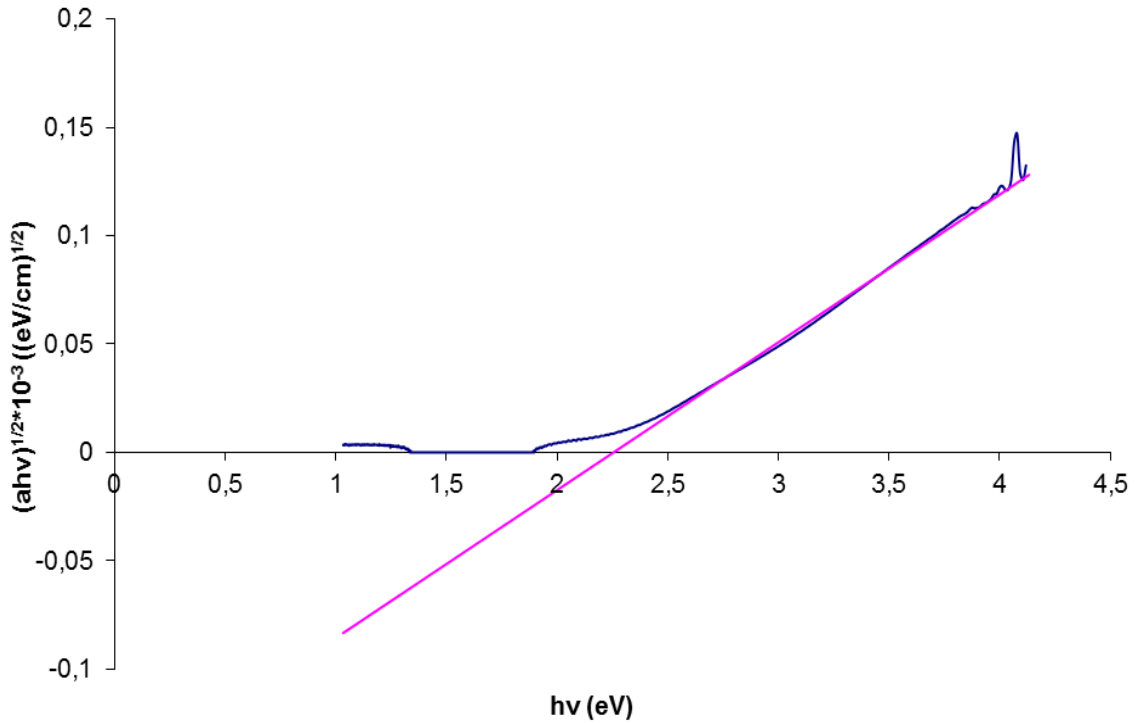


Εικόνα 5.12 Διάγραμμα Tauc για τα δείγματα που έγιναν υπό πίεση 5 Pa υδρογόνου (πάνω) και υπό πίεση 10 Pa υδρογόνου (κάτω).

Tauc plot i-Si:H 15 Pa H₂



Tauc plot i-Si:H 20 Pa H₂

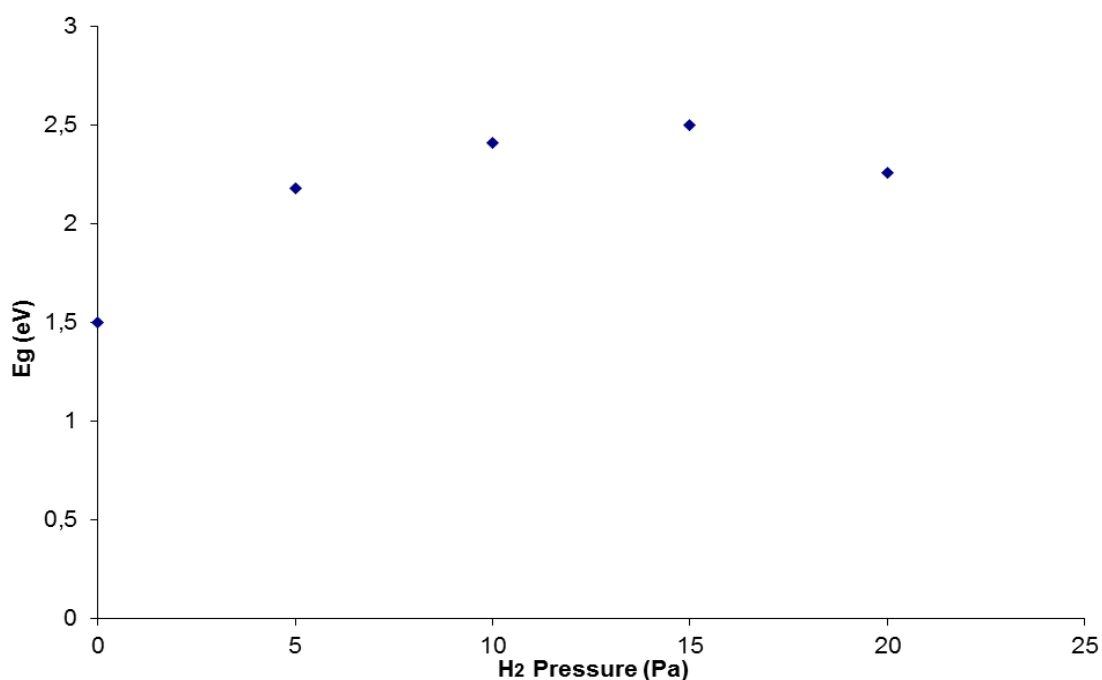


. **Εικόνα 5.13** Διάγραμμα Tauc για τα δείγματα που έγιναν υπο πίεση 15 Pa υδρογόνου (πάνω) και 20 Pa υδρογόνου (κάτω).

