

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
1. Εισαγωγή	5
2. Θεωρητικό Μέρος	6
2.1. Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών	6
2.1.1. Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών	6
2.1.2. Διάκριση υλικών σε ημιαγωγούς.....	8
2.1.3. Ηλεκτρόνια - Οπές.....	9
2.1.4. Διάγραμμα E - k, ημιαγωγοί έμμεσου και άμεσου χάσματος.....	10
2.1.5. Είδη ημιαγωγών - Προσμίξεις.....	12
2.1.6. Ατέλειες	13
2.1.7. Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών	14
2.2. Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	17
2.2.1. Βασικές ιδιότητες – Κρυσταλλική δομή.....	17
2.2.2. Ηλεκτρονιακή δομή - Ενεργειακές στάθμες.....	19
2.2.3. Οπτικές ιδιότητες.....	21
2.3. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.....	24
2.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	24
2.3.2. Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL).....	28
2.3.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	30
2.3.4. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS).....	33
3. Πειραματικό Μέρος.....	35
3.1. Καθαρισμός	35
3.2. Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBVPD)	36
3.3. Περιστροφική επίστρωση διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO	39
3.4. Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO	43
3.5. Αποτελέσματα ανάπτυξης νανοραβδίων – Χαρακτηρισμός	46
3.5.1. VGRS δείγματα (EBVPD seed layers).....	46
3.5.2. SCR δείγματα (NPs spin coated seed layers).....	68
3.5.3. SCR δείγματα με O ₂ (NPs spin coated seed layers)	87
3.6. Σύγκριση μεθόδων ανάπτυξης νανοραβδίων	105

3.7. Συμπεράσματα.....	111
4. Βιβλιογραφία.....	112

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν να πραγματοποιηθεί η εργασία αυτή, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα ερευνητή Δρ. Νικόλαο Μπούκο. Τον ευχαριστώ ιδιαιτέρως, για την ευκαιρία που μου προσέφερε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και να έρθω σε επαφή με την πειραματική έρευνα. Η εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και φυσικά η συμβολή του στην θεωρητική προετοιμασία, στη συγγραφή και επεξεργασία της εργασίας, καθώς και η καθοδήγησή του καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας είναι κάτι για το οποίο του είμαι βαθύτατα ευγνώμων. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και για τον ερευνητή Δρ. Ανάστασιο Τραυλό για τις πολύτιμες συμβουλές του και την προθυμία του για βοήθεια οποιαδήποτε στιγμή. Ευχαριστώ τέλος πολύ για την βοήθειά και την αμέριστη στήριξη τον Δρ. Ηλία Σακέλλη. Όλο το ερευνητικό προσωπικό του εργαστηρίου δημιούργησε ένα πολύ ευχάριστο κλίμα συνεργασίας που έκανε την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας μία αξιομνημόνευτη εμπειρία.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία αντικείμενο μελέτης είναι μία νέα, απλή και χαμηλού κόστους μέθοδος ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO με ηλεκτροεναπόθεση. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγινε διερεύνηση των περισσότερων παραμέτρων που εμπλέκονται και ειδικότερα της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε κατά την ηλεκτροεναπόθεση. Η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO έγινε πάνω σε λεπτά υμένα πυρήνωσης ZnO (seed layers), τα οποία πρωτίστως εναποτέθηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους σε λεπτά γυάλινα υποστρώματα επικαλυμμένα με ITO (οξείδιο ινδίου κασσιτέρου). Οι προκύπτουσες ZnO νανοδομές είναι πυκνοί μονοκρύσταλλοι καλά προσανατολισμένοι κατά μήκος του c-άξονα. Επίσης, διερευνάται ο ρόλος του υποστρώματος πυρήνωσης και η επίδραση της επιπρόσθετης παροχής οξυγόνου ως κρίσιμη ρυθμιστική παράμετρος, όχι μόνο για τα γεωμετρικά και τοπολογικά χαρακτηριστικά των νανοραβδίων, αλλά και για τις φυσικές τους ιδιότητες. Τέλος, πραγματοποιήθηκε δομικός, μορφολογικός και οπτικός χαρακτηρισμός των νανοκρυστάλλων που αναπτύχθηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (X-ray Diffraction - XRD), Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence spectroscopy - PL) και Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet-Visible spectroscopy - UV-VIS).

1. Εισαγωγή

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι ένας τεχνολογικά πολύ σημαντικός σύνθετος ημιαγωγός ΙΙb-VI τύπου n με άμεσο ενεργειακό χάσμα ($E_g=3.36\text{eV}$) και μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίων ($\sim 60\text{meV}$). Αυτή η υψηλή ενέργεια δέσμωσης εξασφαλίζει την αποτελεσματική εκπομπή εξιτονίων σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από πολύ χαμηλή ενέργεια διέγερσης.

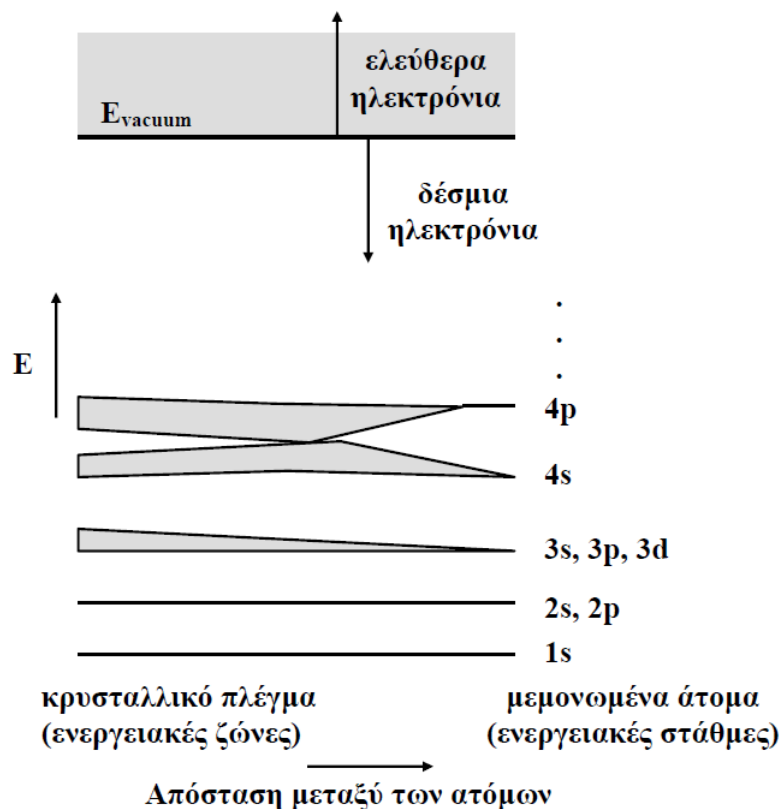
Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει πολλές σημαντικές ιδιότητες όπως υψηλά επίπεδα διαφάνειας στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα, υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, άμεσο χάσμα ζωνών, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και ισχυρή φωταύγεια σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως διαφανή ηλεκτρόδια λεπτών υμενίων ηλιακών κυττάρων για μετάδοση του φωτός και εξαγωγή φωτορεύματος, διαφανή ηλεκτρόδια σε οθόνες υγρών κρυστάλλων, διόδους εκπομπής φωτός, πιεζοηλεκτρικές συσκευές, κ.λπ. Σε επίπεδα νανοκλίμακας το ZnO παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, εξαιτίας της πληθώρας νανοδομών που μπορεί να δημιουργεί, με αποτέλεσμα να αναδύεται ως ένα υποσχόμενο υλικό σε πολλές από τις τεχνολογίες αιχμής.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1. Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών

2.1.1. Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διακριτή τιμή E_n ($n=1,2,3,\dots$). Στην εικόνα 2.1 φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό φάσμα ενός τυπικού μεμονωμένου ατόμου αποτελούμενο από δυο καταστάσεις: την θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα με δυνάμεις Coulomb και την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα. Οι δυο αυτές περιοχές διαχωρίζονται από μια κατάσταση μηδενικής ενέργειας E_{vacuum} . Στη θεμελιώδη κατάσταση η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αρνητική σε σχέση με τη στάθμη κενού. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι διακριτές, χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές και περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονικών καταστάσεων.



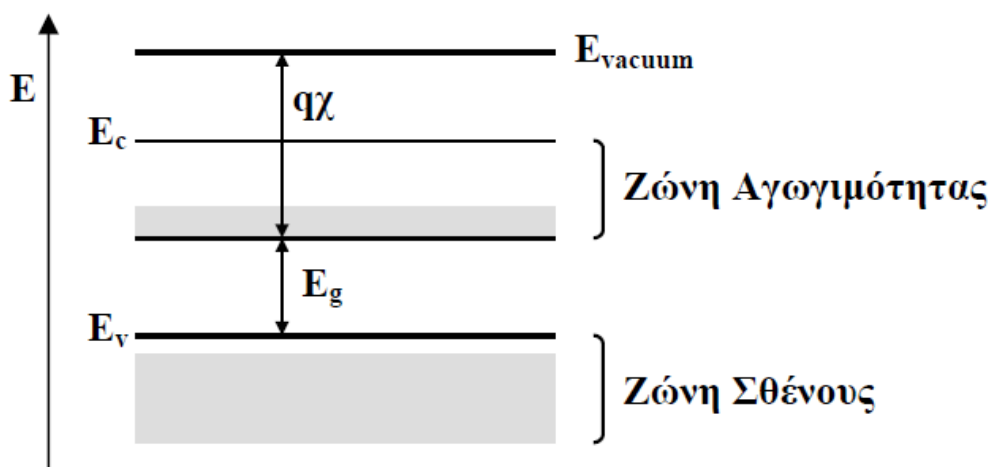
Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες κατά το σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού.

Θεωρούμε τώρα την περίπτωση κατά την οποία N άτομα συνδέονται μεταξύ τους για το σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού. Καθώς οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν, οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια

βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Όμως η απαγορευτική αρχή του Pauli που ορίζει ότι δυο ηλεκτρόνια ενός ατόμου δεν μπορεί να υπάρχουν στην ίδια κατάσταση, υπαγορεύει το διαχωρισμό του ενεργειακού διαγράμματος σε N το πλήθος πολύ κοντά διατεταγμένες στάθμες. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, άλλες εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται και οι ενεργειακές τους στάθμες χωρίζονται επίσης σε N πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς (εικόνα 2.1).

Σε συνθήκες $T=0$ K, η ανώτερη ενεργειακή ζώνη που είναι πλήρης καλείται ζώνη σθένους και τα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, αφού δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις, που μπορούν να τις καταλάβουν υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου. Η αμέσως επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς πληρωμένη, είναι γνωστή ως ζώνη αγωγιμότητας.

Ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού φαίνεται στην εικόνα 2.2, όπου διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας. Η οριζόντια γραμμή E_c σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Ομοίως, η κορυφή της ζώνης σθένους σημειώνεται από τη γραμμή E_v . Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δυο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από ενέργεια E_g . Είναι δηλαδή, $E_g = E_c - E_v$.



Εικόνα 2.2: Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού.

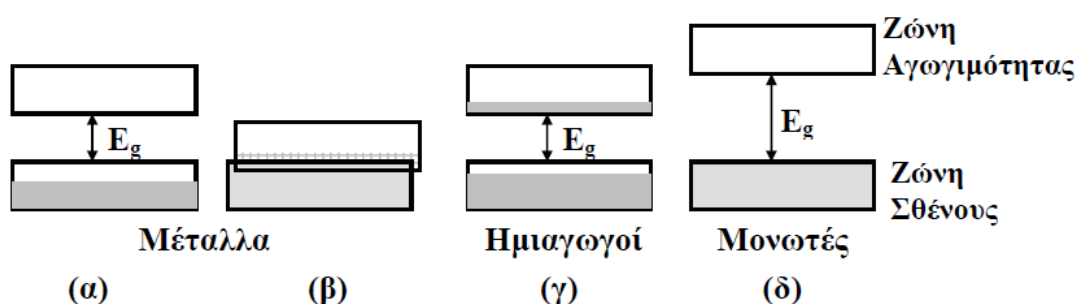
Το ενεργειακό χάσμα στους ημιαγωγούς εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Όταν αυτή αυξάνεται το χάσμα μικραίνει. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα αν σκεφθούμε ότι, λόγω της θερμικής ενέργειας, αυξάνει το πλάτος των ατομικών ταλαντώσεων και ως εκ τούτου, αυξάνει η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Μια αύξηση των διατομικών αποστάσεων, ελαττώνει το δυναμικό που βλέπουν τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού στερεού και αυτό με τη σειρά του μικραίνει το ενεργειακό χάσμα. Επίσης, μια απευθείας διαμόρφωση των διατομικών αποστάσεων,

όπως για παράδειγμα να τοποθετήσουμε τον κρύσταλλο σε σύστημα εφελκυσμού, επιφέρει ανάλογα αποτελέσματα.

2.1.2. Διάκριση υλικών σε ημιαγωγούς

Ακόμα και αν γνωρίζουμε την ενεργειακή δομή ενός υλικού, χρειάζεται να ξέρουμε ποιες ενεργειακές στάθμες είναι κατειλημμένες και ποιες συγκεκριμένες ενεργειακές ζώνες είναι κενές, μερικώς πληρωμένες ή τελείως πληρωμένες. Οι κενές ζώνες δεν περιέχουν ηλεκτρόνια και δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Μερικώς πληρωμένες ζώνες περιέχουν ηλεκτρόνια και έχουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες σε λίγο υψηλότερες ενέργειες. Οι ελεύθερες αυτές ενεργειακές στάθμες, επιτρέπουν στους φορείς να αποκτήσουν ενέργεια, όταν μετακινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Σ' αυτή την περίπτωση, τα ηλεκτρόνια συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Οι τελείως πληρωμένες ζώνες περιέχουν μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων, αλλά δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω του ότι δεν αποκτούν ενέργεια, αφού δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες.

Για να βρούμε τις πλήρεις ή κενές ζώνες θα πρέπει να ξέρουμε πόσα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε κάθε ζώνη και πόσα είναι διαθέσιμα. Κάθε ζώνη δημιουργείται από το διαχωρισμό μιας ή περισσότερων ατομικών ενεργειακών σταθμών. Επομένως, ο ελάχιστος αριθμός σταθμών σε μια ζώνη ισούται με το διπλάσιο του αριθμού των ατόμων στο υλικό. Ο λόγος, που αναφερόμαστε στο διπλάσιο είναι ότι σε κάθε ενεργειακή στάθμη αντιστοιχούν δυο ηλεκτρόνια με αντίθετο spin. Για να απλοποιήσουμε περισσότερο την ανάλυση, θεωρούμε ότι μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Τα ηλεκτρόνια, που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα, λόγω της ισχυρής έλξης, δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα στο υλικό. Τέσσερις διαφορετικές πιθανές περιπτώσεις παρουσιάζονται στην εικόνα 2.3.



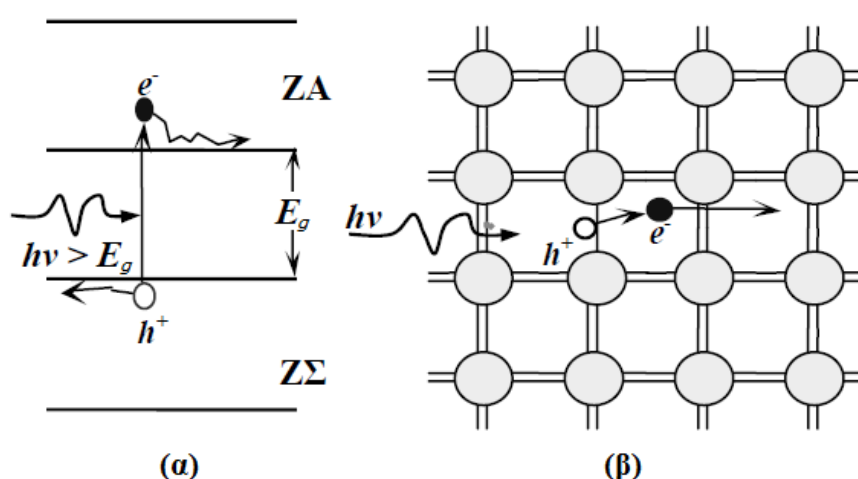
Εικόνα 2.3: Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου. (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δυο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνη με μεγάλο ενεργειακό χάσμα.

Η περίπτωση (α) παρουσιάζεται σε υλικά, που έχουν άτομα με ένα ηλεκτρόνιο σθένους ανά άτομο. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα, όπως για παράδειγμα ο χαλκός, ο χρυσός και το ασήμι. Υλικά, των οποίων τα άτομα έχουν δυο

ηλεκτρόνια σθένους, παρουσιάζουν και αυτά υψηλή αγωγιμότητα όταν η πλήρης ζώνη επικαλύπτεται με την κενή ζώνη (περίπτωση (β)). Στην περίπτωση (δ), η αγωγιμότητα του υλικού είναι μηδενική λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος και το υλικό συμπεριφέρεται ως μονωτής. Στην περίπτωση (γ), η πλήρης ζώνη διαχωρίζεται από την κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα ($\approx 1\text{eV}$), που επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν προς την αμέσως υψηλότερη ζώνη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια σχεδόν πλήρη ζώνη (ζώνη σθένους) κάτω από μια σχεδόν κενή ζώνη (ζώνη αγωγιμότητας) και το υλικό συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός.

2.1.3. Ηλεκτρόνια - Οπές

Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, συνήθως γίνεται με θερμική ή οπτική διέγερση με ελάχιστο ποσό ενέργειας ίσο με το ενεργειακό χάσμα του κρυστάλλου E_g . Ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρύσταλλο και επίσης να ανταποκριθεί σε ηλεκτρικά πεδία, λόγω των κενών γειτονικών ενεργειακών ζωνών.



Εικόνα 2.4: (α) Ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu > E_g$ διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ΖΣ στη ΖΑ. (β) Κάθε γραμμή σε ένα δεσμό μεταξύ ατόμων Si-Si, είναι ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Όταν ένα φωτόνιο σπάσει το δεσμό, δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου - οπής.

Ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu > E_g$ αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους και απορροφάται από αυτό (εικόνα 2.4). Το ηλεκτρόνιο τότε αποκτά ενέργεια ικανή για να ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα E_g , να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστεί ελεύθερο. Είναι φανερό ότι κατά την μετακίνηση του ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη θέση στη ζώνη σθένους, που καλείται οπή. Η περιοχή γύρω από την οπή είναι θετικά φορτισμένη λόγω της αφαίρεσης ενός αρνητικού φορτίου από μια ουδέτερη, κατά τα άλλα περιοχή. Η οπή, που συμβολίζεται ως h^+ , επίσης μετακινείται ελεύθερα στον κρύσταλλο λόγω του ότι ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού, μπορεί να καλύψει τη θέση της, δημιουργώντας έτσι μια καινούργια ελεύθερη θέση. Αυτό ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου. Έτσι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές

με φορτία $-e$ και $+e$ αντίστοιχα, συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Αν και στο συγκεκριμένο παράδειγμα, φωτόνιο ενέργειας $h\nu > E_g$ δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου - οπής, υπάρχουν και άλλες πηγές ενέργειας, που επίσης δημιουργούν τέτοια ζεύγη.

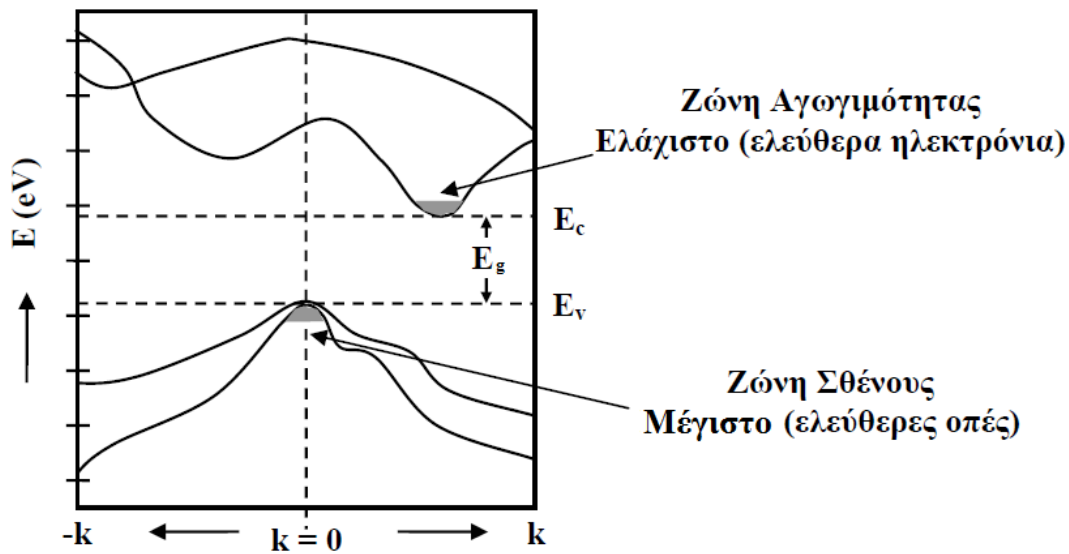
Όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, συναντά μια οπή την οποία και καλύπτει. Το φαινόμενο καλείται επανασύνδεση και έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση του ζεύγους ηλεκτρονίου - οπής. Σε μερικούς ημιαγωγούς, όπως GaAs και InP, το πλεονάζον ποσό ενέργειας του ηλεκτρονίου, που πέφτει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, εκπέμπεται ως φωτόνιο. Στους ημιαγωγούς Si και Ge διαφεύγει υπό τη μορφή θερμότητας.

2.1.4. Διάγραμμα E - k, ημιαγωγοί έμμεσου και άμεσου χάσματος

Κατά τη κβαντομηχανική, η κίνηση ενός σωματιδίου εκφράζεται από μια σειρά επίπεδων κυμάτων της μορφής $e^{j(\omega t - \vec{k}\vec{x})}$, όπου \vec{k} είναι η διεύθυνση κατά την οποία κινείται το σωματίδιο και καλείται κυματικό άνυσμα. Η συχνότητα ω συνδέεται με την ενέργεια E με τη σχέση $E = \hbar\omega$, όπου $\hbar = h/2\pi$ και επειδή $\omega = 2\pi\nu$, έχουμε τελικά $E = h\nu$. Η ορμή p συνδέεται με το κυματικό διάνυσμα με τη σχέση $p = \hbar k$. Στην περίπτωση ενός κλασσικού σωματιδίου μάζας m, που κινείται σε ελεύθερο χώρο, η ενέργεια συνδέεται με την ορμή με τη σχέση $E = p^2/2m$, οπότε αν χρησιμοποιήσουμε τώρα τη σχέση μεταξύ ορμής και κυματικού ανύσματος θα έχουμε τελικά $E = (\hbar k)^2/2m$.

Στην περίπτωση των ημιαγωγών θεωρούμε τη σχέση ενέργειας/ορμής σε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο (ή οπή) κινούμενο εντός του ημιαγωγού και όχι σε ελεύθερο χώρο. Η απεικόνιση της συνάρτησης $E = (\hbar k)^2/2m$ είναι μια παραβολή. Στους ημιαγωγούς η εξάρτηση από το κυματικό άνυσμα είναι αρκετά περίπλοκη λόγω της αλληλεπίδρασης των ελεύθερων ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό δυναμικό, έτσι ώστε η τελευταία σχέση να ισχύει για μικρές τιμές του k. Στη γενική περίπτωση, η εξάρτηση της ενέργειας από κυματικό διάνυσμα σχετίζεται με τη διεύθυνση διάδοσης και παρουσιάζει δυο ελάχιστα. Ένα κεντρικό στη θέση $k=0$ και ένα δευτερεύον, κοντά στο κεντρικό, επίσης παραβολικό.

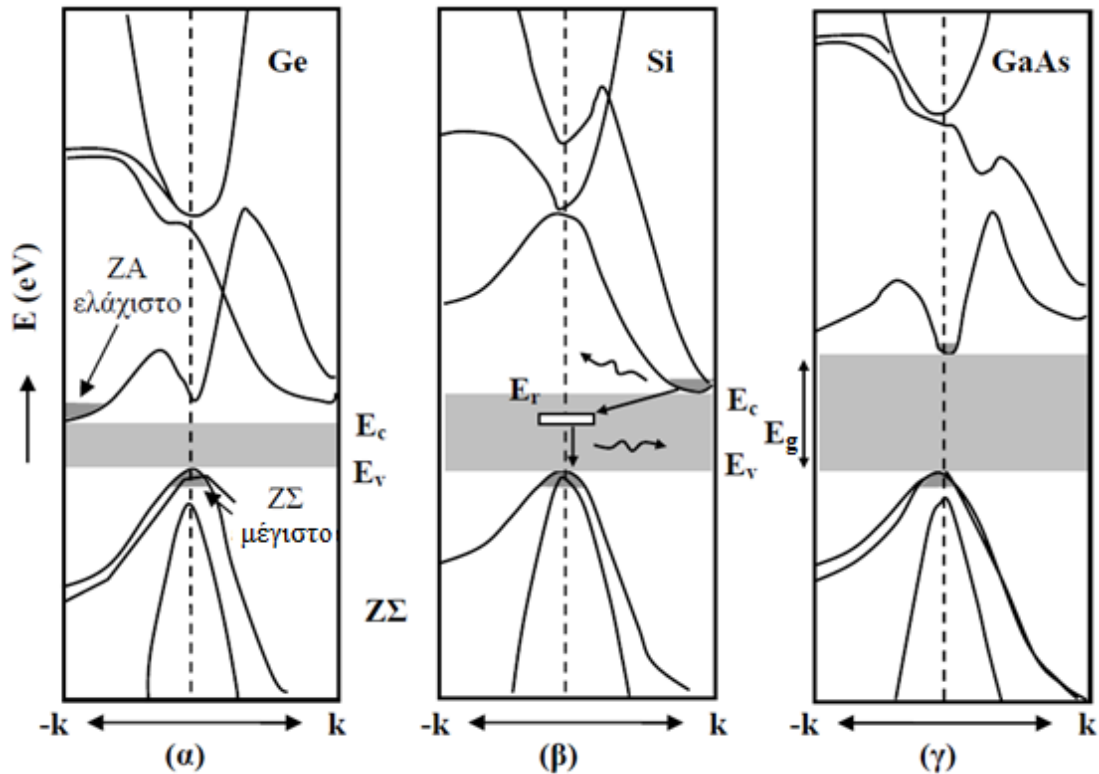
Στην εικόνα 2.5 παρουσιάζεται ένα απλό παράδειγμα της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο επίπεδο ενέργειας - ορμής (διάγραμμα E-k). Παρατηρούμε ότι η ζώνη αγωγιμότητας παρουσιάζει μια ελάχιστη τιμή ενέργειας E_c και κάτω από συνθήκες ισορροπίας, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σ' αυτή την ελάχιστη ενεργειακή κατάσταση. Η σχέση E-k για τη ζώνη σθένους, αντιστοιχεί στη σχέση ενέργειας - ορμής για τις οπές. Σ' αυτή την περίπτωση οι τιμές της ενέργειας αυξάνουν καθώς απομακρυνόμαστε από την κορυφή της ζώνης, με το ελάχιστο ενεργειακό επίπεδο E_v να υφίσταται στο μέγιστο σημείο της.