Στον παρακάτω πίνακα 5.4 βλέπουμε τις τιμές του ενεργειακού διάκενου για τις διάφορες τιμές της πίεσης του H_2 , ενώ παρακάτω υπάρχει γραφική απεικόνιση αυτών των τιμών. Η ενσωμάτωση του υδρογόνου δημιουργεί τις λεγόμενες καταστάσεις ουράς όπως αναφέραμε και στο 2^ο κεφάλαιο. Έτσι στο υδρογονωμένο πυρίτιο το ενεργειακό διάκενο αυξάνεται. Όταν αυξήσουμε την πίεση του υδρογόνου πάνω από τα 15 Pa μειώνονται οι δεσμοί πυριτίου-υδρογόνου. Έτσι το ενεργειακό μας διάκενο μειώνεται καθώς η ποσότητα του υδρογόνου που υπάρχει στο υμένιο προσεγγίζει τις τιμές που υπήρχαν σε χαμηλότερες πιέσεις υδρογόνου από τα 15 Pa.

| Πίεση H_2 (Pa) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
|------------------|-----|------|------|-----|------|
| E_g (eV) | 1,5 | 2,18 | 2,41 | 2,5 | 2,26 |

Πίνακας 5.4 Μεταβολή του E_g αυξάνοντας την πίεση του H_2 .



Εικόνα 5.15 Γραφική απεικόνιση του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση με την πίεση του H_2 .

5.5 Ηλεκτρικές μετρήσεις

Στη συνέχεια της έρευνας εναποτέθηκε μια νέα σειρά πέντε δειγμάτων. Τα δείγματα αυτά εναποτέθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες με τα προηγούμενα και έγιναν ανάμεσα σε 2 στρώματα χρυσού τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να κάνουν καλύτερη επαφή με τα ηλεκτρόδια της διάταξης. Η μέτρηση που έγινε περιελάμβανε μια στήλη έντασης (I) που εφαρμόστηκε στο υμένιο και μια στήλη τάσης (V) που μετρήθηκε από το νανοβολτόμετρο στα υμένια. Με βάση τα αποτελέσματα και με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων υπολογίστηκε η αντίσταση των υμενίων. Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε την αγωγιμότητα των υμενίων σύμφωνα με τις εξισώσεις 4.9 και 4.10. Στον πίνακα 5.5 βλέπουμε τις τιμές της τάσης που καταγράφηκαν μεταβάλλοντας τις τιμές της έντασης του τροφοδοτικού, ενώ στην εικόνα 5.17 φαίνονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις. Στον πίνακα 5.6 δίνονται και οι τιμές τόσο της αντίστασης όσο και της αγωγιμότητας των υμενίων και στην εικόνα 5.16 φαίνεται η γραφική παράσταση της αγωγιμότητας των υμενίων μεταβάλλοντας την πίεση του υδρογόνου στον θάλαμο εναπόθεσης. Παρατηρούμε ότι η ενσωμάτωση του υδρογόνου βελτιώνει την αγωγιμότητα των υμενίων, κάτι που συμβαίνει και σε άλλες έρευνες που βρέθηκαν από την βιβλιογραφία [22], [28]. Όπως συμβαίνει και με τις προηγούμενες ιδιότητες του υλικού όταν η πίεση του υδρογόνου στον θάλαμο εναπόθεσης ξεπεράσει τα 15 Pa η αγωγιμότητα μειώνεται, αφού μειώνεται και η πυκνότητα των δεσμών πυριτίου-υδρογόνου.

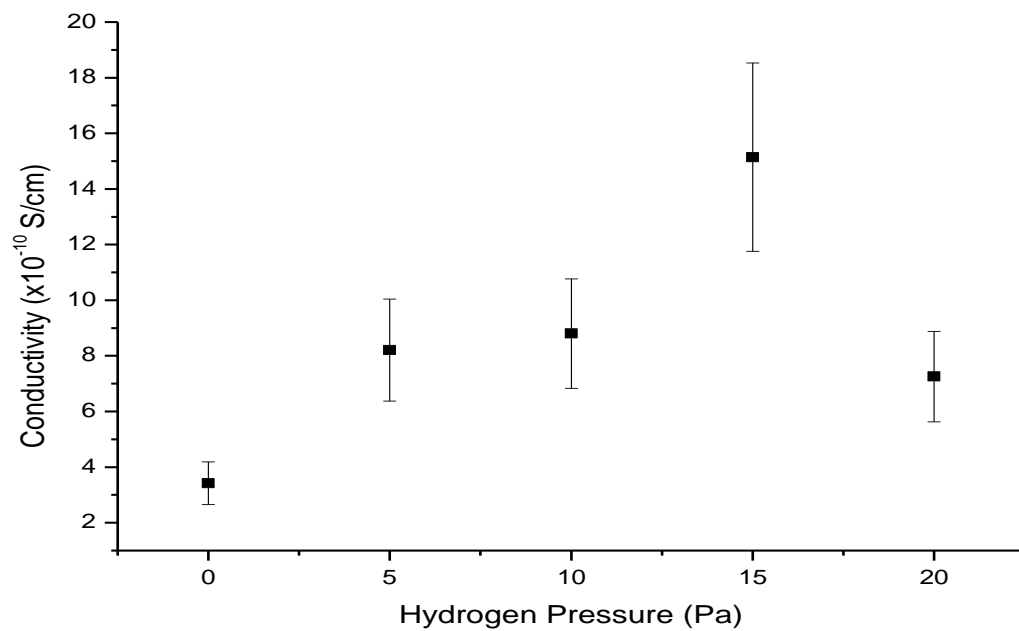
| I(nA) | V(mV) (0 Pa H₂) | V(mV) (5 Pa H₂) | V(mV) (10 Pa H₂) | V(mV) (15 Pa H₂) | V(mV) (20 Pa H₂) |
|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 500 | 408 | 134 | 117 | 48 | 55 |
| 450 | 372 | 122 | 107 | 44 | 50 |
| 400 | 330 | 108 | 95 | 39 | 44 |
| 350 | 287 | 94 | 82 | 34 | 39 |

| | | | | | |
|------|------|------|------|-----|-----|
| 300 | 244 | 80 | 70 | 29 | 33 |
| 250 | 202 | 66 | 58 | 23 | 27 |
| 200 | 160 | 52 | 46 | 19 | 22 |
| 150 | 117 | 38 | 34 | 13 | 16 |
| 100 | 75 | 24 | 21 | 8 | 10 |
| 50 | 38 | 12 | 11 | 5 | 5 |
| -50 | -46 | -15 | -14 | -5 | -6 |
| -100 | -89 | -29 | -26 | -10 | -12 |
| -150 | -131 | -43 | -38 | -15 | -18 |
| -200 | -173 | -57 | -50 | -20 | -23 |
| -250 | -216 | -71 | -62 | -25 | -29 |
| -300 | -259 | -85 | -75 | -30 | -35 |
| -350 | -300 | -99 | -87 | -35 | -41 |
| -400 | -337 | -110 | -97 | -40 | -45 |
| -450 | -380 | -124 | -110 | -44 | -51 |
| -500 | -422 | -138 | -122 | -49 | -57 |

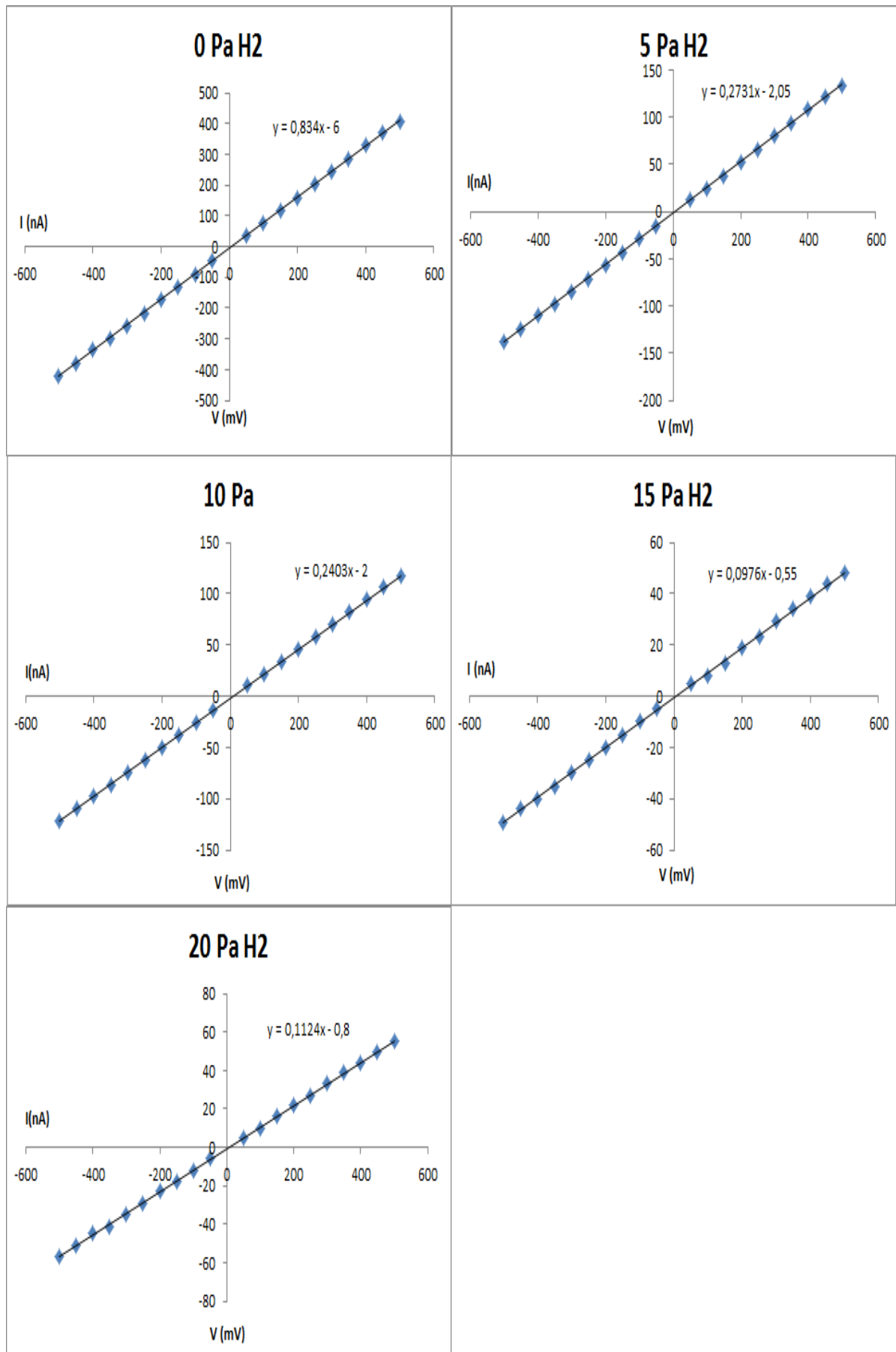
Πίνακας 5.5 Μετρήσεις της τάσης των δειγμάτων Si:H μεταβάλλοντας την ένταση του τροφοδοτικού και τα αποτελέσματα της αντίστασης καθώς και της αγωγιμότητας.