Εικόνα 2.5: Γενικό διάγραμμα E-k.

Μια βασική παράμετρος σε ένα ενεργειακό διάγραμμα, είναι αν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζονται στην ίδια τιμή του κυματικού ανύσματος k . Αν συμβαίνει αυτό, το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός άμεσου χάσματος. Αν δεν εμφανίζονται στην ίδια τιμή, τότε το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός έμμεσου χάσματος. Στην εικόνα 2.6 φαίνονται λεπτομερώς τα ενεργειακά διαγράμματα του Ge, Si και GaAs. Παρατηρούμε ότι οι κρύσταλλοι Ge και Si παρουσιάζουν μέγιστο της ζώνης σθένους σε διαφορετική τιμή του k , απ' αυτήν που παρουσιάζει ελάχιστο η ζώνη αγωγιμότητας και επομένως είναι ημιαγωγοί έμμεσου χάσματος. Ένα ηλεκτρόνιο, επομένως, που βρίσκεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας δεν μπορεί να επανασυνδεθεί άμεσα με μια οπή στην κορυφή της ζώνης σθένους, γιατί θα πρέπει να μεταβάλλει την ορμή του (δηλαδή το k), πράγμα που δεν ευνοείται από το νόμο διατήρησης της ορμής. Έτσι στους ημιαγωγούς Ge και Si δεν παρατηρούνται άμεσες επανασυνδέσεις ηλεκτρονίου - οπής. Η διαδικασία επανασυνδέσεων σ' αυτούς τους ημιαγωγούς πραγματοποιείται μέσω ενός κέντρου επανασύνδεσης, σε μια ενεργειακή στάθμη E_t εντός της ζώνης απογύμνωσης, όπως φαίνεται για παράδειγμα στην εικόνα 2.6(β). Αυτά τα κέντρα επανασύνδεσης μπορεί να δημιουργηθούν από πλεγματικές ατέλειες. Σε πρώτη φάση το ηλεκτρόνιο χάνει ένα μέρος της ενέργειάς του και δεσμεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης, με ταυτόχρονη μεταβολή της ορμής του και σε δεύτερη φάση μεταπίπτει στη ζώνη σθένους και επανασυνδέεται με μια οπή. Οι μεταβολή της ενέργειας και της ορμής του κατά τη διαδικασία δέσμευσης από το κέντρο επανασύνδεσης, μεταβιβάζεται σε πλεγματικές ταλαντώσεις. Επομένως στους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος η πιθανότητα εκπομπής φωτονίων (ακτινοβολούσες επανασυνδέσεις) είναι μικρή. Σε μερικούς όμως ημιαγωγούς έμμεσου χάσματος, όπως για παράδειγμα GaP, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου - οπής έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου.

Στο ενεργειακό διάγραμμα του GaAs, τα δυο ελάχιστα παρουσιάζονται στην ίδια τιμή του k και επομένως το GaAs είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος, όπου τα ζεύγη ηλεκτρονίου - οπής μπορούν να επανασυνδεθούν άμεσα και να εκπέμψουν ένα φωτόνιο. Η πλειοψηφία των διατάξεων φωτοεκπομπής (LEDs, δίοδοι Laser) χρησιμοποιούν ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού χάσματος.

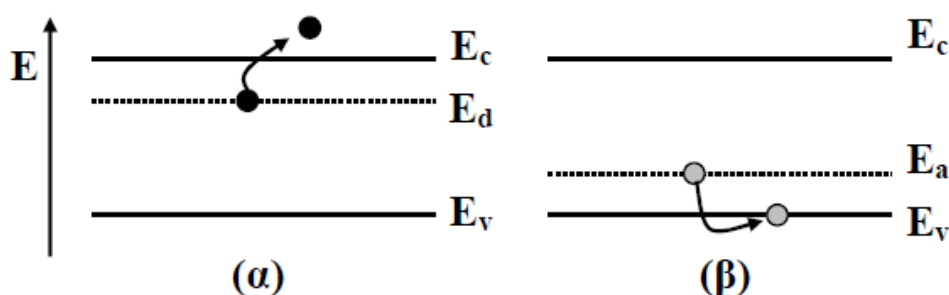


Εικόνα 2.6: Ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για Ge, Si και GaAs.

2.1.5. Είδη ημιαγωγών - Προσμίξεις

Ενδογενείς ημιαγωγοί είναι εκείνοι στους οποίους η ηλεκτρική συμπεριφορά βασίζεται στην ενυπάρχουσα ηλεκτρονιακή δομή των καθαρών υλικών. Αν εισάγουμε ξένα άτομα σε έναν ενδογενή ημιαγωγό, είναι δυνατό να δημιουργήσουμε έναν νέο ημιαγωγό, στον οποίο η συγκέντρωση ενός είδους φορέων (π.χ. των ηλεκτρονίων) να είναι μεγαλύτερη της άλλης (π.χ. των οπών). Αυτοί οι ημιαγωγοί καλούνται ημιαγωγοί πρόσμιξης, ή αλλιώς εξωγενείς. Σημαντικό χαρακτηριστικό των προσμίξεων είναι η συγκέντρωσή τους μέσα σε έναν κρύσταλλο. Για να μπορούν να θεωρηθούν ως προσμίξεις και όχι απλά περιστασιακές ατέλειες πρέπει να βρίσκονται πάνω από μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και από την άλλη αν υπερβούν κάποια συγκέντρωση παύουμε να μιλάμε για προσμίξεις σε κρύσταλλο και έχουμε σχηματισμό άλλου υλικού. Η δημιουργία ελεύθερων φορέων, απαιτεί όχι μόνο την παρουσία προσμίξεων, αλλά και την ικανότητά τους να προσθέσουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Σ' αυτή την περίπτωση καλούνται δότες και ο ημιαγωγός γίνεται n-τύπου (negative). Αν προσθέσουν οπές στη ζώνη σθένους, καλούνται αποδέκτες (δέχονται ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους, δημιουργώντας έτσι μια οπή) και ο

ημιαγωγός γίνεται p-τύπου (positive). Στην εικόνα 2.7 φαίνονται τα τυπικά ενεργειακά διαγράμματα ενός δότη και ενός αποδέκτη, όπου E_d και E_a οι αντίστοιχες ενέργειές τους.



Εικόνα 2.7: Ενεργειακά διαγράμματα δότη (α) και αποδέκτη (β).

Κατά τον ιονισμό, ο δότης δίνει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ ο αποδέκτης δίνει μια οπή στη ζώνη σθένους. Σ' ένα ημιαγωγό n-τύπου ($n > p$), τα ηλεκτρόνια είναι φορείς πλειοψηφίας και οι οπές φορείς μειοψηφίας. Στην περίπτωση p-τύπου ημιαγωγού ($p > n$), οι οπές είναι φορείς πλειοψηφίας και τα ηλεκτρόνια φορείς μειοψηφίας. Με ελεγχόμενο κριτήριο την συγκέντρωση προσμίξεων σε ένα κρύσταλλο μπορούμε να ελέγξουμε τις ιδιότητες που αυτός θα έχει διαμορφώνοντας χαρακτηριστικά του όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα, το είδος των φορέων πλειονότητας κ.ά.

2.1.6. Ατέλειες

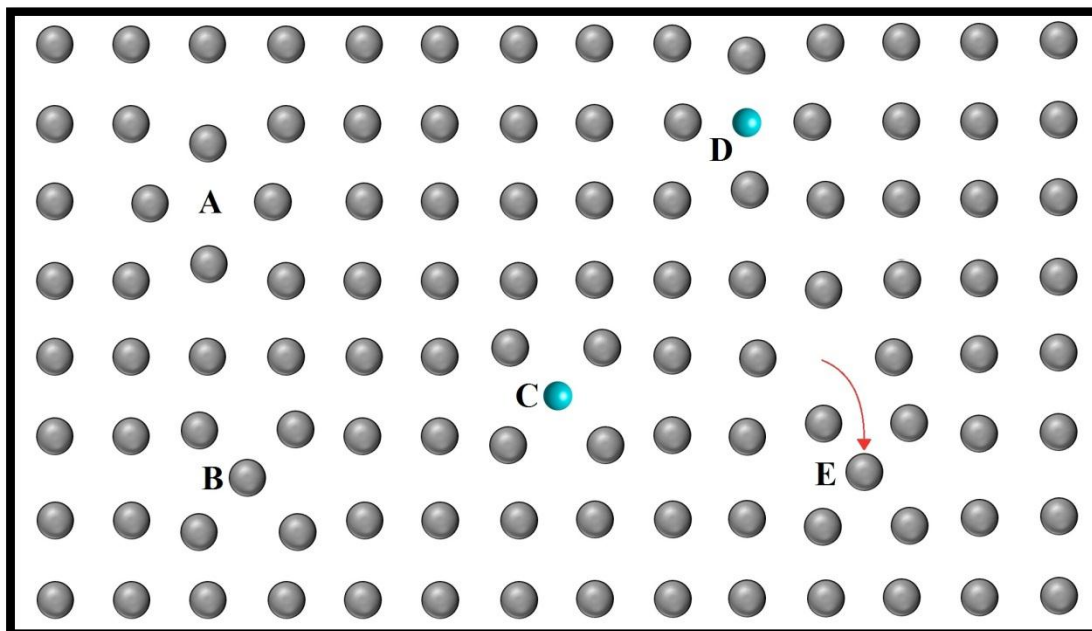
Ένας τέλειος ημιαγωγικός κρύσταλλος χαρακτηρίζεται ως ενδογενής ημιαγωγός και το ενεργειακό χάσμα είναι εντελώς κενό, στερούμενο ενεργειακών καταστάσεων. Στην πραγματικότητα όμως αυτό είναι κάτι πάρα πολύ σπάνιο. Στο κρυσταλλικό πλέγμα υπάρχουν δομικές ατέλειες, όπως κενές κρυσταλλικές θέσεις, καθώς και ξένα άτομα τα οποία δεν απαρτίζουν χημικά τον ημιαγωγό. Ατέλειες και ξένα άτομα, αν βρίσκονται σε αρκετά μεγάλη συγκέντρωση μπορούν να εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο χάσμα του ημιαγωγού πράγμα που έχει άμεσες συνέπειες στις ιδιότητές του.

Οι δομικές ατέλειες που μπορούν να εμφανιστούν σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα ενός στοιχείου είναι οι εξής:

- Πλεγματικό κενό (Vacancy) όπου ένα άτομο δομής λείπει από μια θέση του κρυστάλλου.
- Ενδόθετο άτομο (Interstitial) όπου ένα άτομο δομής βρίσκεται σε θέση η οποία δεν προβλέπεται από την δομή του κρυστάλλου.
- Αντιμετάθεση (Antisite) όπου δύο άτομα δομής έχουν ανταλλάξει θέσεις και βρίσκονται στις αντίθετες από αυτές που προβλέπει η δομή του κρυστάλλου.

Τα ξένα άτομα μπορεί να βρίσκονται:

- Στη πλεγματική θέση ενός ατόμου δομής (Substitutional impurity).
- Σε ενδόθετη θέση η οποία δεν προβλέπεται από την δομή του κρυστάλλου (Interstitial impurity).



Εικόνα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση δομικών ατελειών και ατελειών λόγω ξένων ατόμων σε κρύσταλλο ενός στοιχείου. A: Vacancy, B: Interstitial, C: Interstitial impurity, D: Substitutional impurity, E: Antisite.

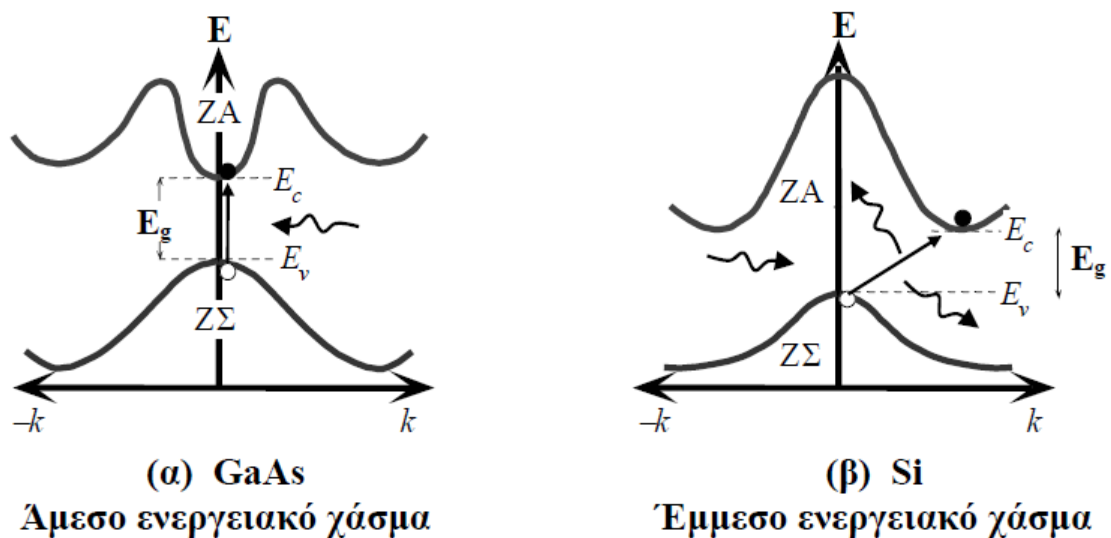
Οι τύποι ατελειών που μόλις προαναφέραμε είναι κάποιες βασικές περιπτώσεις και περιγράφουν κατά βάση κρυστάλλο ενός στοιχείου. Πρέπει να σημειώσουμε ότι σε έναν σχετικά απλό χημικά ημιαγωγό με παραπάνω από ένα στοιχεία, όπως το οξείδιο ενός μετάλλου, π.χ. το ZnO, το ζήτημα μπορεί να είναι ιδιαίτερα περίπλοκο και να χρίζει έντονης μελέτης. Ιδίως από σκοπιάς μελέτης ενεργειακών καταστάσεων των προσμίξεων και των συμπλόκων τους συχνά υπάρχουν πολλές ερμηνείες για παρόμοια πειραματικά δεδομένα.

2.1.7. Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών είναι οι οπτικές τους ιδιότητες. Δηλαδή οι ιδιότητές τους όσον αφορά κατά βάση την εκπομπή και απορρόφηση φωτός. Εξεταζόμενα από την σκοπιά της θεωρίας ζωνών οι δύο αυτές διαδικασίες, εκπομπή και απορρόφηση, είναι το ίδιο φαινόμενο όπου σε κάθε περίπτωση το αίτιο και το αποτέλεσμα είναι αντεστραμμένα. Αν ένα κρυσταλλικό υλικό απορροφήσει κατάλληλο ποσό ενέργειας είναι δυνατό ηλεκτρόνια να διεγερθούν και να μεταβούν στην ζώνη αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόνιο μπορεί να είναι μη δεσμευμένο (unbound) αλλά επίσης είναι πιθανό κατά την διεγερση του ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους

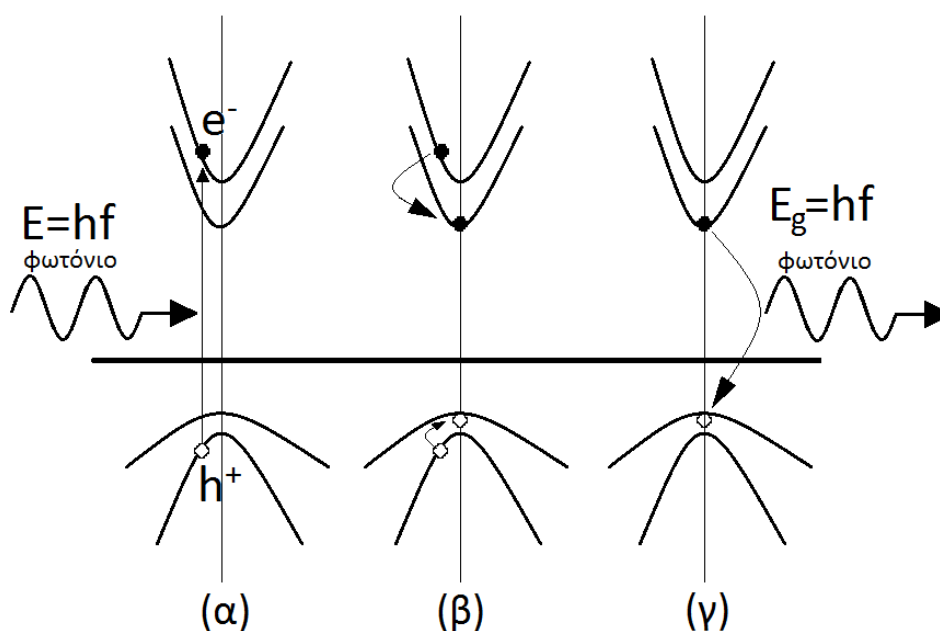
στην ζώνη αγωγιμότητας να δημιουργηθεί ένα σύστημα το οποίο αλληλεπιδρά με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Το σύστημα αυτό είναι το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής το οποίο περιγράφεται από το όνομα εξιτόνιο (exciton) και έχει την δικιά του ενέργεια σύνδεσης η οποία δίνεται από τον τύπο: $E_{ex} = -\frac{(m_r^* e^4)}{8h^2 \epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2}$ όπου n είναι ένας ακέραιος αριθμός που υποδηλώνει το εξιτονικό ενεργειακό επίπεδο, $n=1,2,3\dots$, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και m_r^* η ενεργός μάζα εξιτονίου η οποία εξαρτάται εξαρτάται από τις ενεργές μάζες ηλεκτρονίου και οπής του υλικού ως εξής: $m_r^* = \frac{m_e^* m_{hh}^*}{m_e^* + m_{hh}^*}$. Οι E_{ex} είναι της τάξης των meV.

Μηχανισμός απορρόφησης – διέγερσης: Φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα E_g του ημιαγωγού μπορούν να διεγείρουν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας τα οποία είτε θα είναι ελεύθερα (unbound) είτε θα συμμετέχουν σε εξιτόνια. Σε κάθε περίπτωση ο ημιαγωγός απορροφά φωτόνια οι ενέργειες των οποίων είναι ίσες ή μεγαλύτερες από αυτή του E_g . Τα ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν και από ενεργειακές στάθμες βαθύτερα στην ζώνη σθένους, όχι μόνο από το μέγιστό της, αλλά επίσης μπορούν να διεγερθούν και σε ενεργειακές στάθμες υψηλότερα στην ζώνη αγωγιμότητας, όχι μόνο στο ελάχιστό της. Στους ημιαγωγούς άμεσου χάσματος η απορρόφηση ενός φωτονίου είναι μια άμεση διαδικασία και δεν απαιτεί τη βοήθεια πλεγματικών ταλαντώσεων. Ένα φωτόνιο απορροφάται και διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο, κατ' ευθείαν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, χωρίς μεταβολή του κυματικού ανύσματος k (ή της κρυσταλλικής ορμής $\hbar k$). Η μεταβολή δηλαδή της ορμής του ηλεκτρονίου, κατά τη μεταπήδησή του από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας είναι $(\hbar k_{ZA} - \hbar k_{Z\Sigma}) \approx 0$. Αυτή η διαδικασία, στο διάγραμμα E-k, αντιστοιχεί σε κατακόρυφη μετάβαση. Στους ημιαγωγούς έμμεσου χάσματος η απορρόφηση ενός φωτονίου ενέργειας περίπου ίσης με το ενεργειακό χάσμα, απαιτεί τη βοήθεια πλεγματικών ταλαντώσεων και οι διαζωνικές μεταβάσεις δεν είναι ισχυρές.



Εικόνα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση απορρόφησης φωτονίου σε ημιαγωγό άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος.

Μηχανισμός αποδιέγερσης – εκπομπής: Αν τα ηλεκτρόνια δεν παγιδευτούν λόγω κάποιου ενεργειακού φράγματος και είναι ελεύθερα να αποδιεγερθούν τότε συμβαίνει το αντίθετο της διέγερσης φαινόμενο, αυτό της αποδιέγερσης. Αν το διεγερμένο ηλεκτρόνιο είχε μεταβεί σε υψηλότερες του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας στάθμες, τότε μέσω μη ακτινοβολητικών ταλαντωτικών χαλαρώσεων, αλληλεπιδράσεις με φωνόνια, μεταπίπτει στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και αντίστοιχα η οπή μεταπίπτει στο μέγιστο της ζώνης σθένους. Στους ημιαγωγούς άμεσου χάσματος το ηλεκτρόνιο από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας αποδιεγείρεται και επανασυνδέεται με την οπή και αποδίδει στο περιβάλλον την ενέργειά του με μορφή ακτινοβολίας - φωτονίου. Η διαδικασία αυτή της αποδιέγερσης αποδίδει φωτόνια ενέργειας ίσης με E_g η οποία είναι χαρακτηριστική για τον κάθε ημιαγωγό και χρησιμοποιείται και για την ταυτοποίησή του. Αν υπήρχε εξιτόνιο η ενέργεια του φωτονίου είναι $E_g - E_{ex}$. Η διαδικασία διέγερσης και αποδιέγερσης - εκπομπής λέγεται φωταύγεια και ανάλογα με τον τρόπο που έχουμε προκαλέσει την διέγερση αποκαλούμε το κάθε φαινόμενο με το χαρακτηριστικό του όνομα, π.χ. φωτοφωταύγεια (αίτιο διέγερσης φως), ηλεκτροφωταύγεια (αίτιο διέγερσης ηλεκτρικό πεδίο).



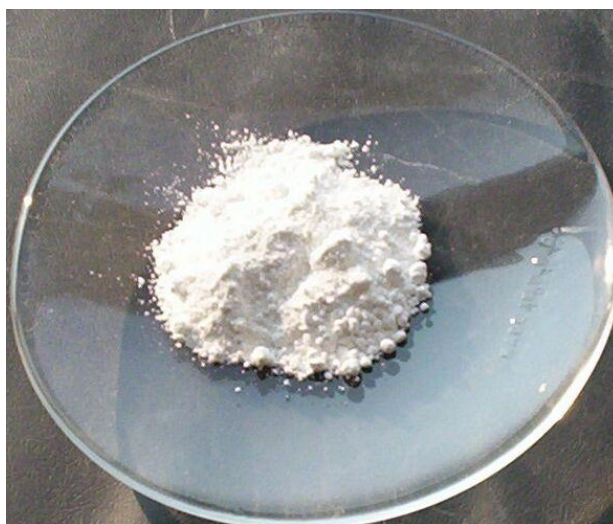
Εικόνα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση των προαναφερόμενων μηχανισμών. α) Απορρόφησης φωτονίου-Διέγερσης, β) Χαλάρωσης, γ) Επανασύνδεσης ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής και εκπομπής φωτονίου χαρακτηριστικής ενέργειας χάσματος.

2.2. Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

2.2.1. Βασικές ιδιότητες – Κρυσταλλική δομή

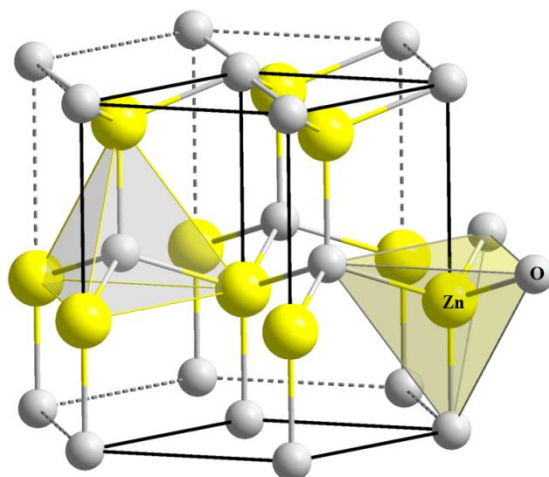
Το ZnO όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος με ιδιότητες οι οποίες μπορούν να έχουν εφαρμογή σε πληθώρα πεδίων. Απαντάται στη φύση στο ορυκτό του ψευδαργυρίτη (zincite) και υφίσταται ως άοσμη λευκή σκόνη σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους. Μερικές από τις βασικές φυσικές ιδιότητες του ZnO φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Μορφή	Κρυσταλλικό στερεό
Χρώμα	Λευκό
Πυκνότητα	5,61 g/cm ³
Μοριακή μάζα	81,408 g/mol
Σημείο βρασμού	2.360 °C
Σημείο τήξης	1.975 °C
Διαλυτότητα στο νερό	Αμελητέα (διαλυτό σε οξέα ή αλκάλια)



Εικόνα 2.11: ZnO ως λευκή σκόνη, κοινώς γνωστή ως το «λευκό του ψευδαργύρου».