| Πίεση H ₂ (Pa) | R ± δR (KΩ) | σ ± δσ (x10 ⁻¹⁰ S/cm) |
|---------------------------|-------------|----------------------------------|
| 0 | 834,0 ± 1,4 | 3,42 ± 0,77 |
| 5 | 273,1 ± 0,6 | 8,21 ± 1,84 |
| 10 | 240,3 ± 0,5 | 8,80 ± 1,97 |
| 15 | 97,6 ± 0,4 | 15,14 ± 3,39 |
| 20 | 112,4 ± 0,3 | 7,25 ± 1,62 |

Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα των μετρήσεων της αντίστασης και της αγωγιμότητας και των σφαλμάτων τους.



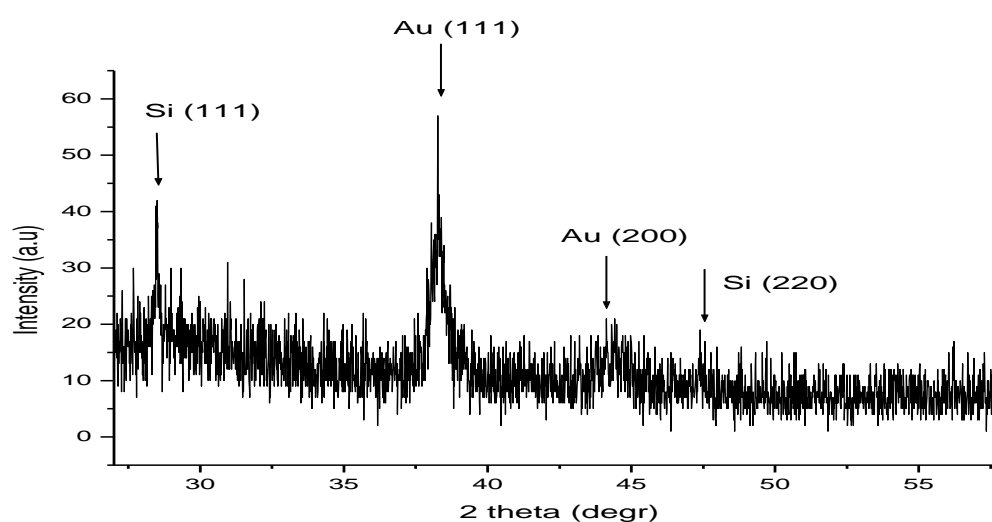
Εικόνα 5.16 Γραφική απεικόνιση της αγωγιμότητας των υμενίων πυριτίου μεταβάλλοντας την πίεση του H₂ στον θάλαμο εναπόθεσης.



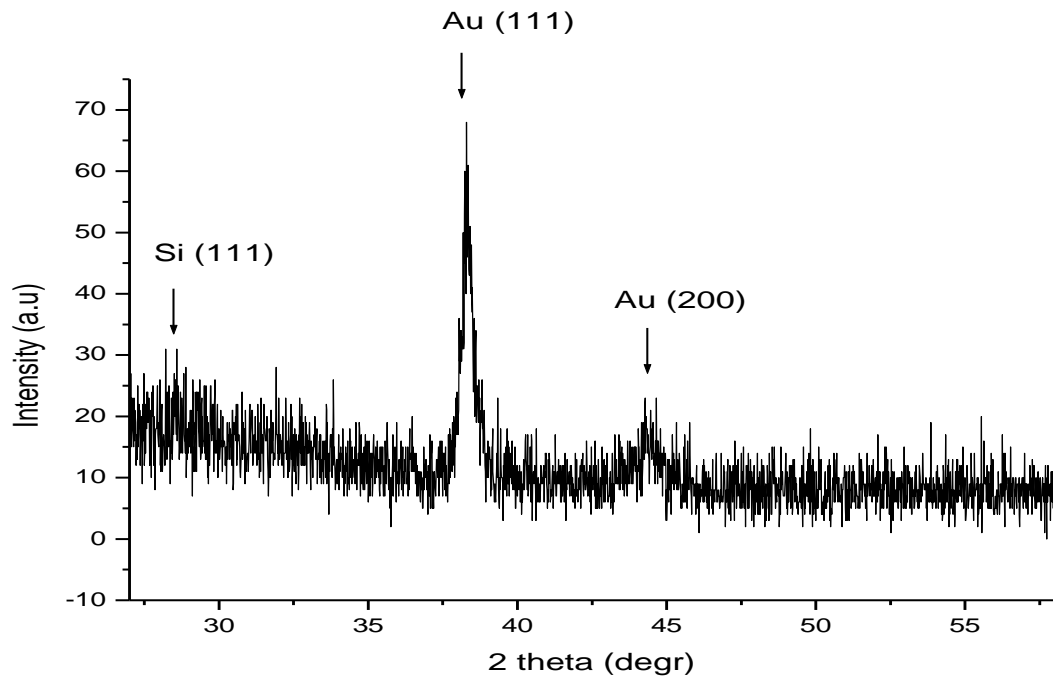
Εικόνα 5.17 Γραφικές παραστάσεις των μετρήσεων I - V που έγιναν στα δείγματα $Si:H$.

5.6 Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD)

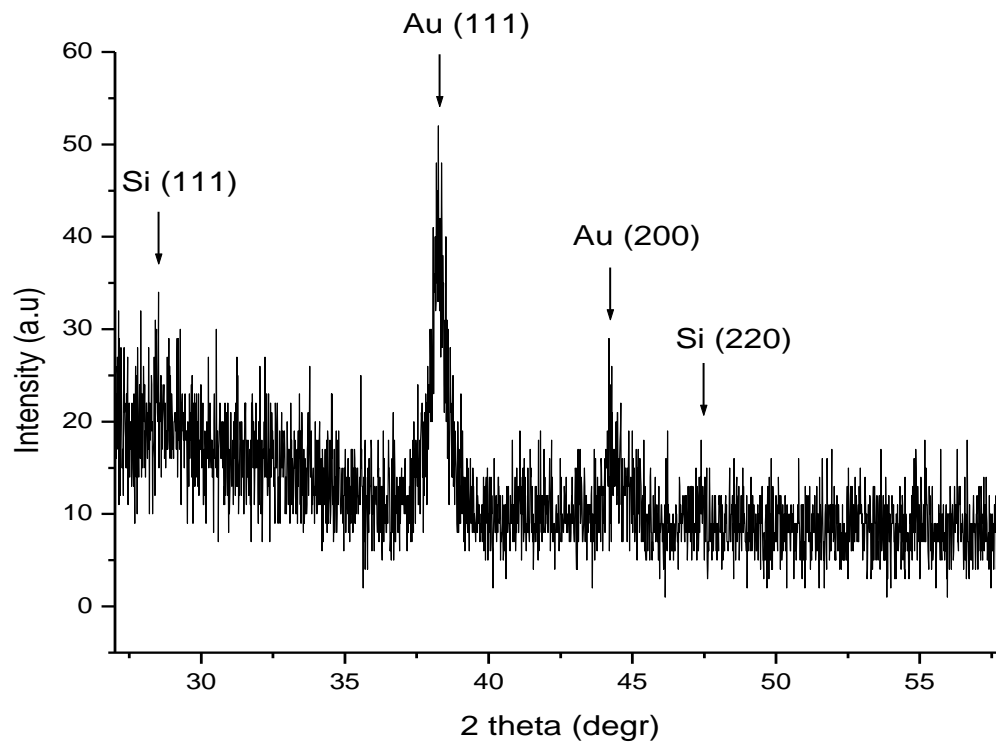
Η τελευταία σειρά μετρήσεων που έγινε ήταν αυτή της περίθλασης των ακτίνων X (XRD). Οι μετρήσεις έγιναν στην σειρά που εναποτέθηκε ανάμεσα στα 2 στρώματα χρυσού πάνω σε γυαλί. Τα αποτελέσματα που φαίνονται στις εικόνες 5.18-5.22 έδειξαν ότι τα υμένια είναι αρκετά άμορφα, και οι κορυφές του πυριτίου που παίρνουμε είναι προς τις διευθύνσεις (111) και (220). Επίσης φαίνονται ξεκάθαρα και οι κορυφές που αντιπροσωπεύουν τον χρυσό κυρίως αυτή προς την διεύθυνση (111) αλλά και προς την (200). Η ενσωμάτωση του υδρογόνου στα υμένια αυξάνει την ένταση των κορυφών του πυριτίου, κάνοντας έτσι το πλέγμα του υλικού των υμενίων να έχει μια τάση να αποκτήσει μια τάξη μικρής εμβέλειας. Η αύξηση αυτή της έντασης των κορυφών του πυριτίου παρατηρείται πρώτη φορά για το υμένιο που εναποτέθηκε υπό πίεση υδρογόνου 10 Pa. Με την αύξηση της πίεσης του υδρογόνου οι εντάσεις των κορυφών μεγαλώνουν ακόμα περισσότερο ειδικά στα δείγματα που εναποτέθηκαν υπό 15 και 20 Pa H₂. Βάση της συμπεριφοράς των προηγούμενων μετρήσεων αυτό που θα περιμέναμε ήταν μια πτώση της έντασης της κορυφής του πυριτίου στο δείγμα που εναποτέθηκε υπό 20 Pa H₂. Η εικασία αυτή υπήρχε επειδή όπως έδειξαν οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας υπερύθρου, η πυκνότητα των δεσμών πυριτίου-υδρογόνου μειώνεται καθώς αυξάνουμε την πίεση του H₂ στον θάλαμό μας από τα 15 στα 20 Pa. Όπως φαίνεται όμως, η πτώση αυτή της πυκνότητας των δεσμών πυριτίου-υδρογόνου δεν είναι αρκετή για να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την δομή του πλέγματός του υλικού των υμενίων.