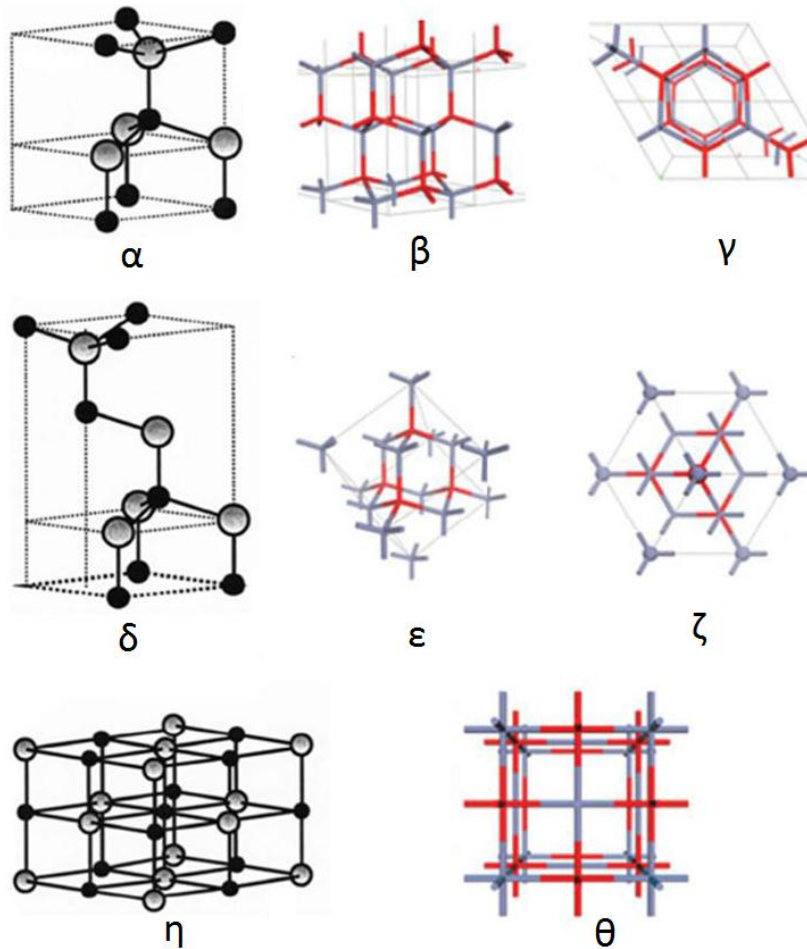
Το ZnO έχει ενεργειακό χάσμα $E_g=3.36\text{eV}$ στους 300K, είναι ισχυρά n-τύπου και έχει σαν κυρίαρχη την εξαγωνική κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη (wurtzite). Συναντάται ωστόσο συνολικά σε τρεις κρυσταλλικές δομές, την κυρίαρχη δομή που προαναφέραμε, τη δομή του σφαλερίτη (zinc blende) και τη δομή του άλατος (rock-salt). Η δομή του βουρτσίτη είναι η θερμοδυναμικά σταθερή σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το ZnO με δομή βουρτσίτη έχει εξαγωνική κυψελίδα στην οποία κάθε άτομο Zn βρίσκεται στο κέντρο μιας τετραεδρικής πυραμίδας της οποίας τα άκρα απαρτίζουν 4 άτομα οξυγόνου και αντίστροφα για κάθε άτομο οξυγόνου, με σταθερές κυψελίδας $c=5.2069\text{\AA}$ και $a=3.2495\text{\AA}$. Η δομή του βουρτσίτη αποτελείται ουσιαστικά από εναλλασσόμενα επίπεδα ατόμων Zn και O κάθετα κατά μήκος του άξονα c. Τα εναλλασσόμενα επίπεδα αποτελούνται από τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα O^{2-} και Zn^{2+} .



Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση της κυρίαρχης δομής του βουρτσίτη.

Η διάταξη αυτή των ατόμων οδηγεί σε δομή η οποία δεν είναι συμμετρική ως προς το κέντρο, γεγονός το οποίο είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση πολικότητας στον κρύσταλλο. Η εγγενής αυτή πολικότητα είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό πολικών επιφανειών που καθορίζονται από τα αντίστοιχα επίπεδά τους. Το πιο πολωμένο επίπεδο είναι το $\{0001\}$ το οποίο δημιουργεί και τις πιο χημικά ενεργές και ατομικά επίπεδες επιφάνειες. Υπάρχουν και μη πολωμένες επιφάνειες όπως οι επιφάνειες των επιπέδων $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ και $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ οι οποίες έχουν άλλες χημικές (λιγότερο ενεργές) ιδιότητες.

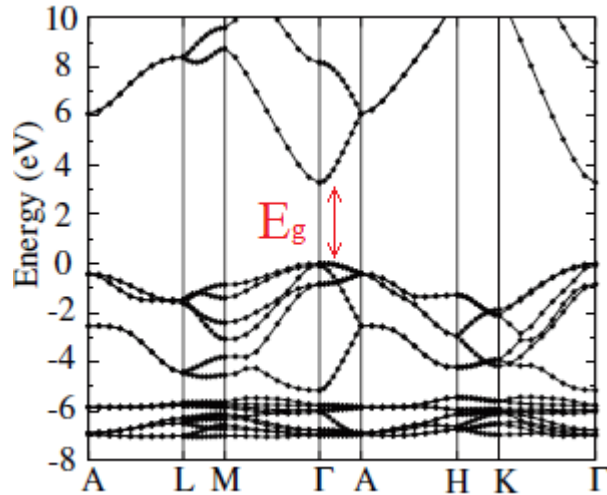
Το ZnO με δομή σφαλερίτη είναι μετασταθές και μπορεί να σταθεροποιηθεί μόνο με ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε κυβικά υποστρώματα όπως τα ZnS, GaAs/ZnS και Pt/Ti/SiO₂/Si, απεικονίζοντας τοπολογική συμβατότητα για να ξεπεραστεί η ενδογενής τάση σχηματισμού της δομής του βουρτσίτη. Υπό σχετικά υψηλές πιέσεις ($P > 10$ GPa) το ZnO μπορεί να κρυσταλλωθεί και στην τρίτη δομή αυτή του άλατος. Η δομή του βουρτσίτη όπως ειπώθηκε δεν είναι συμμετρική ως προς το κέντρο και δημιουργεί πολικότητα. Η πολικότητα αυτή οδηγεί στην ύπαρξη επιπέδων και άρα και επιφανειών οι οποίες έχουν διαφορετικές μεταξύ τους ιδιότητες λόγω των διαφορών στην πολικότητά τους γεγονός που επηρεάζει και τους ρυθμούς ανάπτυξης τους αλλά και το πόσο χημικά ενεργές είναι. Τα πιο κοινά επίπεδα για τον κρύσταλλο του ZnO είναι τα $\{0001\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ και $\{01\bar{1}0\}$. Οι επιφάνειες των επιπέδων $\{0001\}$ είναι ατομικά επίπεδες και είναι πολικές είτε θετικά φορτισμένες με άτομα Zn (επιφάνεια Zn-(0001)) είτε αρνητικά φορτισμένες με άτομα O (επιφάνεια O-(000 $\bar{1}$)) και είναι οι πιο χημικά ενεργές. Το γεγονός ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ημιαγωγός ισχυρά n-τύπου αποδίδεται κυρίως στις σημειακές κρυσταλλικές ατέλειες των κρυστάλλων του, κυρίως τα ενδόθετα άτομα Zn.



Εικόνα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση δομής βουρτσίτη(α, β, γ), δομής σφαλερίτη(δ, ε, ζ) και άλατος(η, θ). Τα άτομα Zn σημειώνονται με γκρι και τα άτομα οξυγόνου με μαύρο ή κόκκινο.

2.2.2. Ηλεκτρονική δομή - Ενεργειακές στάθμες

Το ZnO όπως έχουμε ήδη αναφέρει είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος πράγμα που σημαίνει πώς το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας συμπίπτουν, δηλαδή εμφανίζονται για το ίδιο κυματόνισμα k . Συγκεκριμένα στο ZnO εμφανίζονται για $k=0$ δηλαδή στο σημείο Γ του αντίστροφου χώρου, το κέντρο της ζώνης Brillouin. Το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στο ελάχιστο ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο ζώνης σθένους είναι 3.36 eV σε θερμοκρασία δωματίου (~300 K). Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών και το E_g φαίνονται παρακάτω στην εικόνα 2.14. Θα πρέπει βέβαια εδώ να σημειώσουμε ότι το συγκεκριμένο διάγραμμα θα μπορούσε να περιγράψει έναν τέλειο κρύσταλλο ZnO στον οποίο ο χώρος ανάμεσα στο μέγιστο της ζώνης σθένους και στο μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας είναι κενός χωρίς ενεργειακές καταστάσεις. Κάτι τέτοιο είναι πολύ σπάνιο να συμβεί, διότι υπάρχουν ατέλειες στο ZnO, με αποτέλεσμα να εισάγουν καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Οι ατέλειες και οι ενεργειακές τους καταστάσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς χωρίς ωστόσο να υπάρχει πάντα γενική ομοφωνία για τα ενεργειακά επίπεδα τους.



Εικόνα 2.14: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του ZnO. Στο σημείο Γ , το κέντρο της ζώνης Brillouin, φαίνεται το άμεσο ενεργειακό χάσμα από το μέγιστο της ζώνης σθένους στο μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας.

Το ζήτημα των ατελειών και των ενεργειακών τους καταστάσεων είναι ένα θέμα που απαιτεί βαθύτατη ανάλυση, διότι περιπλέκεται περαιτέρω αν ληφθούν υπόψιν συγκεκριμένες ατέλειες όπως οι αντιμεταθέσεις οξυγόνου O_{Zn} , ότι οι κενές πλεγματικές θέσεις ψευδαργύρου μπορούν να έχουν τρεις καταστάσεις φόρτισης, V_{Zn}^0 , V_{Zn}^{-1} και V_{Zn}^{-2} ή ακόμα ότι έχει σημασία που θα είναι ενδόθετο ένα άτομο ψευδαργύρου, σε οκταεδρική ή τετραεδρική διάταξη. Παρακάτω αναφέρουμε ενδεικτικά τις σημαντικότερες ατέλειες στο ZnO.

Ενδόθετα άτομα

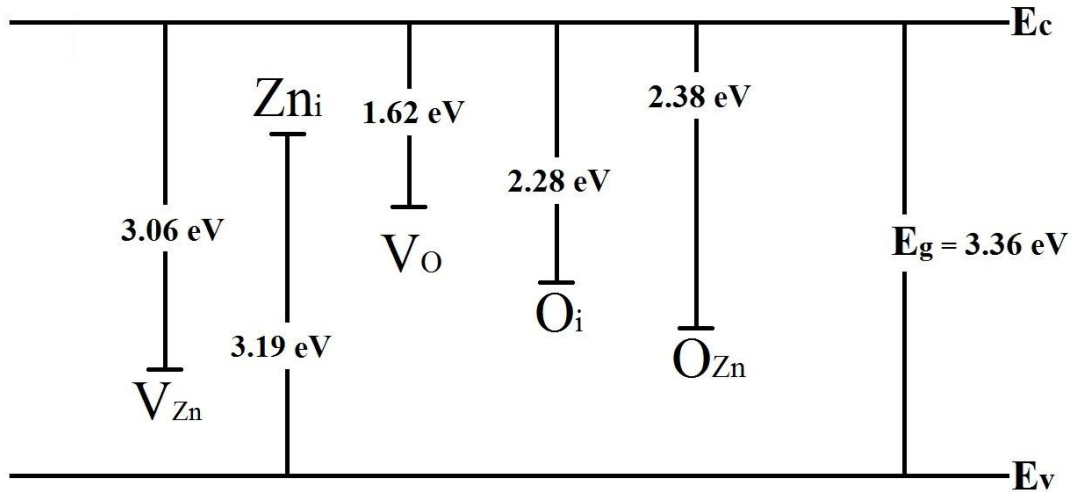
Ψευδαργύρου: Οι ατέλειες ατόμων ψευδαργύρου σε ενδόθετες στο κρυσταλλικό πλέγμα θέσεις (Zn_i) θεωρούνται γενικά ότι παίζουν τον ρόλο δοτών. Ωστόσο είναι αντικείμενο μελέτης η θέση της ενεργειακής κατάστασης που δημιουργούν μέσα στο χάσμα.

Οξυγόνου: Οι ατέλειες ατόμων οξυγόνου σε ενδόθετες στο κρυσταλλικό πλέγμα θέσεις (O_i) θεωρείται ότι λειτουργούν σαν βαθείς αποδέκτες (deep acceptors) σημαντικά πιο ψηλά (πάνω από 1 eV) από το μέγιστο της ζώνης σθένους.

Κενές πλεγματικές θέσεις

Ψευδαργύρου: Αντίθετα με τα ενδόθετα άτομα του ψευδαργύρου θεωρείται ότι οι ατέλειες κενών πλεγματικών θέσεων ψευδαργύρου (V_{Zn}) λειτουργούν σαν αποδέκτες, πράγμα το οποίο είναι γενικά αποδεκτό.

Οξυγόνου: Οι ατέλειες κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου (V_O) συμφωνείται γενικά ότι παίζουν ρόλο δοτών με αρκετές προσεγγίσεις ως προς το πιο είναι το ενεργειακό τους επίπεδο.

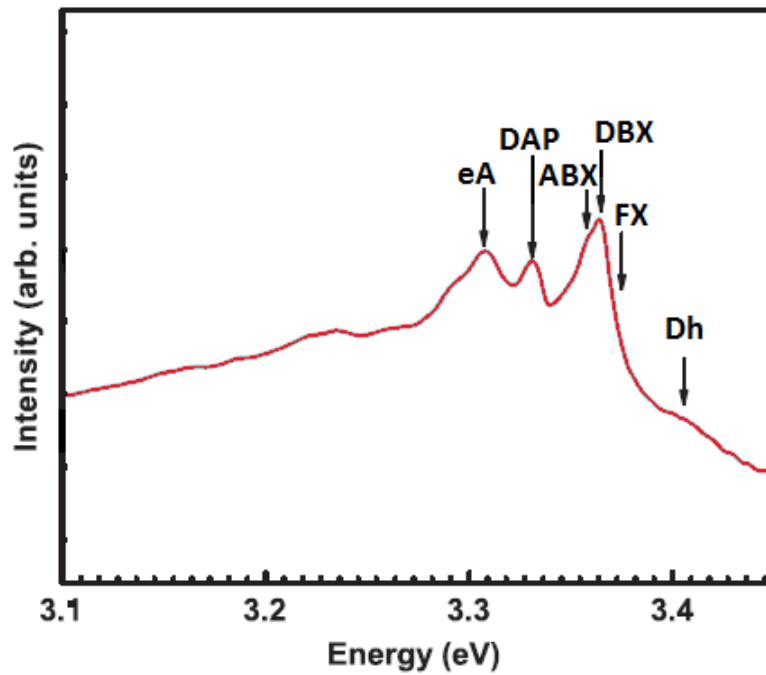


Εικόνα 2.15: Προσέγγιση διαγράμματος ενεργειακών καταστάσεων ατελειών ZnO. Όπου O_{Zn}: οξυγόνο στη θέση ψευδαργύρου (antisite oxygen), O_i: ενδόθετο οξυγόνο (interstitial oxygen), V_O: κενό οξυγόνου (oxygen vacancy), Zn_i: ενδόθετος ψευδάργυρος (interstitial zinc), V_{Zn}: κενό ψευδαργύρου (zinc vacancy).

2.2.3. Οπτικές ιδιότητες

Το ZnO είναι υλικό το οποίο εμφανίζει αρκετά έντονη σε σχέση με άλλα υλικά εκπομπή φωταύγειας λόγω της υψηλής ενέργειας σύνδεσης των εξιτονίων του (60 meV) η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από την θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου (25 meV). Αυτό είναι ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά του που το κάνουν ιδανικό για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Όπως αναφέρθηκε έχει ένα χάσμα το οποίο αντιστοιχεί σε UV μήκος κύματος αλλά επίσης και σημειακές κρυσταλλικές ατέλειες οι οποίες επιτρέπουν ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από την ζώνη αγωγιμότητας ή προς την ζώνη σθένους ή ακόμα και διεσωτερικές στο χάσμα μεταβάσεις οι οποίες ακτινοβολούν σε διαφορετικά μήκη κύματος μεγαλύτερο από αυτό που αντιστοιχούν στο ενεργειακό χάσμα. Οι κρύσταλλοι με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ατελειών έχουν πιο έντονη την λεγόμενη πράσινη ζώνη (green band) και την κίτρινη-πορτοκαλί ζώνη (yellow-orange band). Περαιτέρω εκπομπή με χαρακτηριστικά μήκη κύματος εμφανίζουν εξιτόνια τα οποία είναι ενεργειακά και χωρικά δεσμευμένα σε σημειακές ατέλειες. Το φάσμα εκπομπής είναι χωρισμένο σε δύο γενικές περιοχές την UV περιοχή με κορυφές υψηλών ενεργειών η μία κοντά στην άλλη και την περιοχή του ορατού με λιγότερο έντονα διαχωρίσιμα χαρακτηριστικά. Παρακάτω φαίνεται η φωτοφωτάγεια στο κομμάτι του UV με σημειωμένες τις κυρίαρχες κορυφές για T=4.2 K.

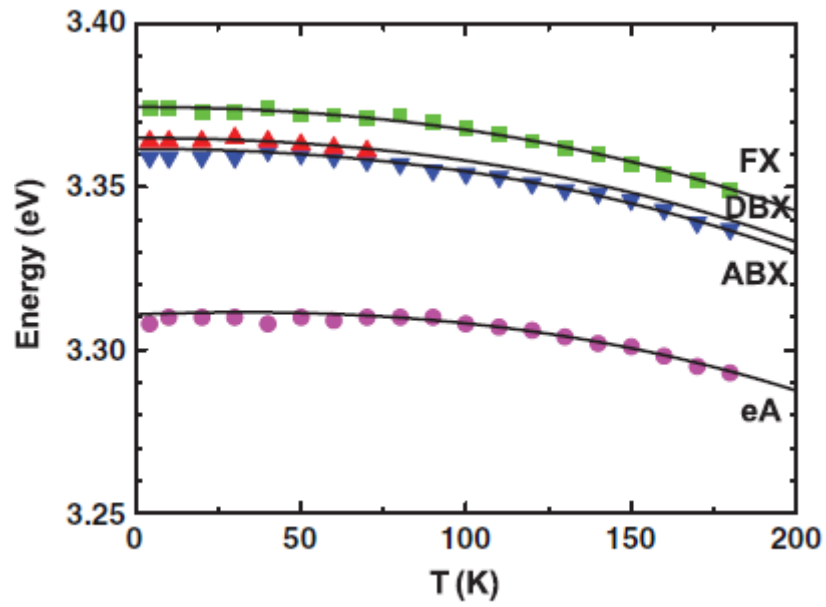
Κορυφή	Dh	FX	DBX	ABX	DAP	EA
Ενέργεια (eV)	3.405	3.375	3.364	3.359	3.331	3.308



Εικόνα 2.16: Διάγραμμα φάσματος εκπομπής ZnO στο UV με σημειωμένες εξιτονικές κορυφές.

Dh	Μετάβαση ηλεκτρονίου από στάθμη δότη στη ζώνη σθένους και επανασύνδεση με οπή (Donor to hole)
FX	Ελεύθερο εξιτόνιο (Free exciton)
DBX	Δεσμευμένο σε δότη εξιτόνιο (Donor Bound exciton)
ABX	Δεσμευμένο σε αποδέκτη εξιτόνιο (Acceptor Bound exciton)
DAP	Διεσωτερική μετάβαση ηλεκτρονίου από στάθμη δότη σε στάθμη αποδέκτη (Donor to Acceptor Photon)
eA	Μετάβαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας σε στάθμη αποδέκτη (electron to Acceptor)

Είναι γνωστό ότι καθώς αλλάζει η θερμοκρασία το ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγών αλλάζει σύμφωνα με την σχέση $E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2)/(T+\beta)$, με α και β σταθερές του υλικού, πράγμα το οποίο επηρεάζει και τις ενέργειες των εξιτονίων και άρα και το φάσμα εκπομπής. Παρακάτω στην εικόνα 2.17 φαίνονται οι ενέργειες τεσσάρων κύριων εξιτονίων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι σε κρυστάλλους ZnO με πολύ λίγες ατέλειες η κίτρινη και η πράσινη ζώνη στο ορατό είναι δυνατό να εξαφανιστούν ή να μειωθούν σε πολύ μεγάλο βαθμό.



Εικόνα 2.17: Διάγραμμα ενεργειών (eV) εξιτονίων ZnO συναρτήσει του T(K).

2.3. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

2.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο με αρχή λειτουργίας την παραγωγή μίας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, με την οποία εξετάζουμε δοκίμια σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας, δίνοντας τη δυνατότητα στο χρήστη να λάβει φωτογραφίες με μεγάλη μεγέθυνση. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam). Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης (ηλεκτρομαγνητικοί φακοί), το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

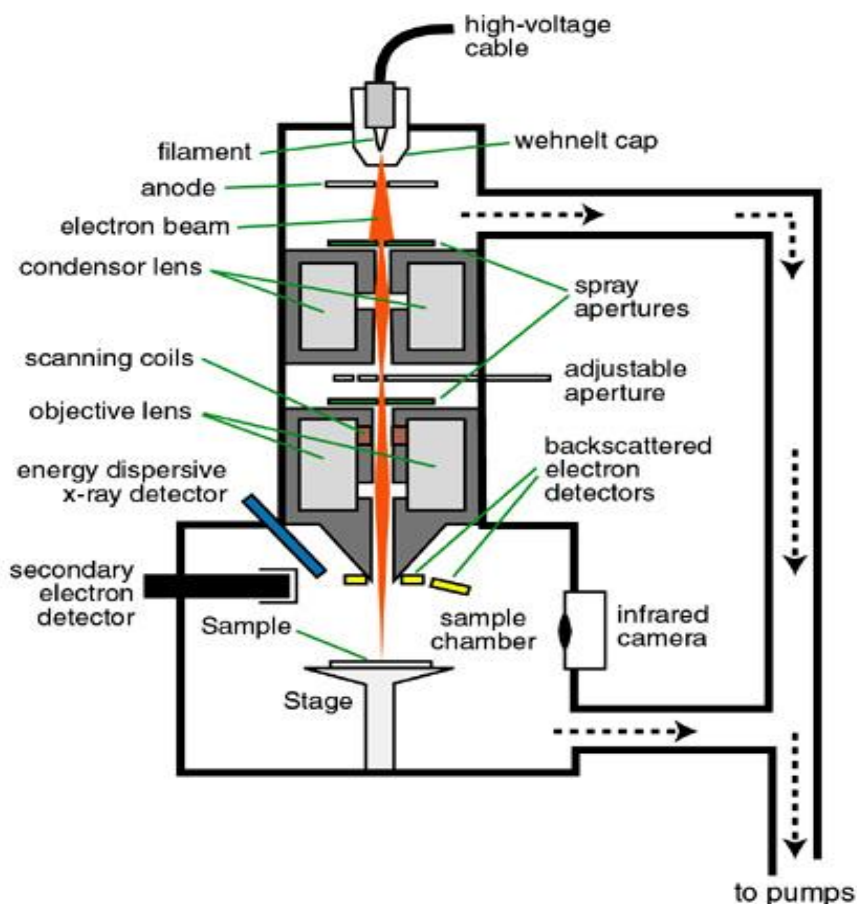
Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων: Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (εικόνα 2.18 - filament), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (εικόνα 2.18 - wehnelt cap). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης (ηλεκτρομαγνητικοί φακοί): Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικούς φακούς συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπουν σε δέσμη. Η ισχύς των φακών καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος

που τους διαπερνάει, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου τους (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο παρασκεύασμα.

Σύστημα πληροφοριών: Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης.

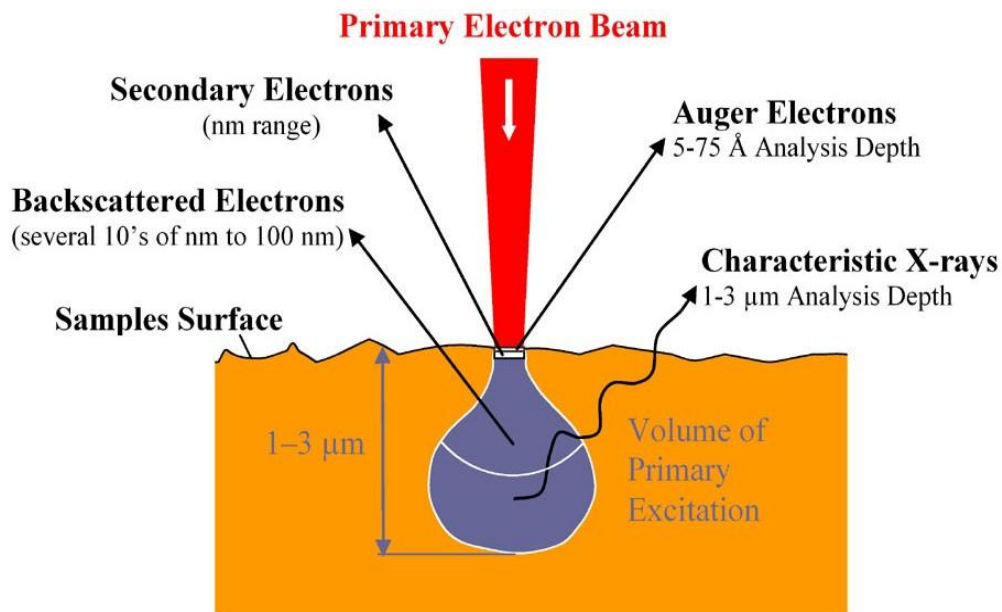
Σύστημα κενού: Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Διαφορετικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών.



Εικόνα 2.18: Σχηματική αναπαράσταση SEM.

Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος

Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας διάφορες μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μελετάμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης (εικόνα 2.19).



Εικόνα 2.19: Όγκος αλληλεπίδρασης.

Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια π.χ. 30 keV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Έπειτα, συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται ελαστικά προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.

Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα ασθενέστερα συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (SE). Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή. Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50 eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Για τον λόγο αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς,

καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια ή καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια, πράγμα δέκα φορές πιο πιθανό από το πρώτο. Επομένως, είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων, με αποτέλεσμα οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων να μη διαφέρουν πολύ.

Ακτίνες X – Χαρακτηριστικό Φάσμα

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X δημιουργούνται με τον εξής μηχανισμό: Όταν ιονίζεται ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας την διαφορά ενεργείας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου.