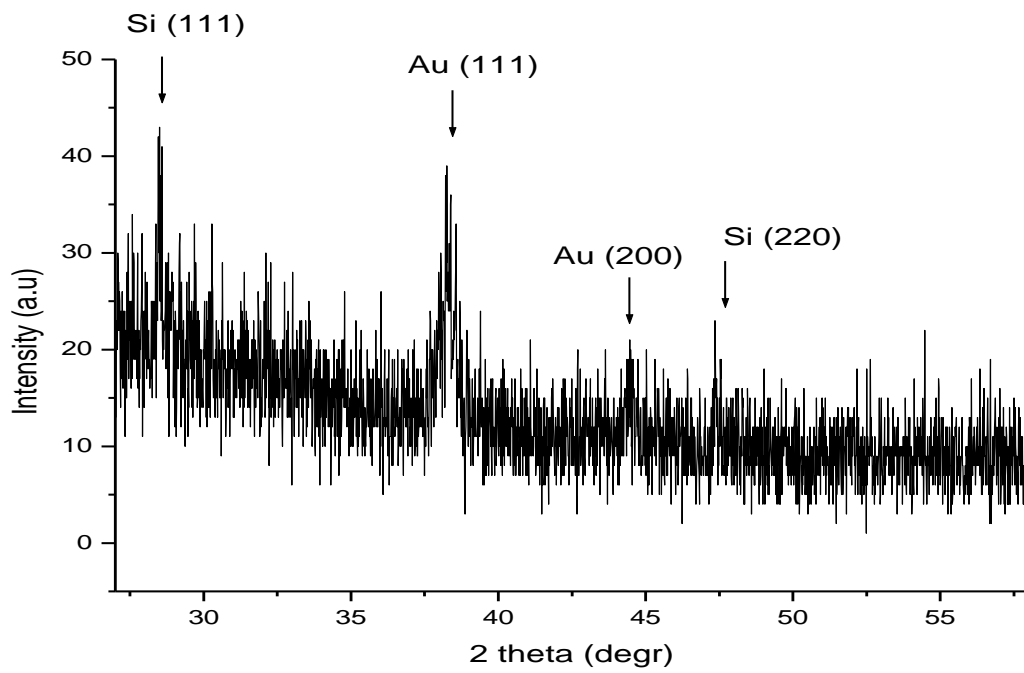
Εικόνα 5.18 Μέτρηση στο XRD για το δείγμα που εναποτέθηκε υπό κενό.



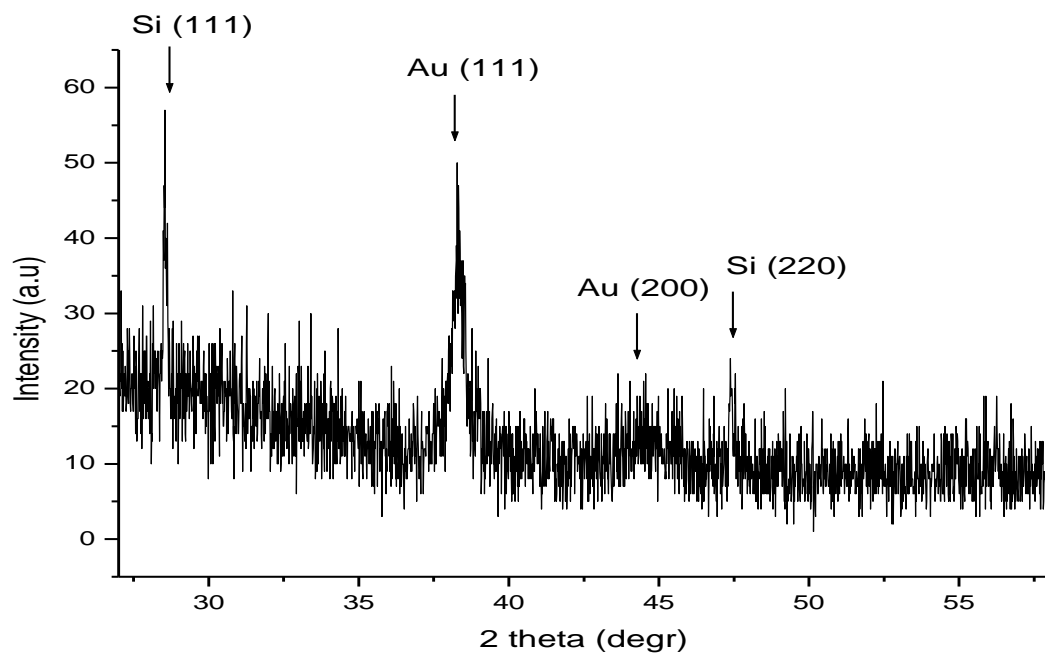
Εικόνα 5.19 Μέτρηση στο XRD για το δείγμα που εναποτέθηκε υπό 5 Pa H₂.



Εικόνα 5.20 Μέτρηση στο XRD για το δείγμα που εναποτέθηκε υπό 10 Pa H₂.



Εικόνα 5.21 Μέτρηση στο XRD για το δείγμα που εναποτέθηκε υπό 15 Pa H₂.



Εικόνα 5.22 Μέτρηση στο XRD για το δείγμα που εναποτέθηκε υπό 20 Pa H₂.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Τα τελικά συμπεράσματα που βγάλαμε από την μελέτη των λεπτών υμενίων υδρογονωμένων πυριτίων, που εναποτέθηκαν με την μέθοδο του παλμικού laser ήταν τα εξής:

1. Τα πάχη των υμενίων κυμάνθηκαν από 560 nm έως 160 nm. Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της πίεσης του υδρογόνου στον θάλαμο εναπόθεσης μειώνει σταδιακά το πάχος των παραγόμενων υμενίων.

2. Αυξάνοντας την πίεση του υδρογόνου στον θάλαμο εναπόθεσης μέχρι τα 15 Pa, παρουσιαζόταν ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας των δεσμών πυριτίου-υδρογόνου, η οποία έφτασε μέχρι και τα $1,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ξεκινώντας από $0,46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ για 5 Pa. Μετά την πίεση των 15 Pa η πυκνότητα των δεσμών μειώνεται καθώς υπάρχει πολύ μεγάλη ποσότητα ατόμων υδρογόνου στον θάλαμο εναπόθεσης, τα οποία συγκρούουν στην επιφάνεια του παραγόμενου υμενίου και εξάγουν τα ήδη συνδεδεμένα άτομα από αυτήν.

3. Αντίστοιχα μέχρι την τιμή των 15 Pa H_2 αυξάνεται και η διαπερατότητα των υμενίων, η οποία παρουσιάζει μείωση στο υμένιο που εναποτέθηκε υπό 20 Pa H_2 . Παράλληλα μειώνεται και η ανακλαστικότητα των δειγμάτων μέχρι τα 15 Pa η οποία αυξάνεται για 20 Pa H_2 .

4. Όμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και οι υπόλοιπες μετρήσεις όπως αυτές που αφορούν στο ενεργειακό διάκενο. Οι τιμές για το ενεργειακό διάκενο έλαβαν τιμές από 1,5 eV για το υμένιο που εναποτέθηκε υπό κενό, μέχρι 2,5 eV για το υμένιο που εναποτέθηκε υπό πίεση 15 Pa υδρογόνου. Για 20 Pa πίεση υδρογόνου το ενεργειακό διάκενο είναι πιο χαμηλό λόγω των λιγότερων δεσμών πυριτίου-υδρογόνου.

5. Η είσοδος του υδρογόνου στο πυρίτιο βελτιώνει την αγωγιμότητα του υλικού. Αυτή από $3,42 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ για το υμένιο που έγινε υπό κενό σημειώνει άνοδο και φτάνει μέχρι τα $15,14 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ για το υμένιο που έγινε υπό πίεση 15 Pa υδρογόνου, ενώ στα 20 Pa H_2 η πτώση της ποσότητας του υδρογόνου στο παραγόμενο υμένιο μειώνει την αγωγιμότητά του.

6. Τέλος, η αυξανόμενη είσοδος του υδρογόνου δημιουργεί μια αυξανόμενη τάση κρυστάλλωσης προς τις διευθύνσεις (111) και (220).