Auger ηλεκτρόνια

Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X «εκδιώξουν» ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.

Όργανο πειραμάτων - Εικόνες

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων στην παρούσα μελέτη είναι το μοντέλο “Inspect” της εταιρείας FEI με διακριτική ικανότητα 3.5 nm και εύρος τάσης επιτάχυνσης 2-30 kV. Για όλα τα δείγματα των νανοραβδίων ZnO που αναπτύχθηκαν λάβαμε εικόνες επίπεδης όψης (plan view) με μεγέθυνση x10000, x20000, x50000 και εικόνες εγκάρσιας διατομής (cross section), αφού προηγήθηκε επιχρύσωση των δειγμάτων, με μεγέθυνση x50000, x100000.

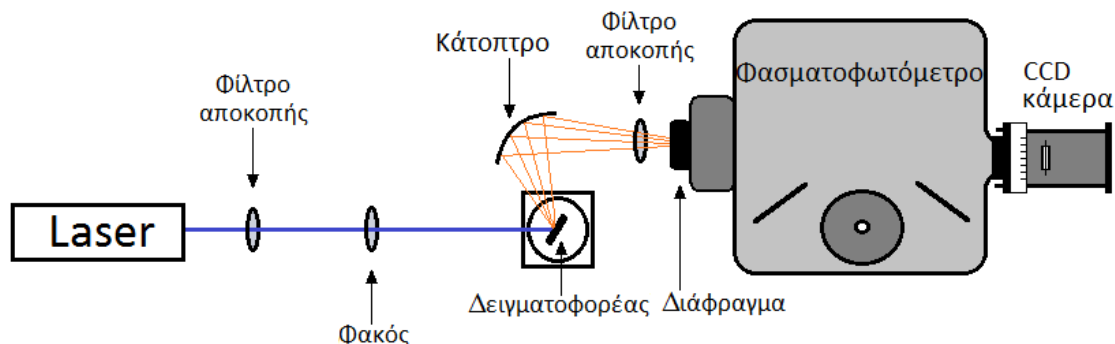
2.3.2. Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL)

Η φωτοφωταύγεια (PL), είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα υλικό απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και έπειτα επαναεκτινολοεί φωτόνια. Υπό το πρίσμα της κβαντομηχανικής, αυτό μπορεί να περιγραφεί ως μία διέγερση σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και στη συνέχεια μία επιστροφή σε μία χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, συνοδευόμενη από την εκπομπή φωτονίου. Με την φωτοφωταύγεια μπορούμε να μετρήσουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών χρησιμοποιώντας φωτόνια για να εισάγουμε διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις στο υλικό και να αναλύσουμε την οπτική εκπομπή καθώς αυτές οι καταστάσεις αποδιεγείρονται.

Στην φωτοφωταύγεια, η προσφερόμενη ενέργεια είναι σε μορφή φωτός, συνήθως laser κατάλληλου μήκους κύματος, έτσι ώστε να προκληθούν ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από την θεμελιώδη στάθμη σε μια διεγερμένη ενός ατόμου ή μορίου, ή από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ενός ημιαγωγίου κρυστάλλου (δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής). Το σύστημα υφίσταται μια μη ακτινοβόλουσα εσωτερική χαλάρωση και μετά από έναν χαρακτηριστικό χρόνο ζωής στη διεγερμένη κατάσταση, το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει στη θεμελιώδη. Κατά την διάρκεια της μετάπτωσης απελευθερώνεται ενέργεια με την μορφή φωτός. Αυτό το φως μπορεί να συλλεχθεί και να αναλυθεί ώστε να αποδώσει ένα πλήθος πληροφοριών σχετικά με το προς μελέτη φωτοδιεγειρόμενο υλικό. Το φάσμα φωτοφωταύγειας παρέχει τις ενέργειες μετάβασης, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον καθορισμό των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων.

Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι το φάσμα εκπομπής ενός ημιαγωγού καθορίζεται και επηρεάζεται όχι μόνο από το ενεργειακό του χάσμα, αλλά συχνά και σε μεγάλο βαθμό, από τις προσμίξεις, τις συγκεντρώσεις και τις ατέλειές του μέσα στον κρύσταλλο. Ένα σύστημα ηλεκτρονίου-οπής, ένα εξιτόνιο, μπορεί να αλληλεπιδράσει με κάποια παρούσα στον κρύσταλλο πρόσμιξη, δότη ή αποδέκτη, και να δημιουργηθεί σύμπλεγμα δεσμευμένου εξιτονίου - BEC (Bound Exciton Complex). Οι προσμίξεις έχουν τοπικά διαφορετικό δυναμικό από το περιοδικό δυναμικό του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα η ενέργεια των δεσμευμένων εξιτονίων να είναι διαφορετική από τα «ενδογενή» εξιτόνια του ημιαγωγού. Έτσι, καθώς είναι προσδεδμεμένα σε προσμίξεις αυτά τα εξιτόνια του ημιαγωγού ακτινοβολούν φωτόνια άλλων ενεργειών. Επίσης, είναι εφικτό ηλεκτρόνια (εξιτονικά ή μη) να μεταβούν από και σε στάθμες προσμίξεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα αποδίδοντας φωτόνια πολύ διαφορετικών ενεργειών από αυτή του E_g . Αν η μετάβαση συμβεί από στάθμη δότη σε στάθμη αποδέκτη τότε μιλάμε για διεσωτερικές μεταβάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το ZnO που μελετάμε, το οποίο έχοντας $E_g=3.36$ eV σε θερμοκρασία δωματίου, το φάσμα εκπομπής του θα έπρεπε να βρίσκεται μόνο στο υπεριώδες. Στην πραγματικότητα όμως πολύ συχνά ένα ευρύ φάσμα εκπομπής εμφανίζεται στο ορατό φάσμα το οποίο οφείλεται εξ'ολοκλήρου σε ατέλειες κρυστάλλου (oxygen vacancies, oxygen interstitials).

Η φωτοφωταύγεια είναι μια απλή, ευέλικτη και μη καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού. Η προετοιμασία του δείγματος μπορεί να είναι ελάχιστη, κάτι που καθιστά την PL ιδιαίτερα ελκυστική για τον προσδιορισμό των υλικών. Μία τυπική διάταξη PL, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.20: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης φωτοφωταύγειας.

Σε συνθήκες σκότους μια δέσμη laser προσπίπτει πάνω στο δείγμα. Ανάμεσα στο δείγμα και την έξοδο του laser υπάρχει φίλτρο αποκοπής για να περνάει μόνο η βασική ακτινοβολία του laser και φακός εστίασης της δέσμης. Το εκπεμπόμενο από το δείγμα φως συλλέγεται από παραβολικό κάτοπτρο και κατευθύνεται προς ένα διάφραγμα που είναι η είσοδος του μετρητικού οργάνου. Το διάφραγμα είναι ρυθμιζόμενο ώστε να ελέγχεται η ποσότητα φως που συλλέγεται. Σε όλες τις μετρήσεις που έγιναν στην παρούσα μελέτη η ρύθμισή του ήταν στα 500 μm . Ενδιάμεσα στο κάτοπτρο και το διάφραγμα του μετρητικού οργάνου υπάρχει φίλτρο αποκοπής το οποίο εμποδίζει το φως του laser που έχει ανακλαστεί να περάσει καθώς αυτό θα προσέθετε πολύ θόρυβο στο μετρούμενο φάσμα.. Μέσα στο όργανο το φως αναλύεται από φράγμα περίθλασης και το αναλυμένο πια φως προσπίπτει σε CCD κάμερα. Το laser που χρησιμοποιήθηκε είναι laser He-Cd (Ηλίου-Καδμίου) από το οποίο με το φίλτρο αποκοπής επιλεγόταν το μήκος κύματος $\lambda=325\text{ nm}$ που αντιστοιχεί σε φωτόνια $\sim 3.82\text{ eV}$. Ο λόγος για αυτό είναι ότι το ZnO που μελετήθηκε έχει E_g μικρότερο από αυτή την ενέργεια και έτσι θα ήταν δυνατό να υπάρχει διέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Το φασματοφωτόμετρο είναι το μοντέλο “iHR320” της εταιρείας HORIBA-JOBIN YVON. Το όργανο έχει τρία φράγματα περίθλασης, με 1200 γραμμές/mm, 1800 γραμμές/mm και 2400 γραμμές/mm. Τα δύο πρώτα έχουν περιοχή κάλυψης από 300 - 1000 nm και το τρίτο 300 - 750 nm το οποίο είναι βελτιστοποιημένο για μετρήσεις στο υπεριώδες.

2.3.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction ή XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών. Με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων X μπορούν επίσης να προσδιοριστούν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών όπως: η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων, παραμένουσες τάσεις, μέγεθος κρυστάλλων και μικροτάσεις.

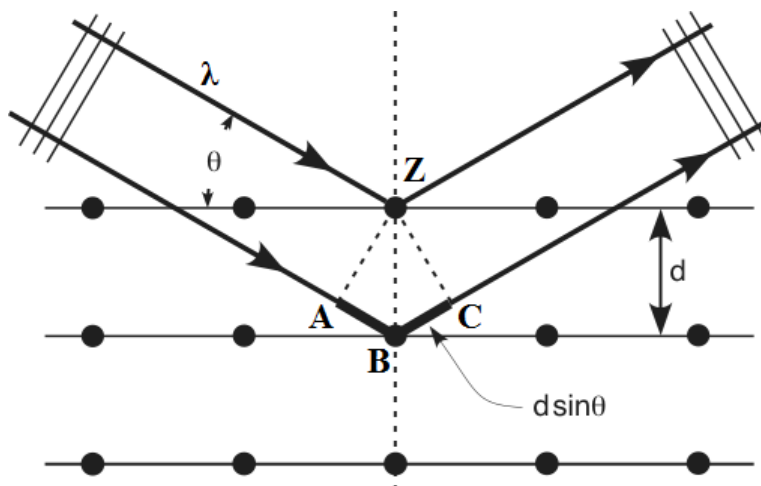
Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα περιθλώνται όταν διέρχονται μέσα από ένα άνοιγμα ή γύρω από μια ακίδα. Τα κύματα που φεύγουν από δύο ή περισσότερα σημεία περίθλασης κάποτε συναντώνται. Μερικές φορές αυτό συμβαίνει συγχρονισμένα και άλλες λίγο ή τελείως ασυντόνιστα. Τα συγχρονισμένα κύματα θα προστεθούν, ενώ τα εντελώς ασυντόνιστα θα αλληλοεξουδετερωθούν. Πέφτοντας σε κατάλληλη οθόνη, θα δημιουργηθούν εναλλάξ σκοτεινοί και φωτεινοί κροσσοί, που αντιστοιχούν σε καταστρεπτική και ενισχυτική συμβολή.

Ένα φράγμα περίθλασης αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό πολύ λεπτών παράλληλων σχισμών διατεταγμένων ανά διάστημα d (d η απόσταση δύο γειτονικών σχισμών) με d της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας. Οι ακτίνες X αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ $0,1 - 10\text{\AA}$ ($1 \text{ Angstrom} = 0.1 \text{ nm}$). Οι δομικές μονάδες σε ένα κρυσταλλικό στερεό είναι διατεταγμένες σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα (αλλιώς πλεγματικά επίπεδα), τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1\AA και είναι ίσες μεταξύ.

Οι ακτίνες X θεωρούμενες κύματα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προσκρούουν σε άτομα του πλέγματος του κρυστάλλου (και κυρίως στα ηλεκτρόνια τους). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται δευτερογενή σφαιρικά κύματα προερχόμενα από τα άτομα ίδιου μήκους κύματος και φάσεως με την προσπίπτουσα δέσμη (ελαστική σκέδαση). Έτσι, από ένα διατεταγμένο κανονικό πλέγμα ατόμων παράγεται μια συστοιχία σφαιρικών κυμάτων ακτίνων X. Αν και τα κύματα αυτά αλληλοαναιρούνται στις περισσότερες κατευθύνσεις, συμβάλλουν εποικοδομητικά σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις που καθορίζονται από τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και τις διευθύνσεις πρόσπτωσης σύμφωνα με το νόμο του Bragg και δίνουν μέγιστες εντάσεις σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (κορυφές Bragg).

Η αναγκαία συνθήκη για να συμβαίνει η προαναφερόμενη συμβολή μέγιστης έντασης, ή αλλιώς συνθήκη εποικοδομητικής συμβολής είναι: $n\lambda = 2d\sin\theta$ (νόμος του Bragg), όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων περίθλασης, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, θ η γωνία πρόσπτωσης τους στον κρύσταλλο και n ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές $0,1,2,3\dots$ και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα. Εύκολα μπορούμε να εξάγουμε τη σχέση Bragg, παρατηρώντας την εικόνα 2.21 και θεωρώντας το ορθογώνιο τρίγωνο ZAB ανάμεσα στο πρώτο και δεύτερο πλεγματικό επίπεδο.

Δύο κύματα συμβάλουν ενισχυτικά όταν η διαφορά διαδρομής τους είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Άρα, για να υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης μετά την περίθλαση και επειδή η δεύτερη ακτίνα θα διανύσει επιπλέον απόσταση ίση με $AB + AC$ θα πρέπει $n\lambda = AB + BC$. Αλλά, $AB = d\sin\theta$ και $AB = BC$ οπότε τελικά: $n\lambda = 2d\sin\theta$.

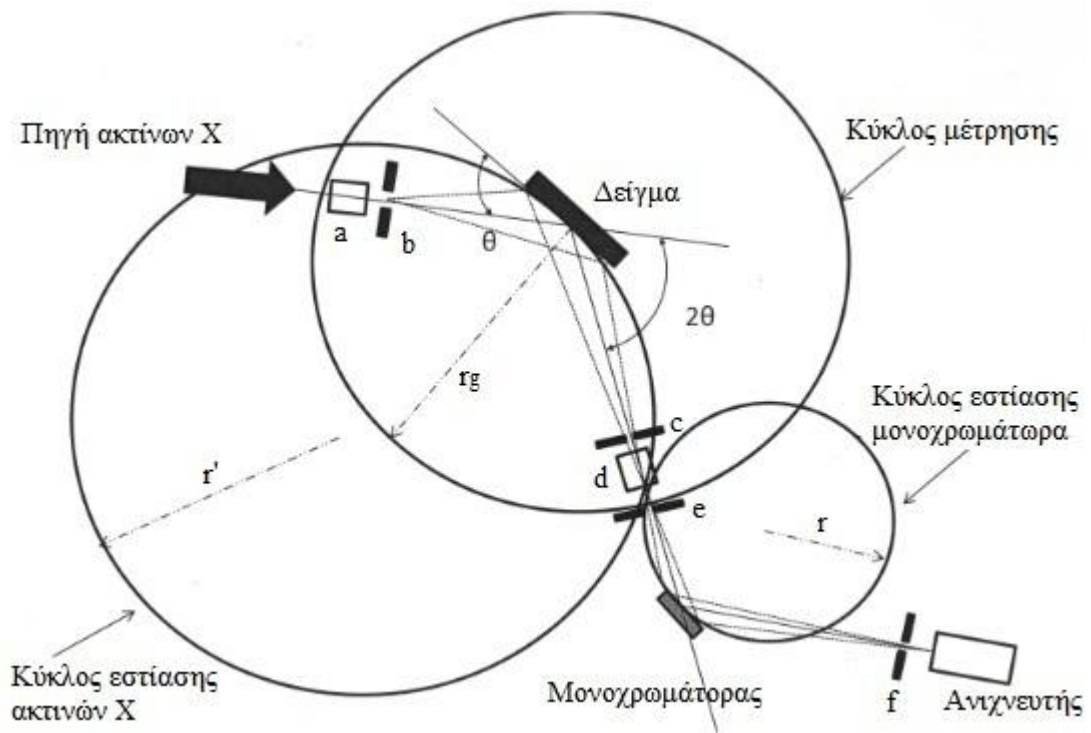


Εικόνα 2.21: Ανάκλαση Bragg από κρυσταλλικά επίπεδα.

Στην πράξη με τη βοήθεια της σχέσης Bragg έχοντας μετρήσει την γωνία θ για την οποία το αποτέλεσμα της περίθλασης εμφανίζεται ως μέγιστο και για γνωστό μήκος κύματος λ , υπολογίζουμε την απόσταση d , άρα γνωρίζουμε ποιο επίπεδο έδωσε την συγκεκριμένη περίθλαση. Με τον τρόπο αυτό προχωρούμε στην ταυτοποίηση φάσεων, διαδικασία η οποία είναι από τις σπουδαιότερες στην χρήση της τεχνικής της περίθλασης των ακτίνων X. Το αποτέλεσμα της περίθλασης των ακτίνων X μέσα από το πολυκρυσταλλικό δείγμα είναι η λήψη του περιθλασιγράμματος (φάσμα περίθλασης). Το φάσμα που λαμβάνουμε τελικά συγκρίνεται με τη βάση δεδομένων φασμάτων (JCPDS cards) ενός μεγάλου αριθμού υλικών και έτσι ταυτοποιείται ποιοτικά η δομή του υλικού αλλά και ποσοτικά η περιεκτικότητα κάθε φάσης στο υλικό.

Στην εικόνα 2.22 που ακολουθεί διακρίνουμε την σχηματική αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης περιθλασιμετρίας ακτίνων X, γεωμετρίας πηγή/ θ -ανιχνευτής/ 2θ (a,b,c,d,e,f : θέσεις σχισμών). Πηγή των ακτίνων είναι ένας σωλήνας καθοδικών ακτίνων στον οποίο θερμαίνεται ένα λεπτό νήμα και παράγονται ηλεκτρόνια. Μέσω μίας διαφοράς δυναμικού τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και προσπίπτουν στο δείγμα, εκτοπίζοντας ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού του υλικού και παράγοντας, χαρακτηριστικά για κάθε υλικό, φάσματα ακτίνων X. Οι ακτίνες X φιλτράρονται μέσω μονοχρωμάτωρα και επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος. Ο ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το σήμα των ακτίνων X. Το δείγμα μπορεί να περιστρέφεται μέχρι να ευθυγραμμιστεί με την ακτίνα X σε μία γωνία θ , ενώ ο πακτωμένος σε βραχίονα ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία 2θ , ώστε να συλλέγει τις περιθλώμενες ακτίνες. Στην παρούσα εργασία η περιθλασιμετρία ακτίνων X

πραγματοποιήθηκε με το όργανο “D500” της εταιρείας Siemens, ίδιας γεωμετρίας με την προαναφερόμενη διάταξη.

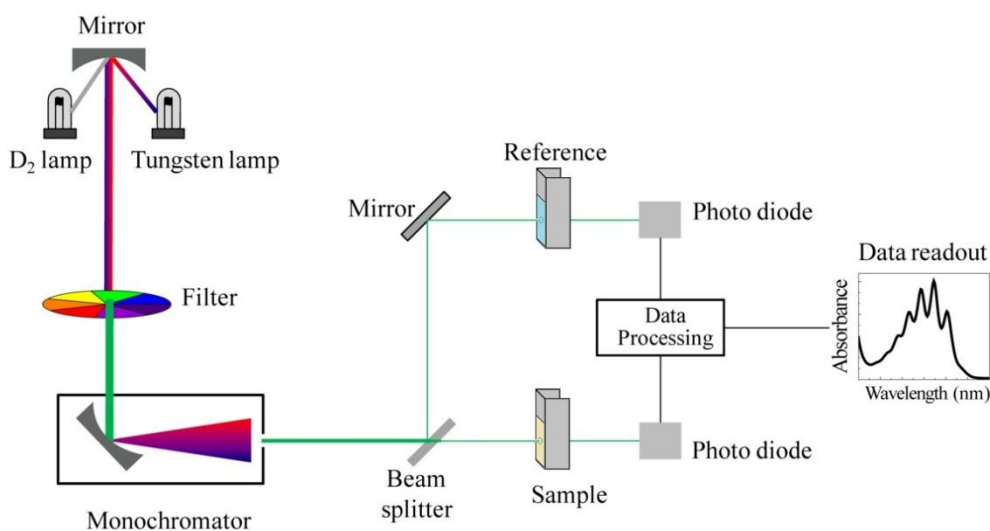


Εικόνα 2.22: Σχηματική αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης περιθλασιμετρίας ακτίνων X.

2.3.4. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS)

Το φως αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα που όταν αλληλεπιδρούν με την ύλη απορροφούνται, σκεδάζονται, ανακλώνται ή διαδίδονται μέσα σε αυτή. Μελετώντας την αλληλεπίδραση του φωτός, με την ύλη, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες σχετικά με τη δομή της ύλης και γενικότερα την ποιότητα και την ποσότητα της. Για την ακριβέστερη ανάλυση της ύλης αναπτύχθηκαν κατάλληλα οπτικά συστήματα, οι φασματογράφοι (ή φασματοσκόπια απορρόφησης ή φασματοφωτόμετρα απορρόφησης), που μπορούν να κάνουν αυτόματα, γρήγορα και αξιόπιστα ανάλυση του φάσματος του φωτός αφού αλληλεπιδράσει με την ύλη. Μετρώντας την απορρόφηση μιας δέσμης φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος από ένα δείγμα και λαμβάνοντας την συγκεκριμένη καμπύλη, μπορούμε να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα για το είδος, τη δομή και τη συγκέντρωση μιας ουσίας που περιέχεται στο δείγμα. Απορρόφηση υπεριώδους (UV:190-400 nm), ή ορατής ακτινοβολίας (visual 400-800 nm), προκαλεί μόνο ηλεκτρονικές διεγέρσεις, δηλαδή διεγέρσεις ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους, που μεταβαίνουν από δεσμική σε αντιδεσμική κατάσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον κύριο κβαντικό αριθμό.

Τα φασματοφωτόμετρα απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού χωρίζονται σε μονής δέσμης και διπλής δέσμης. Η διαφορά τους είναι ότι τα διπλής δέσμης χωρίζουν την ακτινοβολία της πηγής σε δυο δέσμες. Η μια από αυτές περνάει μέσα από το προς μέτρηση δείγμα και η άλλη από ένα δείγμα αναφοράς. Ένας μηχανισμός στέλνει εναλλάξ τις δυο δέσμες στο πρίσμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η διάταξη ενός φασματοφωτομέτρου απορρόφησης υπεριώδους-ορατού διπλής δέσμης, όπως αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση των πειραμάτων της εργασίας αυτής (UV-VIS spectrophotometer “Shimadzu UV2100”).



Εικόνα 2.23: Σχηματική διάταξη ενός φασματοφωτομέτρου απορρόφησης υπεριώδους-ορατού.

Από την εικόνα 2.23 διαπιστώνεται ότι ένα φασματοφωτόμετρο απορρόφησης UV-Vis αποτελείται από τα εξής μέρη: Δύο φωτεινές πηγές: λαμπτήρας δευτερίου (D_2 lamp) για το υπεριώδες και λαμπτήρας βολφραμίου (Tungsten lamp) για το ορατό. Τα κάτοπτρα (Mirrors) που κατευθύνουν την δέσμη του φωτός. Τον μονοχρωμάτορα (monochromator) για την επιλογή των μηκών κύματος. Ο μονοχρωμάτορας (πρίσμα, ή περαθλαστικό φράγμα), αναλύει τα λευκό φως στις διάφορες μονοχρωματικές περιοχές του και επιλέγει τα επιθυμητό μήκος κύματος, με μεγάλη ακρίβεια. Τον διαχωριστή δέσμης (Beam splitter), ο οποίος χωρίζει την εξερχόμενη δέσμη σε δύο ίσα μέρη. Τις θέσεις για την τοποθέτηση των κυψελίδων του προς μέτρηση δείγματος (sample) και του δείγματος αναφοράς (reference). Τους ανιχνευτές (Photo diodes) για τον προσδιορισμό της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και της εξερχόμενης ακτινοβολίας. Εκεί επιτυγχάνεται η μετατροπή του οπτικού σήματος σε ηλεκτρικό. Προτιμούνται φωτοπολλαπλασιαστές με μικρό χρόνο απόκρισης, φωτολυχνίες ειδικής κατασκευής με μεγάλη εσωτερική ενίσχυση που εκπέμπουν μεγάλο αριθμό δευτερογενών ηλεκτρονίων στην άνοδο και εξαιτίας αυτού η ευαισθησία των φωτοπολλαπλασιαστών είναι ιδιαίτερα υψηλή. Τον ενισχυτή σήματος, ο οποίος ενισχύει το εξερχόμενο σήμα. Τέλος, η μέτρηση, ή και καταγραφή του σήματος γίνεται από ευπαθές φωτοκύτταρο και εκφράζεται σαν απορρόφηση στο όργανο ανάγνωσης. Η καταγραφή της έντασης της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος αποτελεί το φάσμα απορρόφησης. Στην παρούσα μελέτη τα φάσματα που λάβαμε κάλυπταν την περιοχή από 250nm έως 900nm.

Με πολύ απλές μετατροπές μεταβλητών και με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού προγράμματος είναι δυνατόν να εκτιμηθεί το οπτικό ενεργειακό χάσμα του υλικού προς μελέτη (ZnO), σχηματίζοντας τη γραφική παράσταση της ποσότητας $(\alpha E)^2$ σε σχέση με την E , όπου α ο συντελεστής απορρόφησης και E η ενέργεια των φωτονίων. Το προκύπτον γράφημα εμφανίζει ένα διακριτό γραμμικό τμήμα το οποίο υποδηλώνει την έναρξη της απορρόφησης. Συνεπώς, η γραμμική προέκταση στην τετμημένη αποδίδει μία καλή εκτίμηση του οπτικού χάσματος του υλικού.

3. Πειραματικό Μέρος

Σε αυτήν την ενότητα θα παρουσιάσουμε όλες τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήσαμε, μέχρι να φτάσουμε στις τελικές δομές των νανοραβδίων ZnO, τις οποίες εν συνεχεία χαρακτηρίσαμε.

1. Καθαρισμός των λεπτών γυάλινων υποστρωμάτων, επικαλυμμένων με ITO.
2. Εναπόθεση λεπτών υμενίων πυρήνωσης ZnO (seed layers) πάνω από το ITO. Στα πρώτα τέσσερα δείγματα η εναπόθεση επιτεύχθηκε με την EBPVD μέθοδο (θερμική εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων), ενώ στα υπόλοιπα οκτώ με spin coating (περιστροφική επίστρωση) διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO.
3. Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO με ηλεκτροεναπόθεση.
4. Αποτελέσματα και χαρακτηρισμός των δειγμάτων (SEM, PL, UV-VIS, XRD).