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκαν λεπτά υμένα τα οποία δεν ήταν νοθευμένα. Ο στόχος για τη συνέχεια της έρευνας είναι να ερευνηθούν λεπτά υμένα υδρογονωμένου πυριτίου στα οποία θα έχει γίνει νόθευση προκειμένου να βρεθούν οι καλύτερες συνθήκες για την κατασκευή μιας p-i-n διόδου. Εν συνεχεία, απώτερος στόχος είναι η δίοδος αυτή να είναι πάνω από ένα στρώμα αλουμινίου, και να καλυφθεί από ένα στρώμα οξειδίου του ψευδαργύρου προκειμένου να σχηματίσσει μια ολοκληρωμένη ηλιακή κυψέλη της οποίας θα μετρηθεί η απόδοση. Τα στρώματα αλουμινίου και οξειδίου του ψευδαργύρου θα αποτελέσουν το πάνω και το κάτω ηλεκτρόδιο της ηλιακής κυψέλης αντίστοιχα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]: Review of photovoltaic technologies, L. ElChaar, L.A.lamont and N.ElZein,2011
- [2]: www.selasenergy.gr/history.php
- [3]: green-energia.gr
- [4]: Κ. Καγκαράκης: «Φωτοβολταϊκή τεχνολογία» Εκδόσεις Συμμετρία (1992).
- [5]: www.wikipedia.com
- [6]: Η δίοδος επαφής,Γ.Παπαδάμου
- [7]: Κοράλλη Παναγιώτα: «Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου μολυβδενίου (Μο) με laser για εφαρμογή στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία», Διπλωματική εργασία (Αθήνα 2010).
- [8]: www.solar-systems.gr
- [9]: www.selasenergy.gr
- [10]: www.eviliionsystems.gr
- [11]: www.anp.gr
- [12]: www.sunshine-energy.gr
- [13]: Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications, V.Avrutin, N. Izyumskaya and H. Morkoc, 2011.
- [14]: Πέρδικα Πολυτίμη: «Ανάπτυξη και ιδιότητες λεπτών υμενίων NiO που αναπτύχθηκαν με Ιοντοβολή. Βελτίωση λειτουργικότητας ως αισθητήρες υδρογόνου με εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού επί της επιφάνειάς τους», Διπλωματική εργασία (Αθήνα 2011).
- [15]: Μάρκου Ελένη: «Ανάπτυξη λεπτών υμενίων ZnO:M με Παλμική Εναπόθεση με Laser: Μικρο – εγχάραξη, μελέτη οπτικών και μορφολογικών ιδιοτήτων για φωτοβολταϊκά στοιχεία 2ης γενιάς», Διπλωματική εργασία (Αθήνα 2012).
- [16]: Φασάκη Ιωάννα, «Ανάπτυξη συστήματος ανίχνευσης υδρογόνου με βάση λεπτά υμένια NiO και TiO₂ και μελέτη λεπτών υμενίων ZnO για την οπτοηλεκτρονική», Διδακτορική διατριβή, (Αθήνα 2009).
- [17]: Anomalous and normal Hall effect in hydrogenated amorphous Si prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition, I. Crupi, S. Mirabella, D. D'Angelo, S. Gibilisco, A. Grasso, S. Di Marco, F. Simone and A. Terrasi, 2010.
- [18]: Σταματάκη Μαρία, «Ανάπτυξη λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης laser(PLD) και χαρακτηρισμός τους», Μεταπτυχιακή εργασία (Αθήνα 2006).
- [19]: Γρηγορόπουλος Αντώνης, «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων νανοδομών ZnO», Μεταπτυχιακή εργασία (Πάτρα 2012)
- [20]: Infrared-transmission spectra and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon, HU Yuehui, CHEN Guanghua, WU Yueying, YIN Shengyi, GAO Zhuo, WANG Qing, SONG Xuemei & DENG Jinxiang, 2004.
- [21]: Vibrational properties of SiO and Sill in amorphous SiO_x:H films (0 < x < 2.0) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, L. He, T.Inokuma, Y.Kurata, S. Hasegawa, 1994.
- [22]: Properties of a-Si:H films deposited by RF magnetron sputtering at 95 °C, D.Girginoudi, C.Tsiarapas, N.Georgoulas,2011.
- [23]: FTIR, AFM and PL properties of thin SiO_x films deposited by HFCVD, J.A.Luna-López, G.García-Salgado, T.Díaz-Becerril, J.Carrillo López, D.E.Vázquez-Valerdi, H.Juárez-Santiesteban, E.Rosendo-Andrés, A.Coyopol, 2010.
- [24]: PECVD-SiO_xNy films for large area self-sustained grids applications, M.N.P.Carren˜o, M.I.Alayo, I.Pereyra, A.T.Lopes, 2002.

[25]: Self formation of Si nanostructured layer at the metal silicide/silicon interface, I.V.Belousov, Alexandr Gorchinskiy, Petro Lytvyn, Gennadiy Kuznetsov, Galina Popova, Tatiana Veblaya, Danila Zherebeskyy, Oleg Lysko, Oleksandr Vysokolyan, Eugenia Buzanevab,2003.

[26]: Photophysical properties of nano Si/SiO_x composites in Al/composite/mono Si structures for green light emitting and photodetector-Schottky diodes, E.Buzaneva, A.Gorchinsky, G.Popova, T.Veblaya, S.Zankovych, Yu. Boiko, P.Zolotareno, V.Pogorelov, V.Bukalo, A.Benilov, S.Lazarouk, S.Beyliss, A.Starovoitov, A.Senkevich, 2000.

[27]: Characterization of pulsed laser deposited hydrogenated amorphous silicon films by spectroscopic ellipsometry, István Hanyecz, Judit Budai, Edit Szilágyi, Zsolt Tóth, 2011.

[28]: Effects of hydrogen atmosphere on pulsed-DC sputtered nanocrystalline Si:H films, J.S.Cherng, S.H.Chang, S.H.Hong, 2012.