3.1. Καθαρισμός

Ο λεπτομερής και καλός καθαρισμός των γυάλινων υποστρωμάτων (Delta Technologies Inc), επικαλυμμένων με ITO με διαστάσεις 2.5cm x 5cm, πάχους 0.5mm, αποτέλεσε ένα βήμα σπουδαίας σημασίας για τη μετέπειτα εναπόθεση λεπτών υμενίων πυρήνωσης ZnO πάνω στο λεπτό στρώμα ITO (5-20Ω σε θερμοκρασία δωματίου), πάχους 150nm. Όσο πιο σχολαστικά καθαρισμένα ήταν τα υποστρώματα, τόσο μεγαλύτερη ομοιογένεια και συνοχή είχαν τα υμένια πυρήνωσης, άρα και τα νανοραβδία που μετέπειτα αναπτύσσονταν πάνω σε αυτά. Σημειώνουμε, επίσης, ότι σε όλη τη διάρκεια του καθαρισμού, φορούσαμε κατάλληλα γάντια, έτσι ώστε να μην υπάρχει καμία επαφή με το ανθρώπινο δέρμα και είχαμε ορίσει σημείο επαφής του εκάστοτε υποστρώματος με τις λαβίδες που χρησιμοποιούσαμε, το άνω άκρο του (περίπου 0.5-1cm). Στην ουσία δηλαδή, η ωφέλιμη επιφάνεια για εναπόθεση στη συνέχεια ήταν περίπου 4cm x 2.5cm. Επιπρόσθετα, οτιδήποτε έρχονταν σε επαφή με τα υποστρώματα, π.χ. λαβίδες ή ποτήρια ζέσεως μέσα στα οποία γίνονταν ο καθαρισμός, φροντίσαμε πρωτίστως να έχουν καθαριστεί και αυτά (απεσταγμένο νερό, καθαρή ακετόνη, καθαρή αιθυλική αλκοόλη).

Τα στάδια που ακολουθήσαμε κατά τον καθαρισμό είναι τα εξής:

- Αρχικά παρασκευάζουμε σε ένα ποτήρι ζέσεως ένα αλκαλικό υδατικό διάλυμα (απεσταγμένο νερό + 2% v/v Hellmanex), το οποίο ομογενοποιούμε με γρήγορη ανάδευση για δέκα λεπτά.
- Εν συνεχεία, τοποθετούμε μέσα στο ομογενοποιημένο διάλυμα μία ειδική βάση από Teflon με πέντε υγάλινα υποστρώματα και εμβαπτίζουμε το ποτήρι ζέσεως σε λουτρό υπερήχων για τράντα λεπτά.
- Μετά από τριάντα λεπτά, ξεπλένουμε σχολαστικά τη βάση με τα δείγματα με άφθονο απεσταγμένο νερό και την τοποθετούμε σε καθαρό ποτήρι ζέσεως με απεσταγμένο νερό. Ακολουθεί λουτρό υπερήχων για πέντε λεπτά. Το συγκεκριμένο βήμα γίνεται δύο φορές.

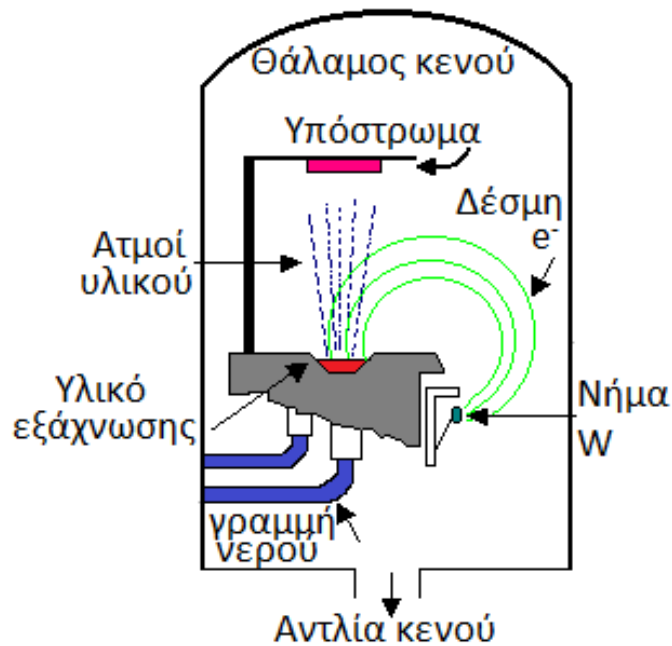
- Έπειτα, ξεπλύνουμε πάλι τη βάση με τα δείγματα και την τοποθετούμε σε νέο ποτήρι ζέσεως με καθαρή ακετόνη. Ακολουθεί λουτρό υπερήχων για δέκα λεπτά.
- Σε αυτό το βήμα κάνουμε ότι και στο προαναφερόμενο, χρησιμοποιώντας όμως τώρα καθαρή IPA (2-προπανόλη).
- Έχοντας ξεπλύνει καλά με άφθονο απεσταγμένο νερό τη βάση με τα υποστρώματα, την εμβαπτίζουμε σε ένα όξινο υδατικό διάλυμα (απεσταγμένο νερό + 1%v/v HNO₃ + 3% v/v H₂SO₄) για ένα λεπτό.
- Τέλος, με τη χρήση υδροβολέα ξεπλύνουμε σχολαστικά το κάθε υπόστρωμα ξεχωριστά με απεσταγμένο νερό και αφού το στεγνώσουμε φυσώντας το με άζωτο, το αποθηκεύουμε σε καθαρό πλαστικό κουτί, διατηρώντας ανέπαφη την επιφάνεια του ITO.

Μετά το πέρας του καθαρισμού τα δείγματά μας είναι πλέον έτοιμα για την εναπόθεση των λεπτών υμενίων ZnO.

3.2. Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBVPD)

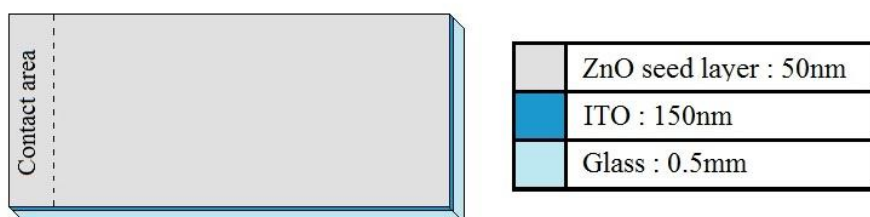
Η EBVPD είναι η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε για εναπόθεση ZnO σε τέσσερα υποστρώματα. Έχει μεγάλη ακρίβεια της τάξης των λίγων angstrom (Å) αλλά επίσης μπορεί να επιτύχει σχετικά υψηλές ταχύτητες εναπόθεσης. Παράγει επιταξιακά ή πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένια (thin films) μεγάλης ομοιομορφίας, καθαρότητας και μικρής τραχύτητας (roughness) ενώ ταυτόχρονα δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες όπως οι CVD μέθοδοι. Ωστόσο απαιτεί την δημιουργία υψηλού κενού μέσα στον θάλαμο εναπόθεσης.

Η μέθοδος βασίζεται στην τοπική θέρμανση ποσοτήτων του υλικού προς εναπόθεση από ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν επιταχυνθεί από διαφορά δυναμικού της τάξης των kV. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται θερμιονικά μέσα στον θάλαμο από ένα νήμα βολφραμίου και κατόπιν επιταχύνονται από ηλεκτρόδια και ακολουθούν καμπύλη τροχιά με την βοήθεια ενός μαγνήτη ώστε να κατευθυνθούν και χτυπήσουν το υλικό-στόχο. Η κινητική ενέργεια των επιταχυμένων ηλεκτρονίων μεταφέρεται με την κρούση τους πάνω στο υλικό και μετατρέπεται σε θερμική. Αυτή η διαδικασία μπορεί να θερμάνει τοπικά το υλικό σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2000 °C οδηγώντας τα περισσότερα υλικά πέρα από το σημείο τήξης τους. Κατόπιν, λόγω του υπάρχοντος κενού και της τάσης ατμών που δημιουργείται, άτομα ή ιόντα του υλικού διαφεύγουν στον θάλαμο και εναποτίθενται στο υπόστρωμα το οποίο είναι κατάλληλα τοποθετημένο πάνω από το υλικό με την όψη εναπόθεσης (στην περίπτωση μας η επιφάνεια ITO) στραμμένη προς τα κάτω. Το υλικό είναι τοποθετημένο σε φορέα (crucible) ο οποίος ψύχεται με νερό από εξωτερική γραμμή για να μην λιώσει και ο ίδιος.



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης εξαχνωτή με κανόνι ηλεκτρονίων για την εναπόθεση υλικών.

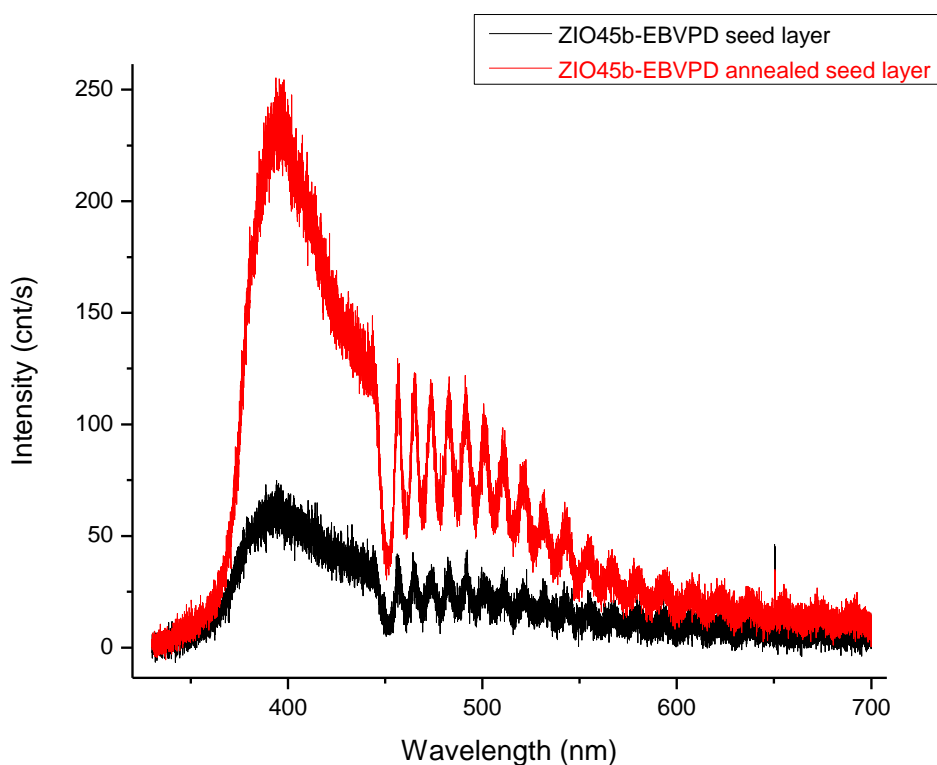
Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είχε δύο κανόνια ηλεκτρονίων και επιτρέπει την εξαχνωση δύο υλικών ενώ σαν πίεση λειτουργίας (base pressure) είχε τα 10^{-7} mbar. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν οι ύαλοι που έχουμε ήδη αναφέρει, ενώ σαν υλικό εξαχνωσης ZnO pellets (καθαρότητας 99.9995% “Alfa Aesar”). Ο ρυθμός εναπόθεσης πάνω στην επιφάνεια του ITO ήταν ίδιος για όλα τα δείγματα, από $12\text{\AA}/\text{sec}$ έως $15\text{\AA}/\text{sec}$, όπως και το τελικό πάχος του υμενίου ZnO, το οποίο ήταν περίπου 500\AA . Μετά το πέρας της εξαχνωσης ακολουθούσε η ανόπτηση των δειγμάτων στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ για 15min.



Εικόνα 3.2: Η δομή του δείγματος μετά από την εναπόθεση υμενίου πυρήνωσης ZnO με τη μέθοδο EBVPD.

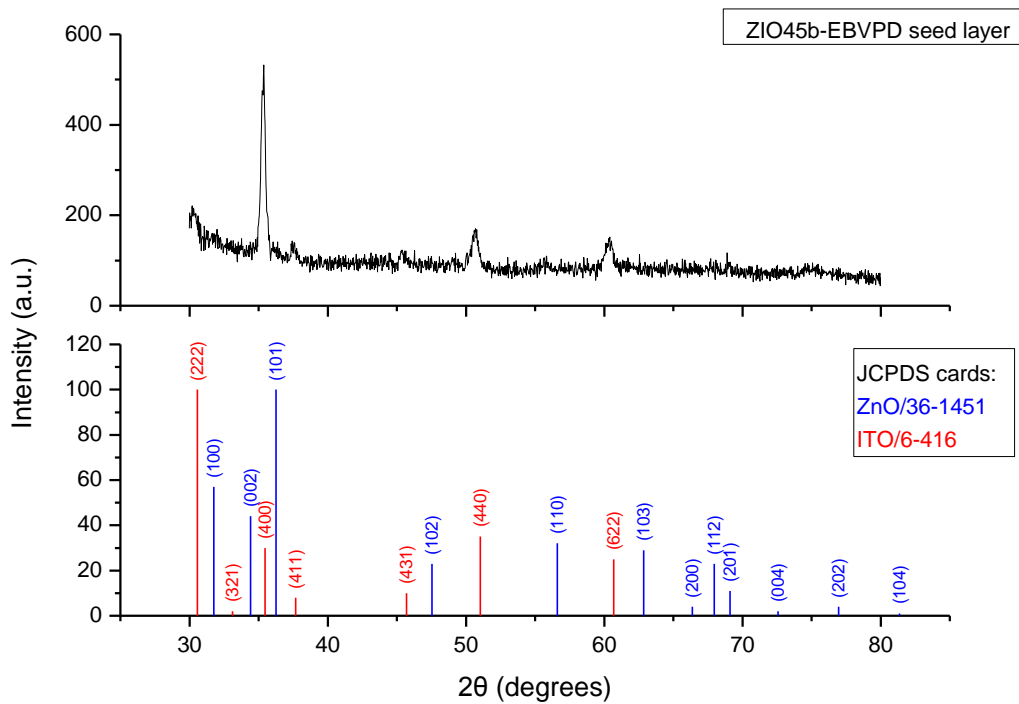
Η αναγκαιότητα της ανόπτησης των δειγμάτων που παίρναμε από τον εξαχνωτή διαφαινεται στο διάγραμμα 3.1 που ακολουθεί. Πριν την ανόπτηση, το σήμα που καταγράφεται κατά τη Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας είναι πολύ ασθενές, κάτι που βελτιώνεται σε μεγάλο βαθμό μετά την ανόπτησή του στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ για 15min. Επίσης, όπως έχουμε ήδη αναφέρει στη θεωρία, το φάσμα εκπομπής του ZnO με

$E_g=3.36$ eV σε θερμοκρασία δωματίου, θα έπρεπε να βρίσκεται μόνο στην περιοχή του υπεριώδους. Εδώ όμως παρατηρούμε ένα ευρύ φάσμα εκπομπής στο ορατό, το οποίο οφείλεται εξ'ολοκλήρου σε ατέλειες κρυστάλλου (oxygen vacancies, oxygen interstitials). Σημειώνουμε επίσης ότι σε τόσο λεπτό υμένιο πυρήνωσης, η συμβολή του υποστρώματος με το ITO στην ένταση του σήματος είναι πολύ μεγάλη, κάτι που θα το διαπιστώσουμε και παρακάτω. Οι ταλαντώσεις που διακρίνονται στο συγκεκριμένο φάσμα στην περιοχή του ορατού, οφείλονται στο φίλτρο αποκοπής συμβολής, το οποίο αποτελείται από πολλά υμένια που συμβάλλουν σε αλληπάλληλες αλλαγές του δείκτη διάθλασης. Το ίδιο φαινόμενο θα παρατηρήσουμε και στα υπόλοιπα φάσματα φωτοφωταύγειας που θα ακολουθήσουν.



Διάγραμμα 3.1: Φάσμα φωτοφωταύγειας υμενίου πυρήνωσης ZnO πριν και μετά την απόψηση.

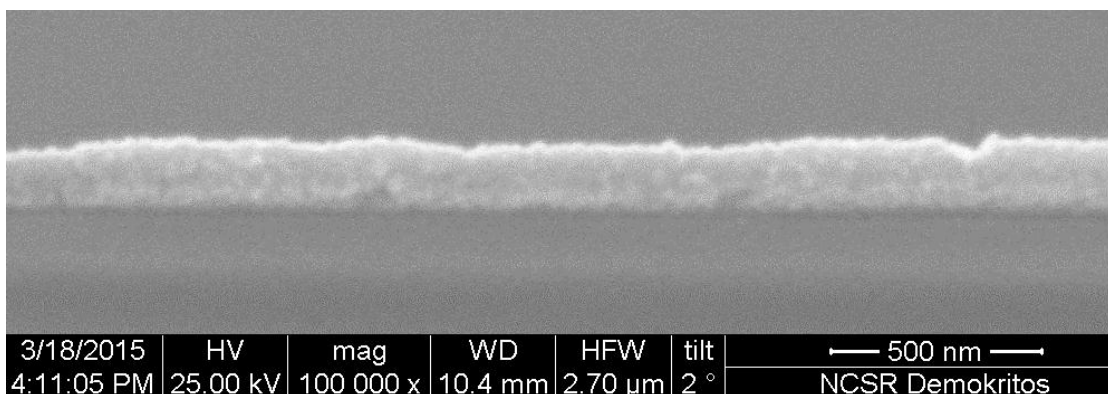
Όσον αφορά το φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X που λάβαμε για το υμένιο πυρήνωσης EBVPD (διάγραμμα 3.2), δεν παρατηρήθηκαν ισχυρές και διακριτές κορυφές που να μπορούν να ταυτοποιηθούν με τις αντίστοιχες του πρότυπου φάσματος ZnO/36-1451, παρά μόνο για το υπόστρωμα κάτω από το ZnO, το ITO. Το πολύ λεπτό υμένιο ZnO, το οποίο δεν είναι καλά κρυσταλλωμένο, σε συνδυασμό με τις ρυθμίσεις της διάταξης που χρησιμοποιούσαμε για τις μετρήσεις μας, είχε ως αποτέλεσμα ένα πολύ ασθενές σήμα που δε μπορεί να διακριθεί σε σχέση με τον θόρυβο της μέτρησης.



Διάγραμμα 3.2: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X υμενίου πυρήνωσης ZnO.

3.3. Περιτροφική επίστρωση διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO

Η άλλη μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε για τη δημιουργία λεπτού υμενίου πυρήνωσης ZnO σε δέκα δείγματα είναι η περιστροφική επίστρωση (spin coating) διαλύματος νανοσωματιδίων. Μετά από αρκετά πειράματα και παραλλαγές της διαδικασίας επίστρωσης τα τελικά υμένια που παράχθηκαν ήταν μεγάλης ομοιομορφίας, με σταθερό πάχος περίπου στα 150nm, κάτι που ελέγχονταν συνεχώς από εικόνες SEM εγκάρσιας διατομής (εικόνα 3.3). Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου ήταν η γρήγορη δημιουργία πολλών υμενίων και η επαναληψιμότητά της.



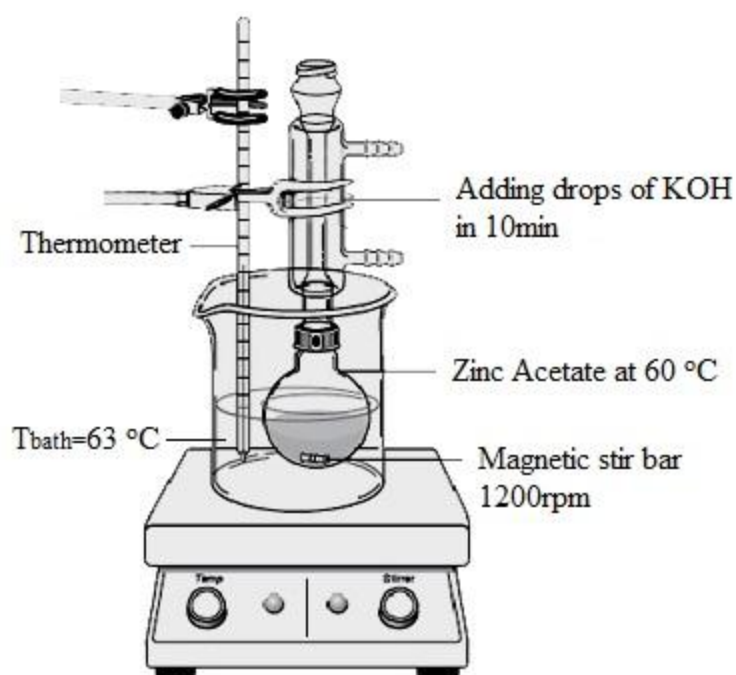
Εικόνα 3.3: Εγκάρσια διατομή λεπτού υμενίου πυρήνωσης ZnO.

Αρχικό στάδιο παρασκευής διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO:

1^ο διάλυμα: 2.25g διενυδατωμένου οξικού ψευδαργύρου ($Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$) + 125ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση στις 800rpm μέχρι την πλήρη διάλυση του ψευδαργύρου.

2^ο διάλυμα: 1.48g καυστικού καλίου (KOH) + 65ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση όπως παραπάνω.

- Σε μία φιάλη ρίχνουμε το 1^ο διάλυμα με τον ψευδάργυρο και μία μαγνητική μπάρα ανάδευσης. Τοποθετούμε έπειτα τη φιάλη σε θερμό λουτρό (63 °C), το οποίο βρίσκεται πάνω σε μία θερμαντική πλάκα (εικόνα 3.4). Περιμένουμε μέχρι το διάλυμα να φτάσει στους 60 °C. Η ανάδευση είναι στις 1200rpm.
- Στη συνέχεια, μέσα σε διάστημα 10min ρίχνουμε το 2^ο διάλυμα του KOH στο διάλυμα του Zn. Αρχικά τα υδροξείδια του Zn καθιζάνουν αλλά διαλύονται ξανά. Μετά από 5min το διάλυμα γίνεται και παραμένει διαυγές. Ύστερα από 1h και 15min τα νανοσωματίδια αρχίζουν να καθιζάνουν και το διάλυμα γίνεται θολό. Αφήνουμε για 2h και 15min (με t_0 ο χρόνος που αρχίσαμε να ρίχνουμε το KOH) σε θερμοκρασία 60 °C και ανάδευση στις 1200rpm.
- Απομακρύνουμε τη φιάλη από τη θερμαντική πλάκα, αφαιρούμε τη μπάρα ανάδευσης και αφήνουμε το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου για 2h, ώστε τα νανοσωματίδια να καθιζάνουν.

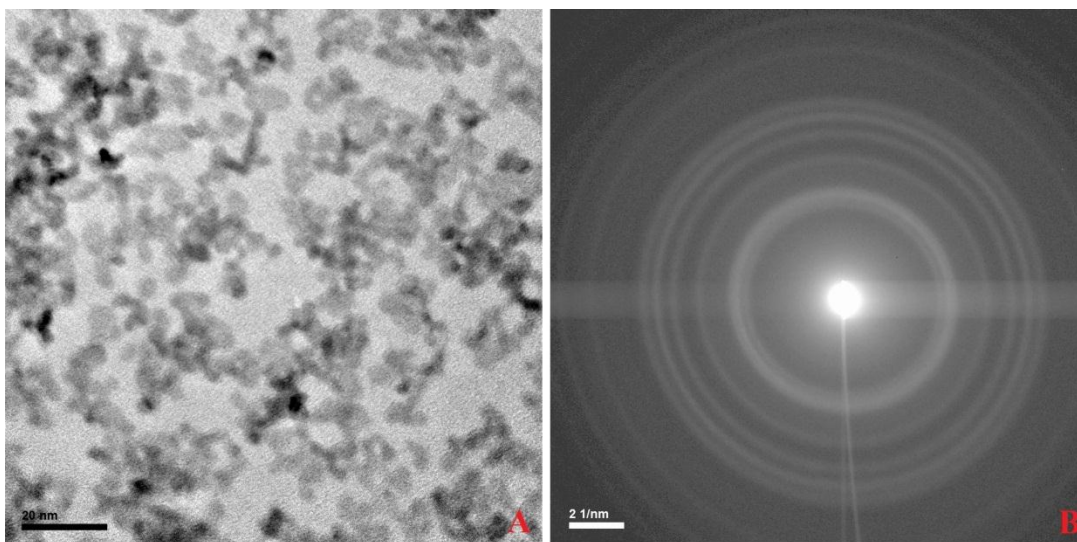


Εικόνα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης για την παρασκευή διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO.

Στάδιο φυγοκέντρισης:

- Με το πέρας του προαναφερόμενου αρχικού σταδίου διαχωρίζουμε από τη φιάλη με μία σύριγγα το υπερκείμενο του διαλύματος από το ίζημα. Προσθέτουμε τώρα στη φιάλη, η οποία περιλαμβάνει μόνο το ίζημα, 50ml καθαρής μεθανόλης και αναδεύουμε καλά.
- Ισομοιράζουμε το νέο διάλυμα σε δύο ειδικά φιαλίδια φυγοκέντρισης και συμπληρώνουμε το καθένα με καθαρή μεθανόλη μέχρι να φτάσει η στάθμη τους τα 40ml.
- Φυγοκέντριση των φιαλιδίων για 5min στις 4500rpm. Αφαιρούμε τώρα το υπερκείμενο, προσθέτουμε στο κάθε φιαλίδιο 40ml καθαρής μεθανόλης, τα αναδεύουμε καλά με το χέρι και τα τοποθετούμε σε λουτρό υπερήχων για 3min μέχρι να ξεκολλήσει το ίζημα από τα τοιχώματά τους.
- Νέα φυγοκέντριση των φιαλιδίων για 5min στις 4500rpm. Αφαιρούμε το υπερκείμενο και προσθέτουμε σε κάθε φιαλίδιο 5ml χλωροφορμίου. Αναδεύουμε καλά με το χέρι μέχρι να διαλυθεί το ίζημα και να ξεκολλήσει από τα τοιχώματα. Προσθέτουμε στη συνέχεια 25ml καθαρής μεθανόλης και αναδεύουμε.
- Αδειάζουμε το περιεχόμενο κάθε φιαλιδίου σε μία ογκομετρική φιάλη. Το ημιδιαφανές, ελαφρώς γαλακτερό διάλυμα των νανοσωματιδίων ZnO είναι πλέον έτοιμο.

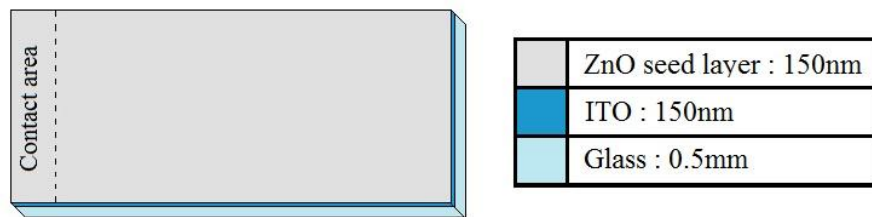
Ο έλεγχος των νανοσωματιδίων έγινε με τη χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM) και η διάμετρος τους υπολογίστηκε στατιστικά περίπου στα 3.5nm.



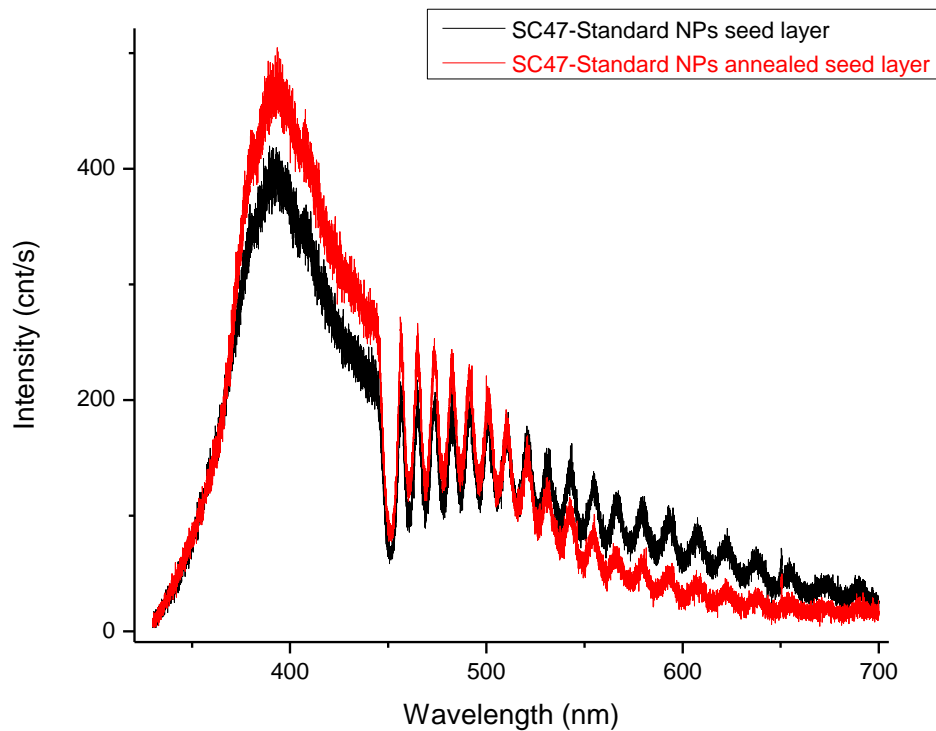
Εικόνα 3.5: A – εικόνα TEM διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO, B – εικόνα TEM περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής.

Τελευταίο στάδιο – Περιστροφική επίστρωση (Spin Coating):

- Ρίχνουμε με ένα σταγονόμετρο 4-5 σταγόνες διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO πάνω στην καθαρή επιφάνεια του ITO και θέτουμε τη διάταξη (spin coater) σε περιστροφή (2000rpm) για 30sec. Αυτή η διαδικασία γίνεται δύο φορές.
- Άμεση ανόπτηση του επικαλυμμένου δείγματος στους 60 °C για 5min.
- Επαναλαμβάνουμε τα δύο παραπάνω βήματα για κάθε δείγμα.
- Ανόπτηση στους 300 °C για 15min.

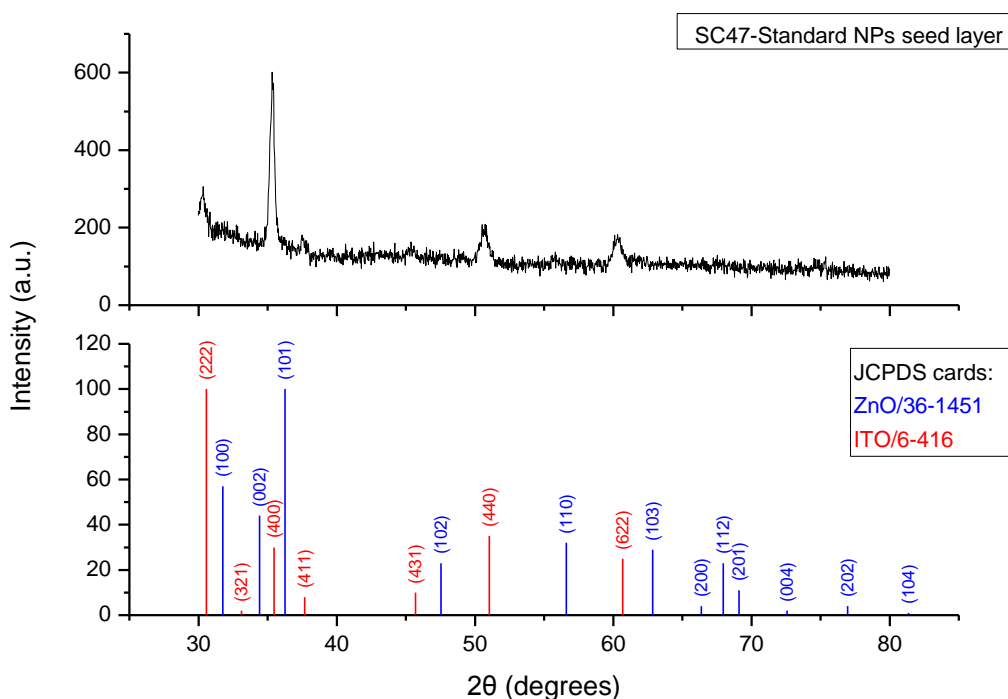


Εικόνα 3.6: Η δομή του δείγματος μετά από περιστροφική επίστρωση διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.3: Φάσμα φωτοφωταύγειας υμενίου πυρήνωσης ZnO πριν και μετά την ανόπτηση.

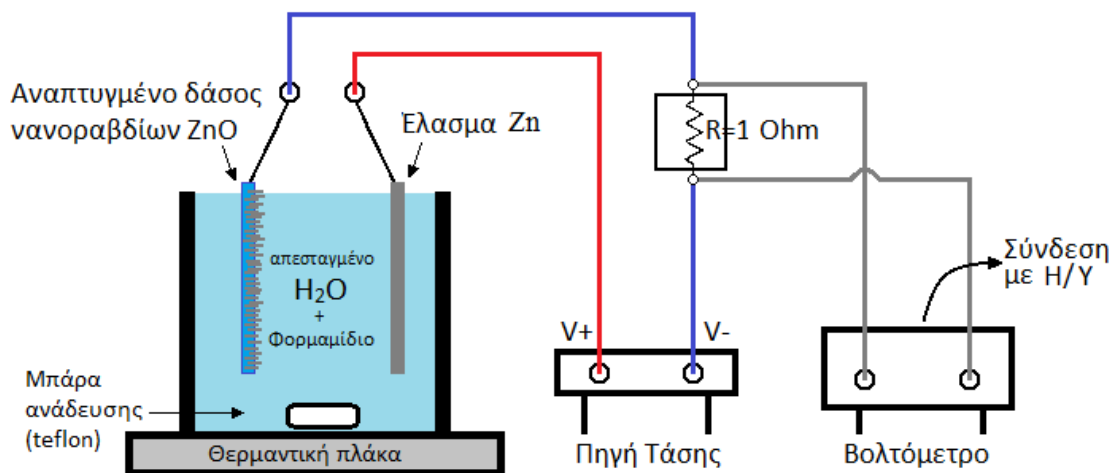
Στο προηγούμενο φάσμα φωτοφωταύγειας (διάγραμμα 3.3) διακρίνουμε και εδώ μία βελτίωση του σήματος μετά την ανόπτηση, όχι όμως τόσο σημαντική σαν αυτή του δείγματος από τον εξαχνωτή. Η συμβολή του υποστρώματος με το ITO στην ένταση του σήματος είναι και εδώ πολύ μεγάλη. Στο φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση κορυφών ZnO, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.4, για τους ίδιους λόγους που αναφέραμε και στο EBVPD seed layer.



Διάγραμμα 3.4: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X υμενίου πυρήνωσης ZnO.

3.4. Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO

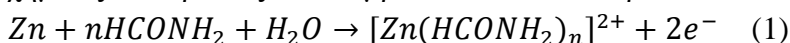
Η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO πραγματοποιήθηκε με ηλεκτροεναπόθεση σε μία κυψελίδα σαν αυτή της εικόνας 3.7. Στη μία θέση τοποθετείται το έλασμα Zn, το οποίο έχει καθαριστεί προηγουμένως με καθαρή ακετόνη και καθαρή αλκοόλη, και στην άλλη θέση το υπόστρωμα με το υμένιο πυρήνωσης ZnO. Στους ακροδέκτες του ελάσματος και του υποστρώματος εφαρμόζουμε μία διαφορά δυναμικού ώστε να έχουμε ηλεκτροεναπόθεση. Η συγκεκριμένη τιμή της τάσης (V : 0.3V) είχε καθοριστεί από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου βάσει προγενέστερων πειραμάτων.



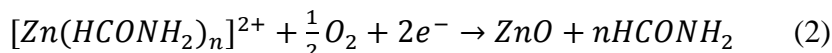
Εικόνα 3.7: Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης ηλεκτροεναπόθεσης ZnO.

Οι μετρήσεις του ρεύματος που κυκλοφορούσε στο κύκλωμα γίνονταν όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα με την μέτρηση της τάσης στα άκρα μια πρότυπης αντίστασης 1 Ohm. Οι λόγοι για αυτό ήταν και τεχνικοί αλλά και για να διασφαλιστεί η μικρότερη δυνατή παρεμβολή από εσωτερικές αντιστάσεις κυκλωμάτων αμπερομέτρων στην συμπεριφορά της διάταξης. Η αντίσταση του 1 Ohm είναι αμελητέα στην συνολική αντίσταση της διάταξης η οποία ήταν στην περιοχή των kΩ. Το βολτόμετρο - πολύμετρο συνδεόταν με ηλεκτρονικό υπολογιστή ο οποίος κατέγραφε τις μετρήσεις με συχνότητα η οποία μπορούσε να οριστεί κάθε φορά. Η πηγή τάσης είναι το μοντέλο PWS4205 της “Tektronix”. Το πολύμετρο ήταν το μοντέλο 3458A Agilent.

Το πολυκρυσταλλικό λεπτό υμένιο ZnO λειτουργεί ως υμένιο πυρήνωσης του ZnO. Ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι η καταλυόμενη οξείδωση του ψευδαργύρου σε υδατικό διάλυμα, με το ρόλο του καταλύτη να τον παίζει το μόριο του φορμαμίδιου (HCONH₂). Το φορμαμίδιο δημιουργεί σύμπλοκα με ιόντα Zn²⁺ τα οποία κατόπιν οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας που υπάρχει διαλυμένο στο υδατικό διάλυμα. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι παρακάτω:



Ο ρόλος του φορμαμίδιου είναι να αποσπάει ένα άτομο Zn από το έλασμα και να δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο σύμπλοκα μέσα στο διάλυμα. Κατόπιν στην επιφάνεια του υποστρώματος τα σύμπλοκα διασπώνται απελευθερώνοντας ιόντα Zn²⁺ τα οποία αντιδρώντας με το οξυγόνο σχηματίζουν ZnO, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Τα ηλεκτρόνια τα οποία συμμετέχουν αποσπώνται από τον ψευδάργυρο Zn κατά την προηγούμενη αντίδραση και μέσω της ηλεκτρικής διασύνδεσης (εφαρμογή διαφοράς δυναμικού) «ταξιδεύουν» μέσω του ελάσματος στο υπόστρωμα. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη εξαγωνικών μονοκρυσταλλικών νανοραβδίων τα οποία έχουν αναπτύσσονται ως επί το πλείστον κατά τον c-άξονα του ZnO. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν δώδεκα πειράματα ηλεκτροεναπόθεσης.

Σε όλα τα πειράματα η πίεση ήταν ατμοσφαιρική και διατηρήθηκαν σταθερές οι εξής παράμετροι:

- Διαφορά δυναμικού V : 0.3V.
- Θερμοκρασία διαλύματος T : $(65 \pm 1)^\circ\text{C}$.
- Χρόνος ανάπτυξης νανοραβδίων t_{growth} : 2 hours.
- Ανάδευση στις 250rpm.
- Διαστάσεις επιφάνειας ανάπτυξης: 1.25cm x 3.50cm. Τα αρχικά δείγματα με ZnO seed layers διαμερίζονταν στη μέση και χρησιμοποιούσαμε το μισό για λόγους γεωμετρίας σε σχέση με το έλασμα Zn.

Οι μεταβλητές παράμετροι ήταν οι εξής:

- Τα υμένια πυρήνωσης, τέσσερα από τα οποία παρασκευάστηκαν με την EBVPD μέθοδο (VGRS δείγματα), ενώ τα υπόλοιπα οκτώ με περιστροφική επίστρωση διαλύματος νανοσωματιδίων (SCR δείγματα).
- Η συγκέντρωση του φορμαμιδίου (0.05%, 0.1%, 0.5% και 1%).
- Σε τέσσερα δείγματα SCR μελετήθηκε και η συνεισφορά επιπρόσθετης ροής οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης. Η σταθερή παροχή οξυγόνου (O_2 flow: 1000cc/min) επιτεύχθηκε με την τοποθέτηση μικροπιπέτας στην κυψελίδα.

3.5. Αποτελέσματα ανάπτυξης νανοραβδίων – Χαρακτηρισμός

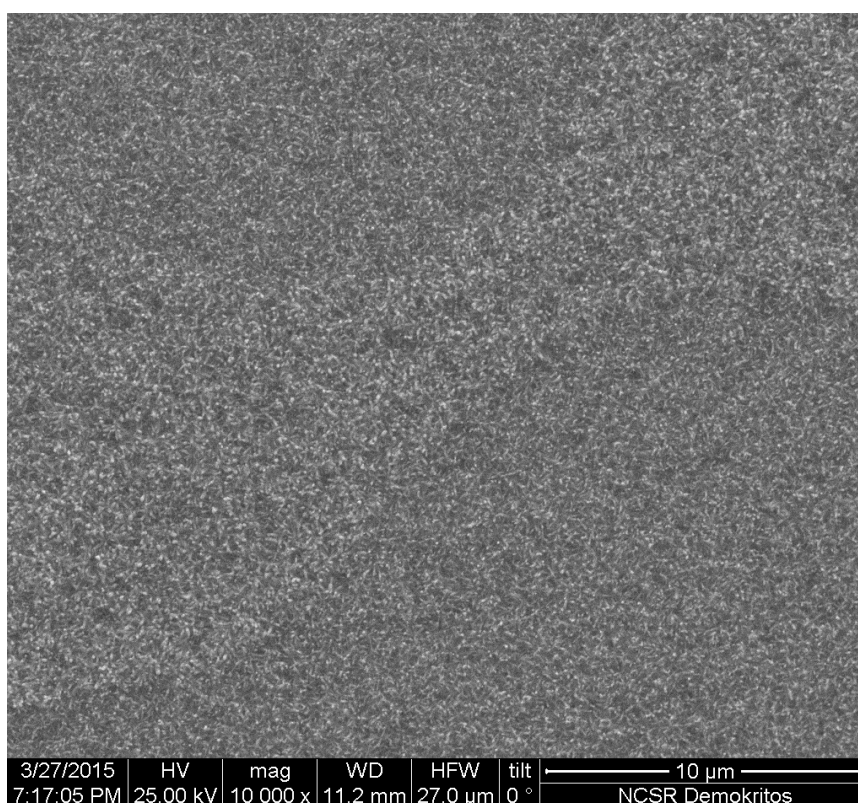
3.5.1. VGRS δείγματα (EBVPD seed layers)

Σε αυτή την ενότητα παραθέτουμε τα αποτελέσματα ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO πάνω σε τέσσερα υμένα πυρήνωσης που λάβαμε από τον εξαγωγτή. Για κάθε δείγμα θα ακολουθήσουν παρακάτω εικόνες επίπεδης όψης (plan view), εικόνες εγκάρσιας διατομής (cross section), διάγραμμα I(A)-Time(s) που προέκυψε κατά την ηλεκτροεναπόθεση, φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, φάσμα φωτοφωταύγειας και φάσμα απορρόφησης με εκτίμηση του οπτικού χάσματος του υλικού μας.

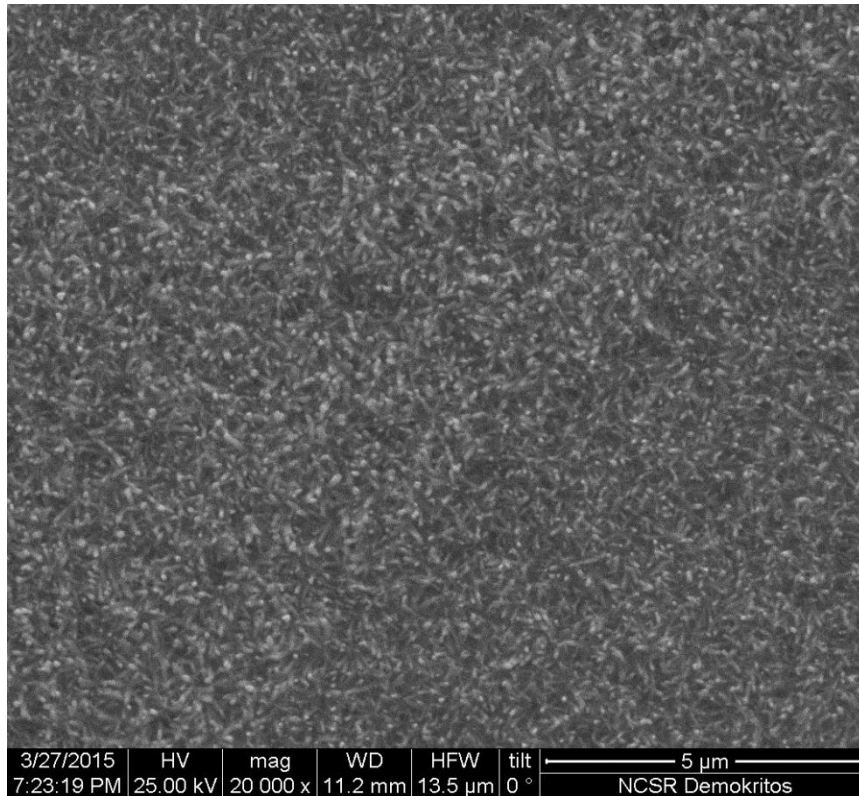
Δείγμα	VGRS6	VGRS18	VGRS14	VGRS20
F (%)	0.05	0.1	0.5	1

Πίνακας 3.1: Δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις φορμαμιδίου κατά την ηλεκτροεναπόθεση.

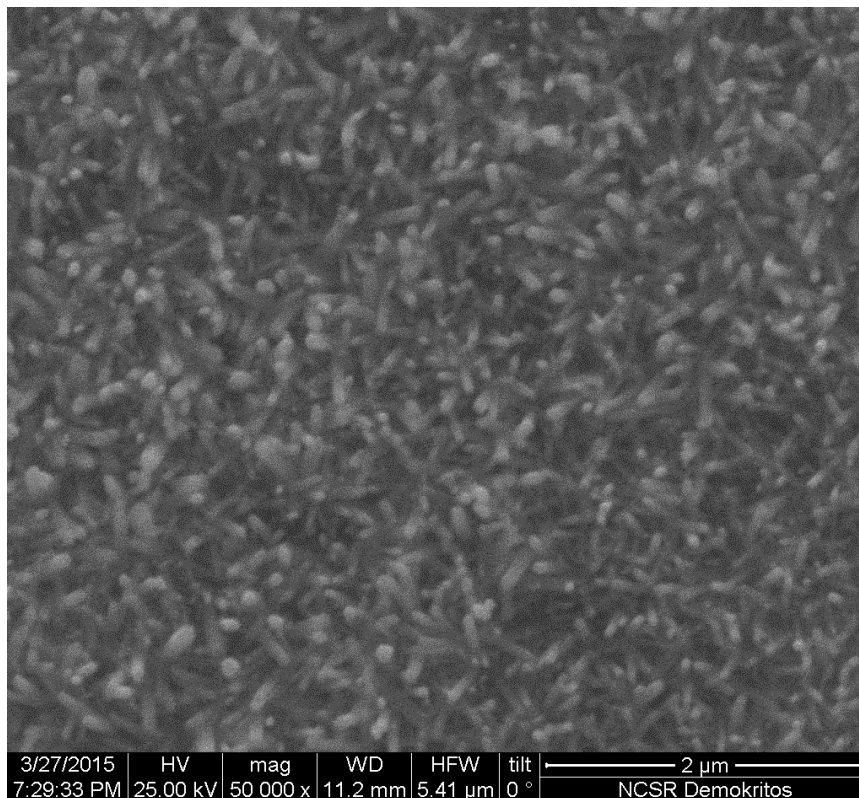
VGRS6/0.05%



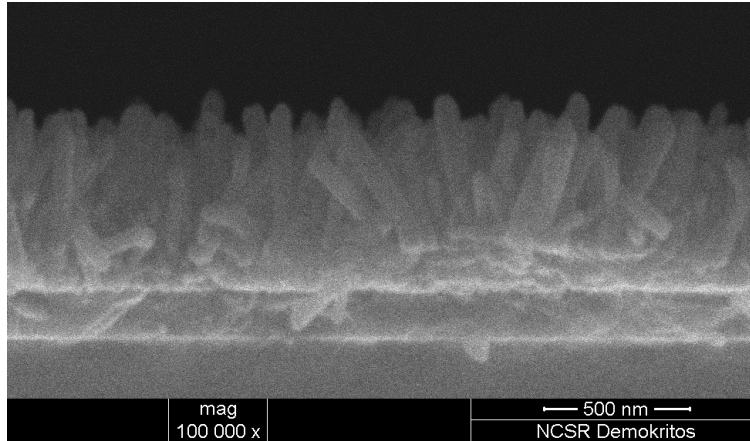
Εικόνα 3.8: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.9: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

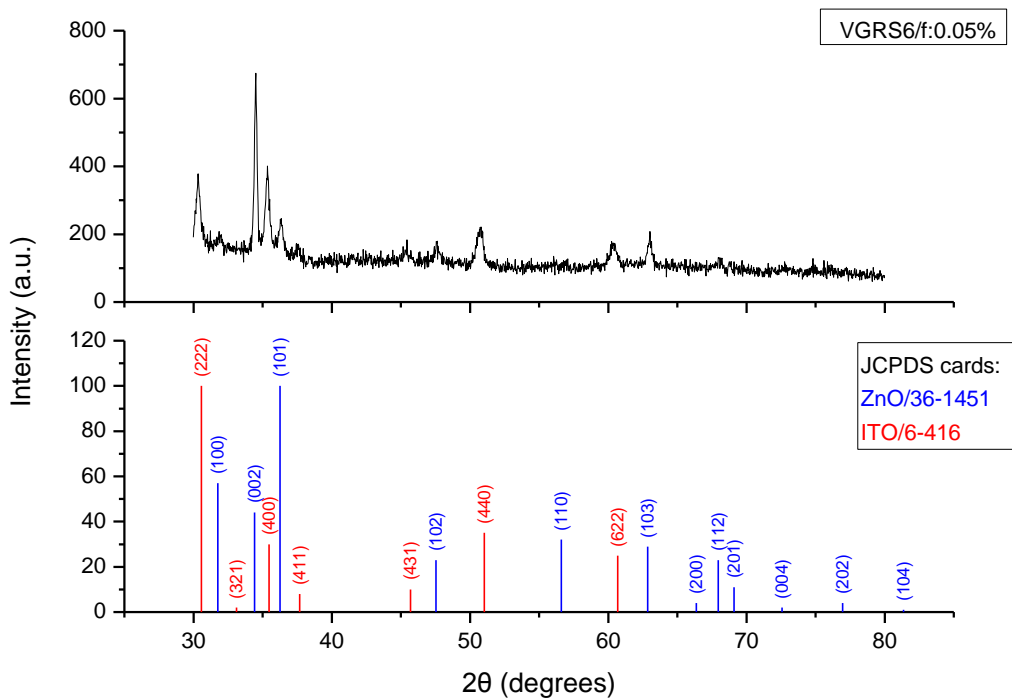


Εικόνα 3.10: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.



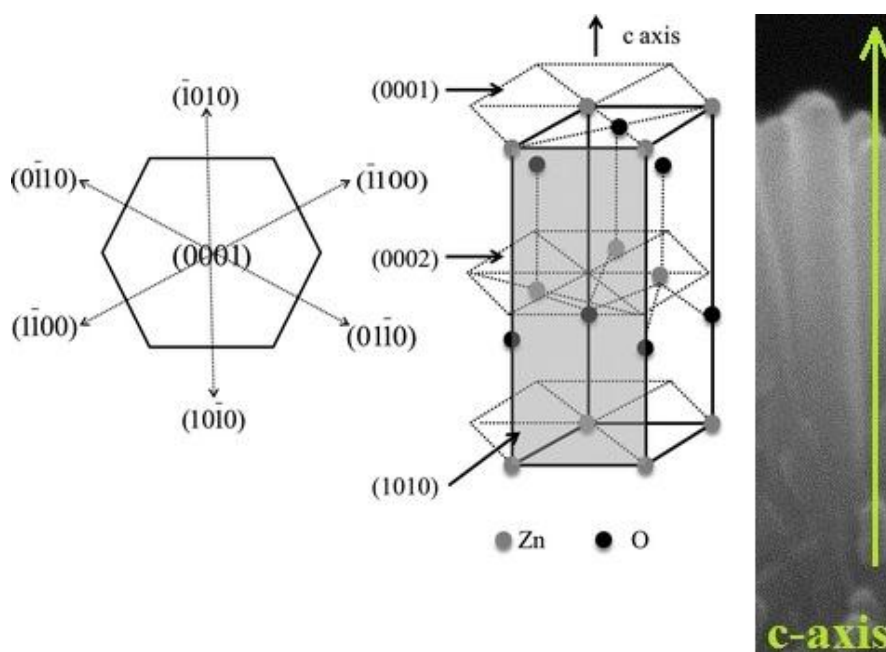
Εικόνα 3.11: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x100000.

Από τις εικόνες SEM που λάβαμε για το συγκεκριμένο δείγμα παρατηρούμε ότι όντως το αποτέλεσμα της ηλεκτροεναπόθεσης ήταν η ανάπτυξη νανοραβδίων. Με την σάρωση του δείγματος στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας ανάπτυξης (1.25cm x 3.50cm) επιβεβαιώθηκε η ομοιογένεια του δείγματος. Από εικόνες εγκάρσιας διατομής διαφόρων περιοχών ανάπτυξης και με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού έγινε η εκτίμηση του μέσου μήκους (L) και μέσου πλάτους των νανοραβδίων (D), όπως και του λόγου L/D (aspect ratio). Συγκεκριμένα L_{rod} : 480nm, D_{rod} : 70nm και $L_{rod}/D_{rod}=6.9$. Επίσης, εκτιμήθηκε και η πυκνότητα των νανοραβδίων ZnO ανά μονάδα επιφάνειας από εικόνες επίπεδης όψης, $\rho=40 rods/\mu m^2$.



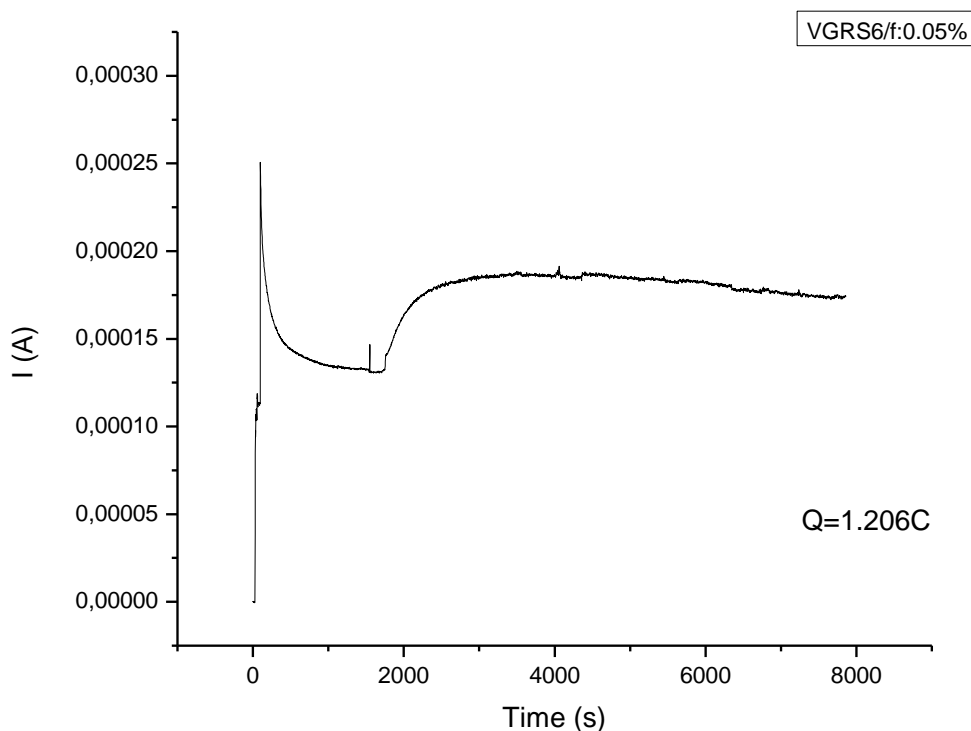
Διάγραμμα 3.5: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.

Από την εικόνα 3.11 και το περιθλασίγραμμα 3.5, από το οποίο ξεχωρίζει η υψηλή ένταση της (002) ZnO κορυφής σε σχέση με τις υπόλοιπες, είναι εμφανής η ανάπτυξη των νανοραβδίων σε προτιμητέα διεύθυνση, κάθετη στο υπόστρωμα. Όπως έχουμε αναφέρει στη θεωρία η διάταξη αυτή των ατόμων του ZnO οδηγεί σε μία πολικότητα υπεύθυνη για τον σχηματισμό πολικών επιφανειών που καθορίζονται από τα αντίστοιχα επίπεδά τους. Το πιο πολωμένο επίπεδο είναι το {0001} το οποίο δημιουργεί και τις πιο χημικά ενεργές και ατομικά επίπεδες επιφάνειες. Το πρώτο δείγμα ανάπτυξης των νανοραβδίων είναι ένα υλικό το οποίο δεν είναι μονοκρυσταλλικό (διακρίνουμε και τις (101), (102), (103) κορυφές), αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό των κρυστάλλων έχει αναπτυχθεί κατά τον c-άξονα, δηλαδή κάθετα με το (002) επίπεδο, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.12.



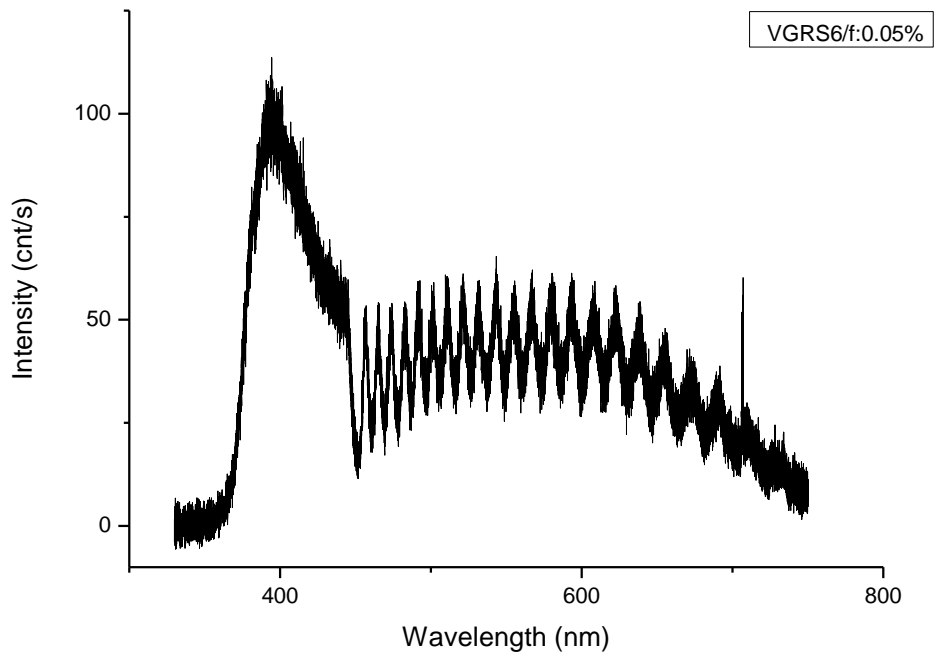
Εικόνα 3.12: Εξαγωνική κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη με σημειωμένα κρυσταλλικά επίπεδα σε σχέση με νανοραβδίο ZnO ανεπτυγμένο κατά τον c-άξονα.

Επιπλέον, το φορτίο που χρειάστηκε κατά την ηλεκτροεναπόθεση για να επιτευχθεί η ανάπτυξη σε όλη την επιφάνεια του δείγματος (4.375cm^2) υπολογίστηκε από την καμπύλη $I(\text{A})\text{-Time}(\text{s})$, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα 3.6. Συνεπώς, η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου είναι $0.28\text{C}/\text{cm}^2$.

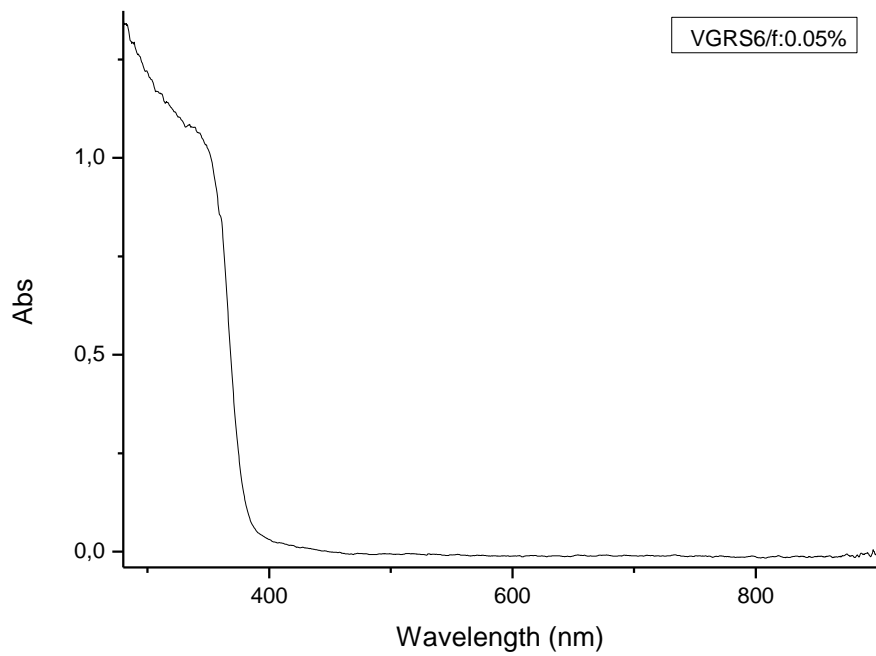


Διάγραμμα 3.6: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.

Στο διάγραμμα 3.7 που ακολουθεί παρατηρούμε το αντίστοιχο φάσμα φωτοφωταύγειας των νανοραβδίων. Η ευρύτητά του υποδηλώνει την ύπαρξη πολυάριθμων ατελειών στην κρυσταλλική δομή του VGRS6 δείγματος. Για τις συνθήκες και παραμέτρους των πειραμάτων μας, η χαμηλή συγκέντρωση του φορμαμιδίου (μόλις 0.05%), έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νανοραβδίων πάνω στο υμένιο πυρήνωσης, τα οποία όμως δεν είναι αρκετά πυκνά και σε συνδυασμό με τα μικρά τους γεωμετρικά χαρακτηριστικά (ύψος, διάμετρος) επιτρέπουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό τη συμβολή του υποστρώματος ITO στο σήμα φωτοφωταύγειας που λαμβάνουμε, όπως παρατηρήσαμε και στο αντίστοιχο υμένιο πυρήνωσης. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα θα το επιβεβαιώσουμε στη συνέχεια μελετώντας φάσματα φωτοφωταύγειας δειγμάτων στα οποία έγινε ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO με υψηλότερες συγκεντρώσεις φορμαμιδίου.



Διάγραμμα 3.7: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.05%).



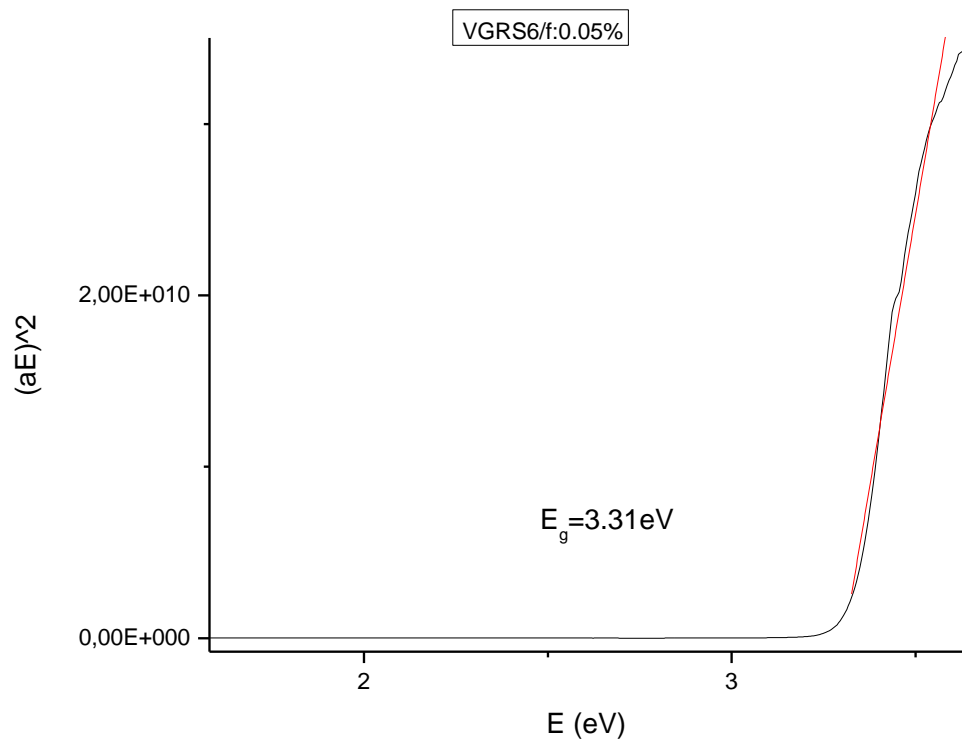
Διάγραμμα 3.8: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.05%).

Μετρώντας τη διαπερατότητα του δείγματος T , προέκυψε το φάσμα απορρόφησης (μέσω της σχέσης $A = -\log T$) στο οποίο παρατηρούμε ότι η απορρόφηση της δέσμης ξεκινά κοντά στην περιοχή των 390nm.

Φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα E_g του ημιαγωγού μπορούν να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, τα οποία είτε θα είναι ελεύθερα (unbound) είτε θα συμμετέχουν σε εξιτόνια με ενέργεια σύνδεσης $\sim 60\text{meV}$. Σε κάθε περίπτωση ο ημιαγωγός απορροφά φωτόνια οι ενέργειες των οποίων είναι ίσες ή μεγαλύτερες από αυτή του E_g . Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η απορρόφηση δεν είναι «χαρακτηριστική» για τον ημιαγωγό, δηλαδή μπορεί να απορροφήσει φως και άλλων ενεργειών πέρα από την ενέργεια E_g . Η προσφορά της ενέργειας στα ηλεκτρόνια για να διεγερθούν δεν είναι απαραίτητο να γίνει με φωτόνια, οποιαδήποτε διαδικασία ικανή να τα διεγείρει μπορεί να έχει το ίδιο αποτέλεσμα, όπως θερμική διέγερση ή διέγερση απο κρούση με άλλα ηλεκτρόνια.

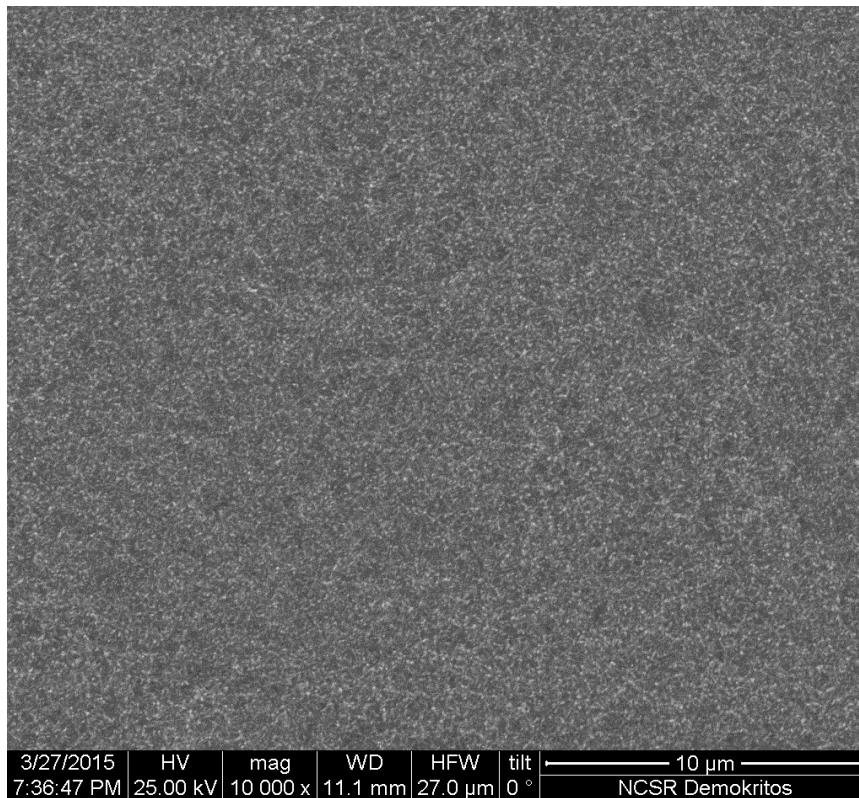
Θεωρούμε τώρα, ότι έχουμε έναν τέλειο κρύσταλλο ZnO, άμεσου χάσματος, χωρίς ενεργειακές καταστάσεις ανάμεσα στο μέγιστο της ζώνης σθένους και στο μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει στην περίπτωσή μας, διότι υπάρχουν ατέλειες στο ZnO που μελετάμε, οι οποίες εισάγουν καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Επίσης, μία άλλη σημαντική παραδοχή που κάνουμε είναι ότι θεωρούμε το στρώμα των ανεπτυγμένων νανοραβδίων ως ένα συνεχές υμένιο, αγνοώντας κατά συνέπεια τις σκεδάσεις ακτινοβολίας που προκαλεί η μορφολογία των δομών μας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερόμενα, είμαστε πλέον σε θέση να προχωρήσουμε σε μία εκτίμηση του οπτικού χάσματος. Από τη διαπερατότητα T υπολογίζουμε τον συντελεστή απορρόφησης $a = -1/(dT)$, όπου d το πάχος του δείγματος που μελετάμε. Πάχος δείγματος θεωρούμε στην ουσία το ύψος των νανοραβδίων, του οποίου αυξομειώσεις κατά 50nm εισάγουν σφάλματα $\pm 0.01\text{eV}$ στο οπτικό χάσμα. Έπειτα, υπολογίζουμε την ποσότητα $(aE)^2$, με $E=hc/\lambda$, όπου h η σταθερά Planck και c η ταχύτητα διάδοσης του φωτός. Σχηματίζοντας την σχέση $(aE)^2 - E$, η οποία ισχύει μόνο για άμεσο χάσμα προκύπτει ένα γράφημα που εμφανίζει ένα διακριτό γραμμικό τμήμα το οποίο υποδηλώνει την έναρξη της απορρόφησης. Συνεπώς, η γραμμική προέκταση στην τετμημένη αποδίδει το οπτικό χάσμα, 3.31eV για το VGRS6 δείγμα (διάγραμμα 3.9). Το στατιστικό και το γραφικό σφάλμα υπολογίστηκαν συνολικά περίπου $\pm 0.05\text{eV}$.

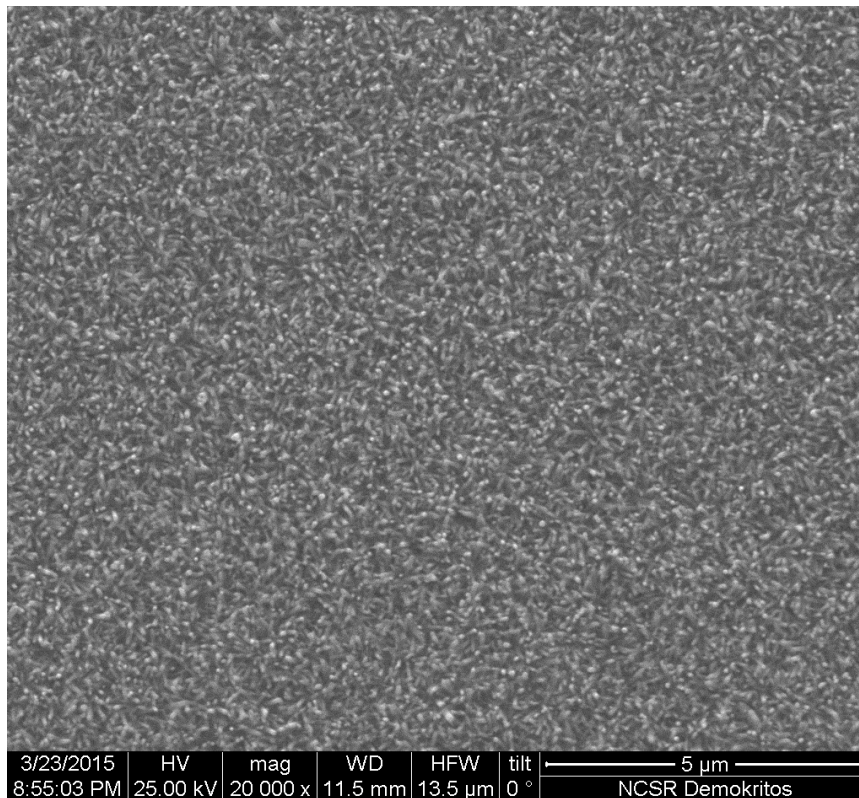


Διάγραμμα 3.9: Γραφική εκτίμηση οπτικού χάσματος νανοραβδίων ZnO.

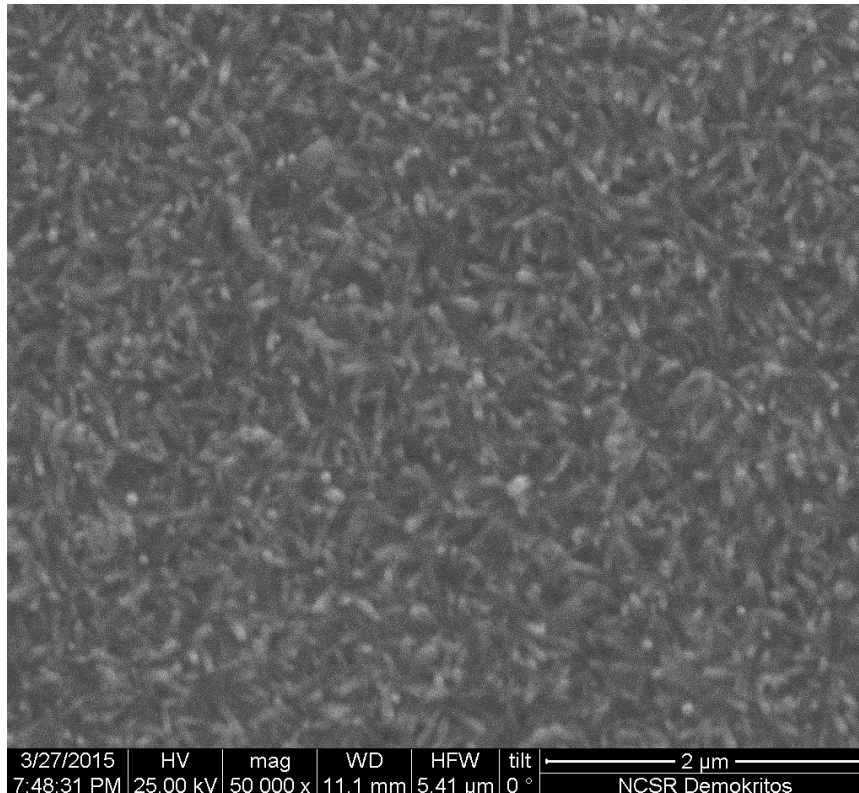
VGRS18/0.1%



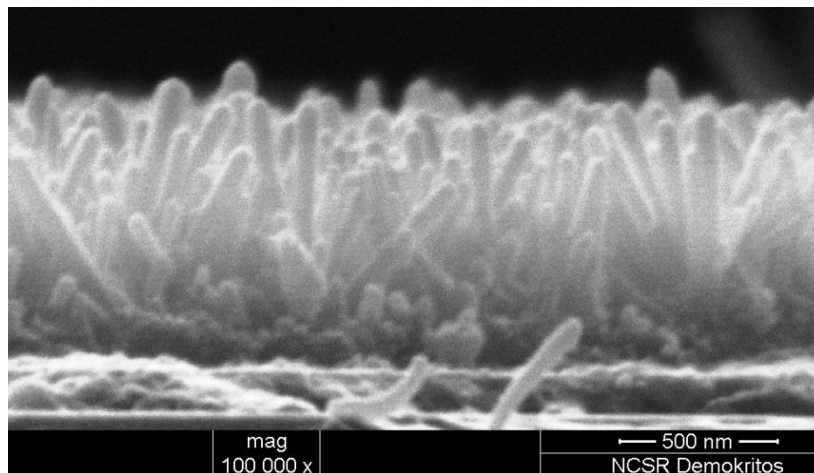
Εικόνα 3.13: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.14: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

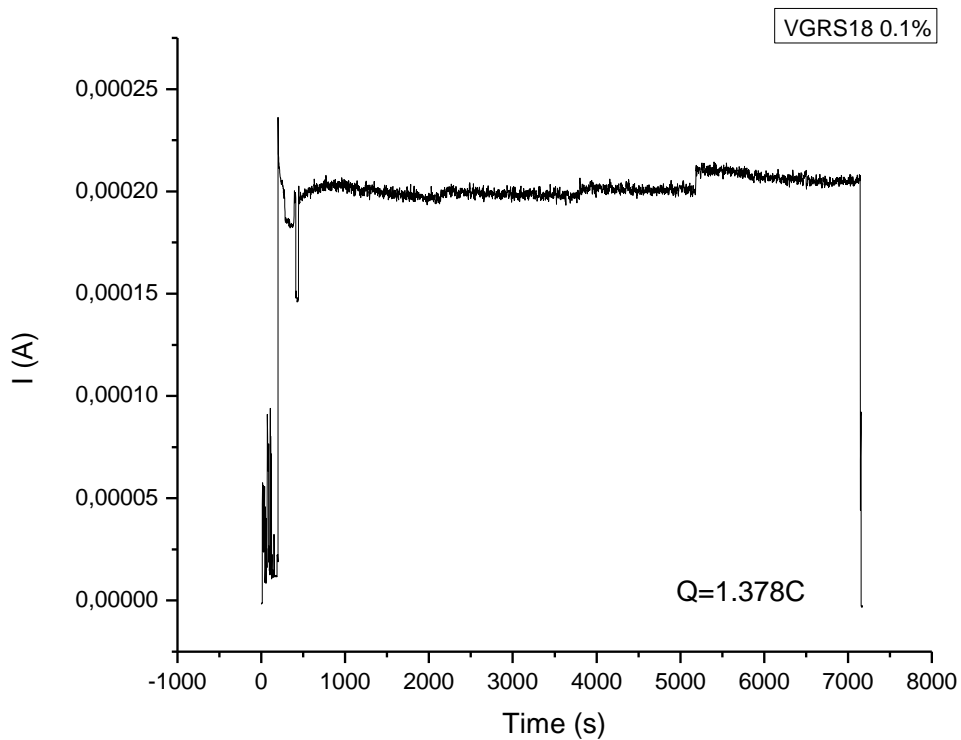


Εικόνα 3.15: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

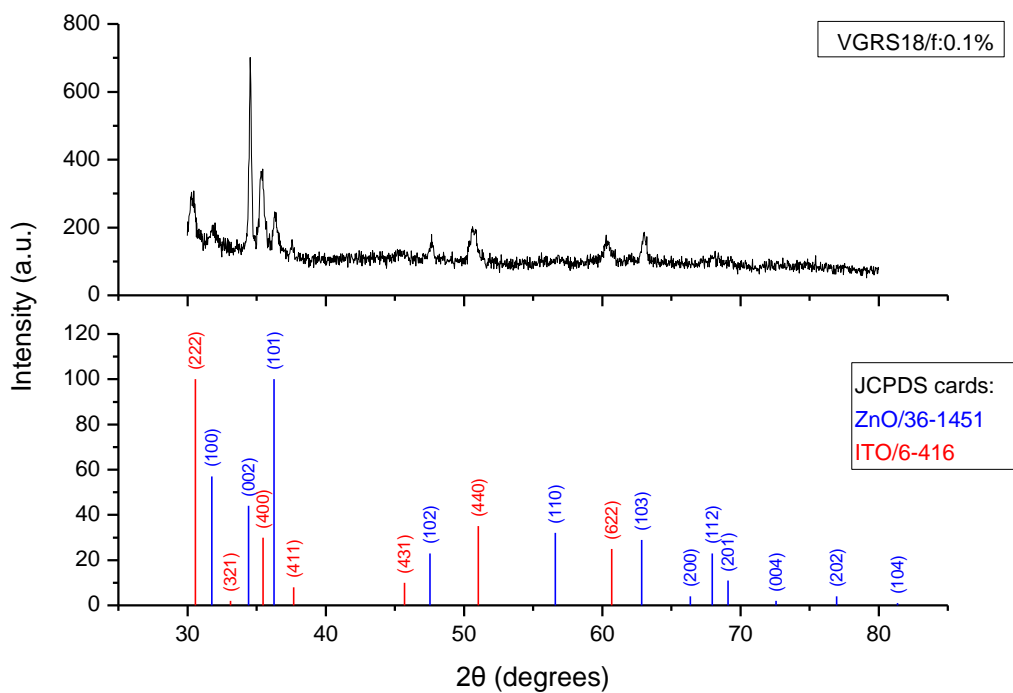


Εικόνα 3.16: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x100000.

Για το VGRS18 δείγμα, έχοντας διπλασιάσει την περιεκτικότητα του φορμαμίδιου σε σχέση με το προηγούμενο, έχουμε L_{rod} : 640nm, D_{rod} : 75nm, $L_{rod}/D_{rod}=8.5$ και $\rho=58$ rods/ μm^2 . Παρατηρούμε δηλαδή αύξηση του ύψους των νανοραβδίων της διαμέτρου και της πυκνότητάς τους. Περισσότερο φορμαμίδιο δημιουργεί περισσότερα σύμπλοκα με ιόντα Zn^{2+} , τα οποία αντιδρώντας με το οξυγόνο σχηματίζουν περισσότερο ZnO. Για τον ίδιο λόγο αυξήθηκε και το φορτίο που χρειάστηκε κατά την ηλεκτροεναπόθεση (διάγραμμα 3.10), ενώ η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου υπολογίστηκε 0.31C/ cm^2 .

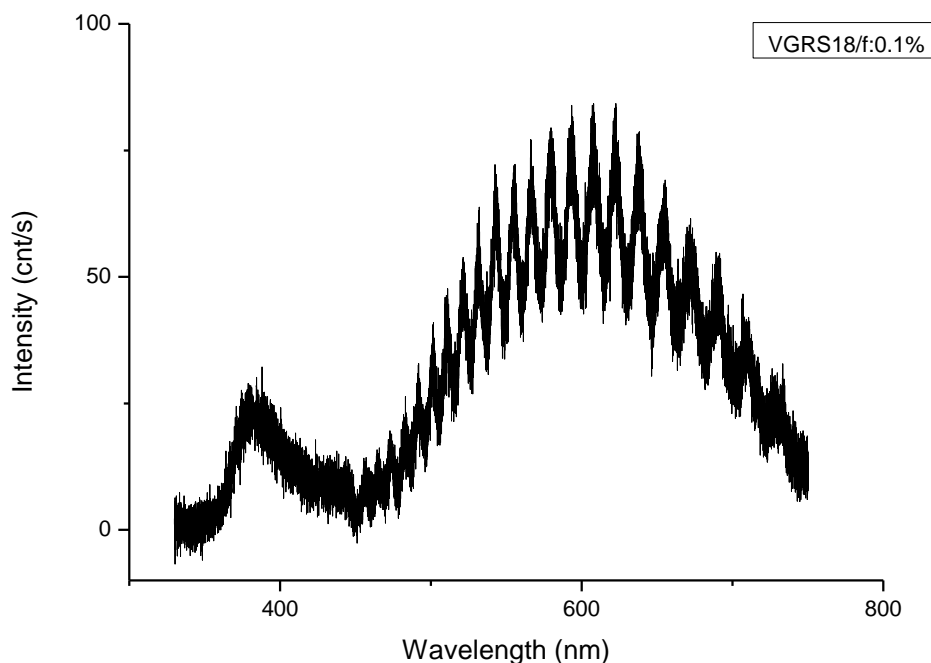


Διάγραμμα 3.10: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.11: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.

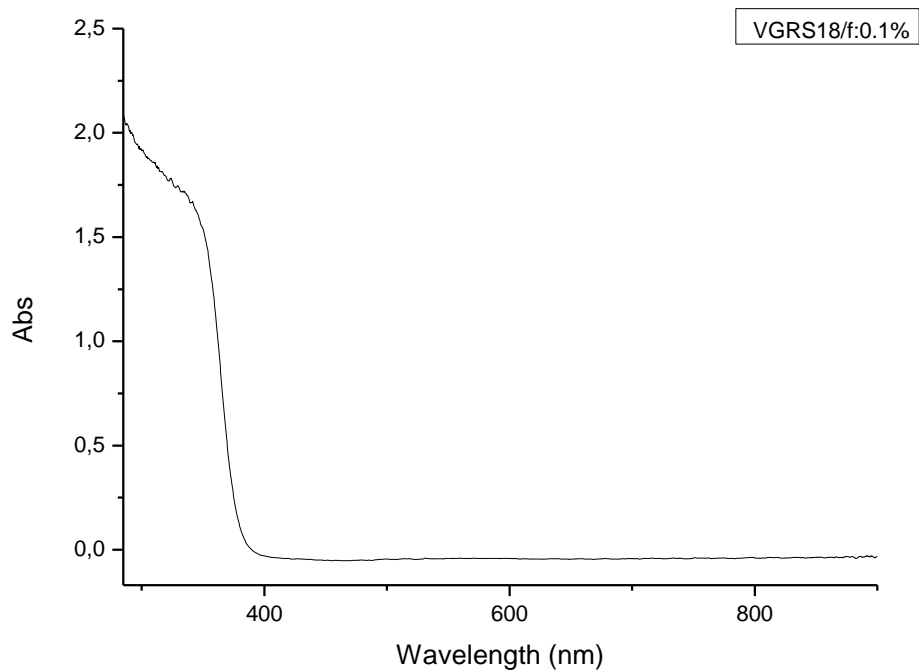
Το φάσμα περιθλασιμετρίας (διάγραμμα 3.11) δεν παρουσίασε σημαντικές αλλαγές, παρά μόνο μία μικρή αύξηση της έντασης της κυριαρχούσας (002) ZnO κορυφής. Η περιεκτικότητα φορμαμιδίου από 0.05% έγινε 0.1%, με αποτέλεσμα να έχουμε μεν μικρές αλλαγές στο μέγεθος και την πυκνότητα των νανοραβδίων, αλλά όχι τόσο στον προσανατολισμό της ανάπτυξής τους.



Διάγραμμα 3.12: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.1%).

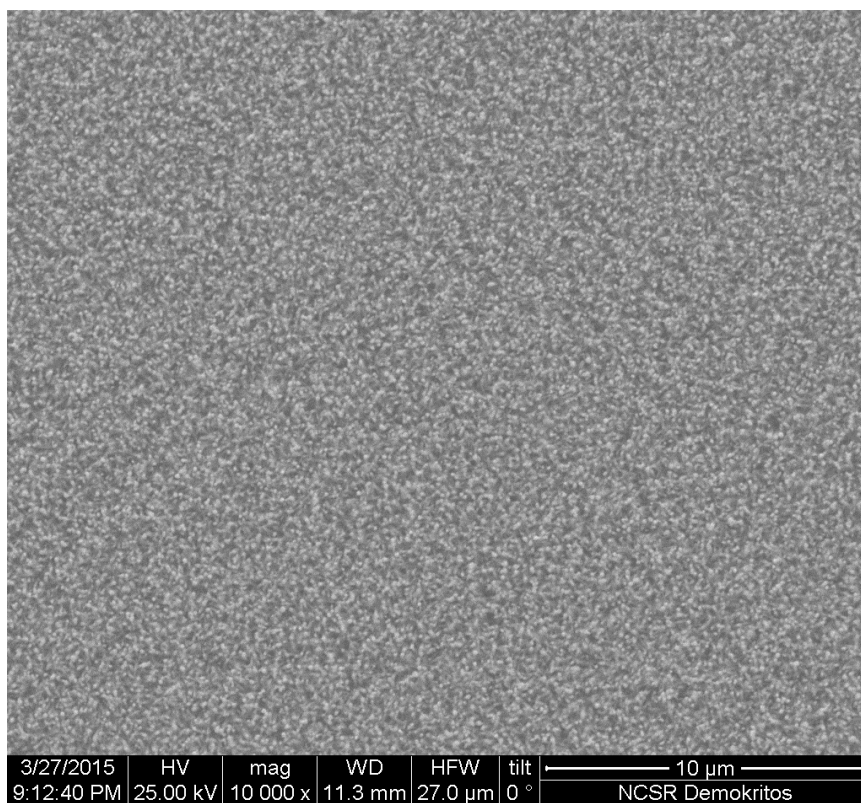
Από το φάσμα φωτοφωταύγειας των νανοραβδίων μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι σίγουρα υπάρχει πληθώρα κρυσταλλικών ατελειών λόγω του O, με αποτέλεσμα να έχουμε ένα πολύ ευρύ φάσμα, ισχυρής έντασης στην περιοχή του ορατού. Παρ' όλα αυτά είναι εμφανής μία κορυφή στα 380nm, η χαρακτηριστική κορυφή του ZnO.

Εν συνεχεία, παραθέτουμε και το φάσμα απορρόφησης του VGRS18 δείγματος (διάγραμμα 3.13). Όπως και στο προηγούμενο VGRS6 δείγμα, έτσι και εδώ ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία για να εκτιμήσουμε με γραφική λύση το οπτικό χάσμα του υλικού. Η συγκεκριμένη τιμή υπολογίστηκε στα $3.34 \pm 0.05 \text{ eV}$, μία εξίσου καλή προσέγγιση, σύμφωνη με τη θεωρία.

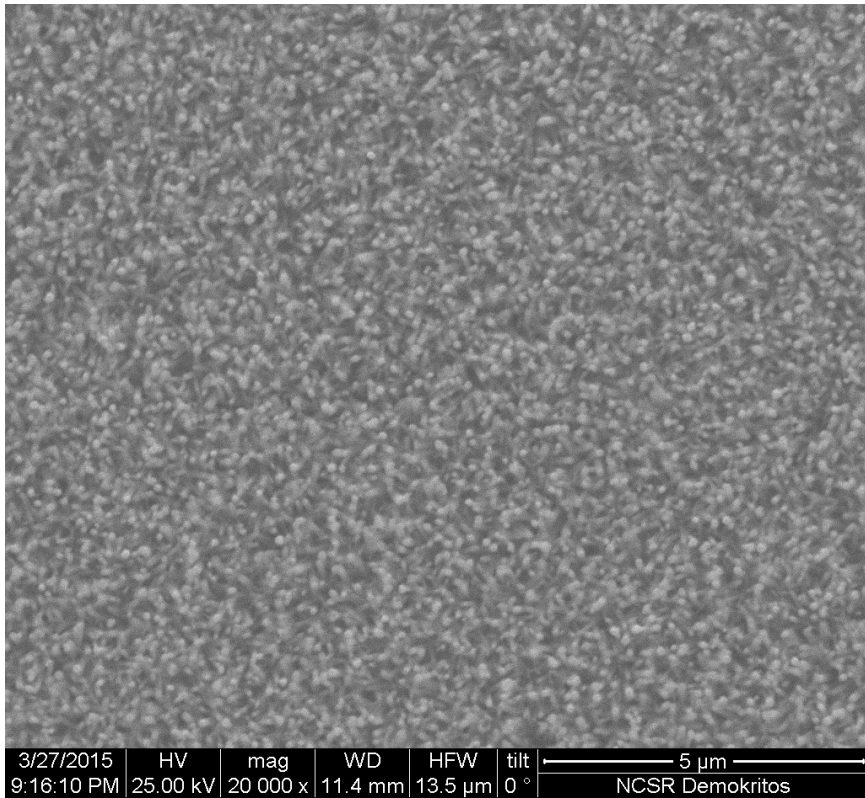


Διάγραμμα 13: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.1%).

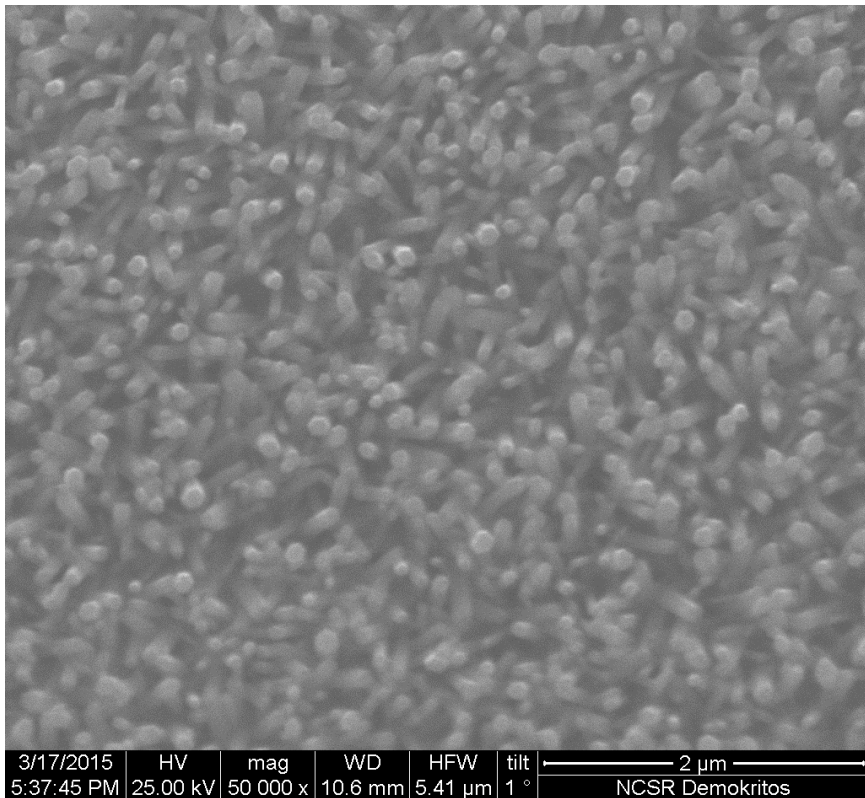
VGRS14/0.5%



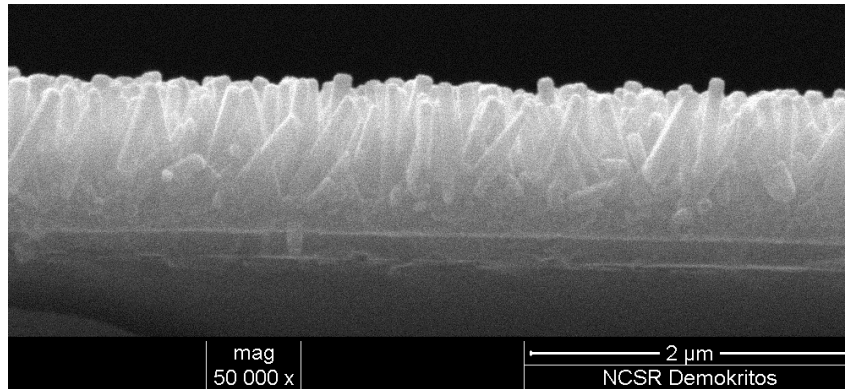
Εικόνα 3.17: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.18: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.



Εικόνα 3.19: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

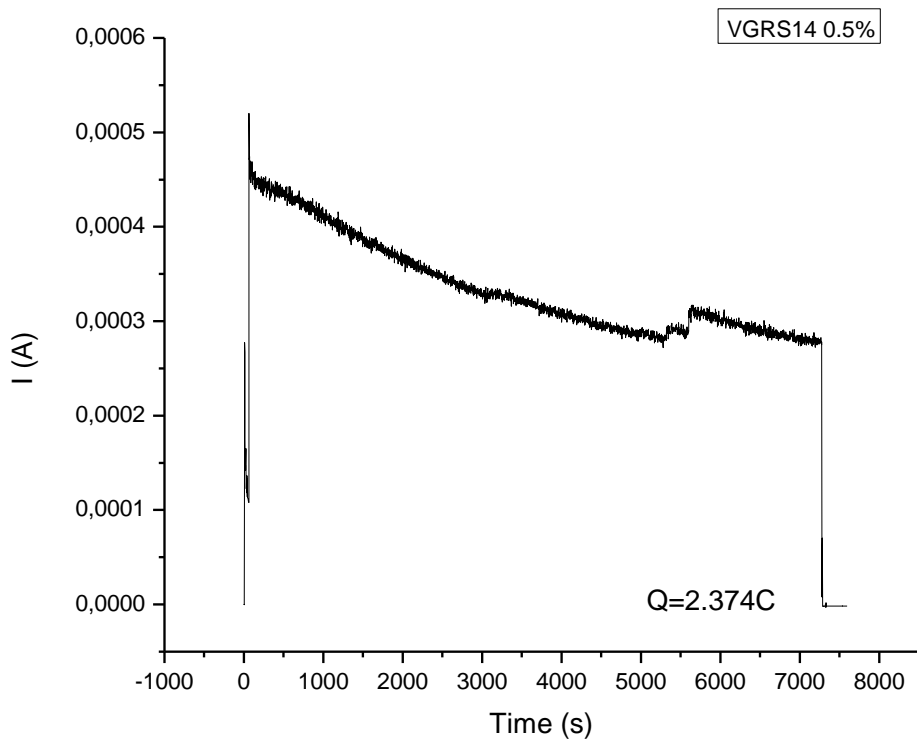


Εικόνα 3.20: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x50000.

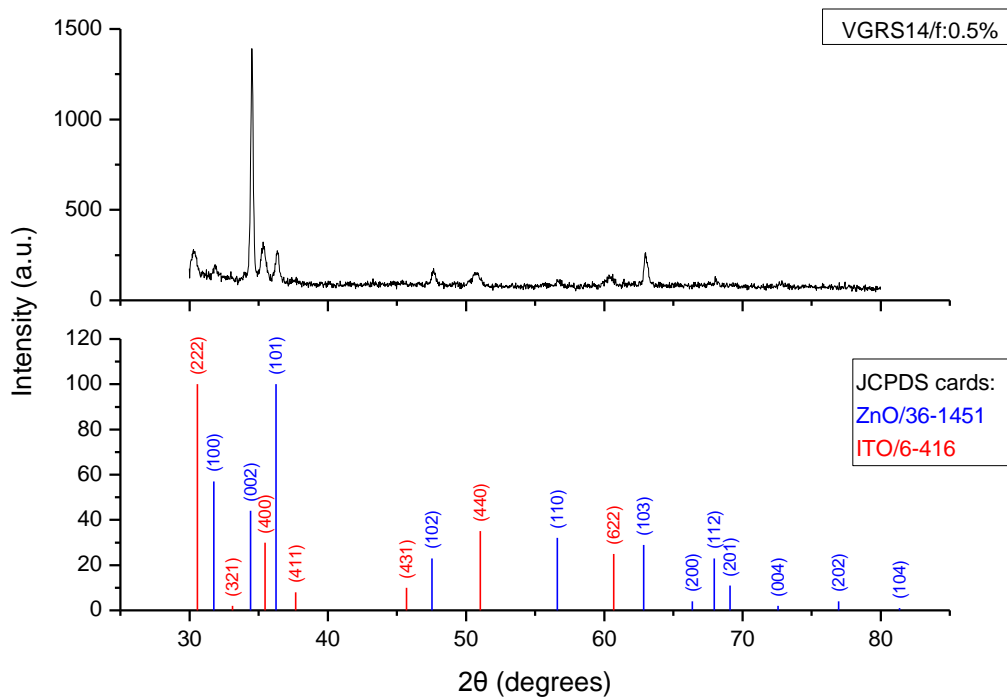
Αυξάνοντας περαιτέρω τη συγκέντρωση του φορμαμιδίου, τα νανοραβδία που αναπτύσσονται εμφανίζουν αυξημένο μήκος L_{rod} : 750nm, διάμετρο D_{rod} : 85nm και αναλογία διαστάσεων L_{rod} / D_{rod} : 8.8. Όμοια και εδώ έχουμε μεγαλύτερο φορτίο (διάγραμμα 3.14) και αντίστοιχη επιφανειακή πυκνότητα $0.54C/cm^2$.

Από την άλλη πλευρά, παρατηρούμε μία μείωση στην πυκνότητα των νανοραβδίων, η οποία είναι τώρα ρ : $46 rods/\mu m^2$. Περισσότερο φορμαμίδιο έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση πολλών σημείων πυρήνωσης στο αρχικό υμένιο ZnO. Η οριζόντια ανάπτυξη πολλών γειτονικών ράβδων οδηγεί μετέπειτα στην ένωσή τους και έτσι έχουμε παχύτερες ράβδους στην ίδια επιφάνεια όπως και πριν και κατά συνέπεια λιγότερες. Για τον ίδιο λόγο ο ο ρυθμός αύξησης του μήκους είναι μεγαλύτερος από αυτόν της διαμέτρου: Είναι ευκολότερο για τις ράβδους να μεγαλώνουν γρηγορότερα, παράλληλα με τον c-άξονα απ' ότι σε οποιοδήποτε άλλη οριζόντια κατεύθυνση με ανεπαρκή ελεύθερο χώρο.

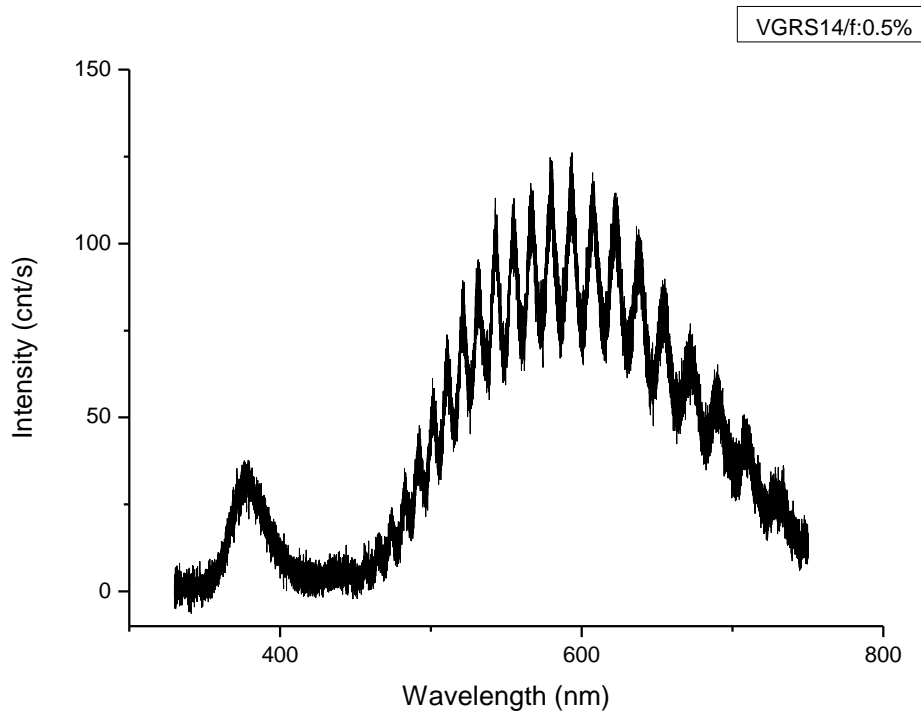
Αξίζει επίσης να σημειώσουμε ότι είναι εμφανής πλέον από τις μικρογραφίες SEM επίπεδης όψης του δείγματος η ομοιογενής και προσανατολισμένη ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO εξαγωνικής μορφής βουρτσίτη, κάθετων στο υπόστρωμα. Ο προτιμητέος προσανατολισμός κατά τον c-άξονα φαίνεται στο διάγραμμα 3.15, όπου η ένταση της (002) κορυφής ZnO επικρατεί κατά πολύ περισσότερο των υπολοίπων.



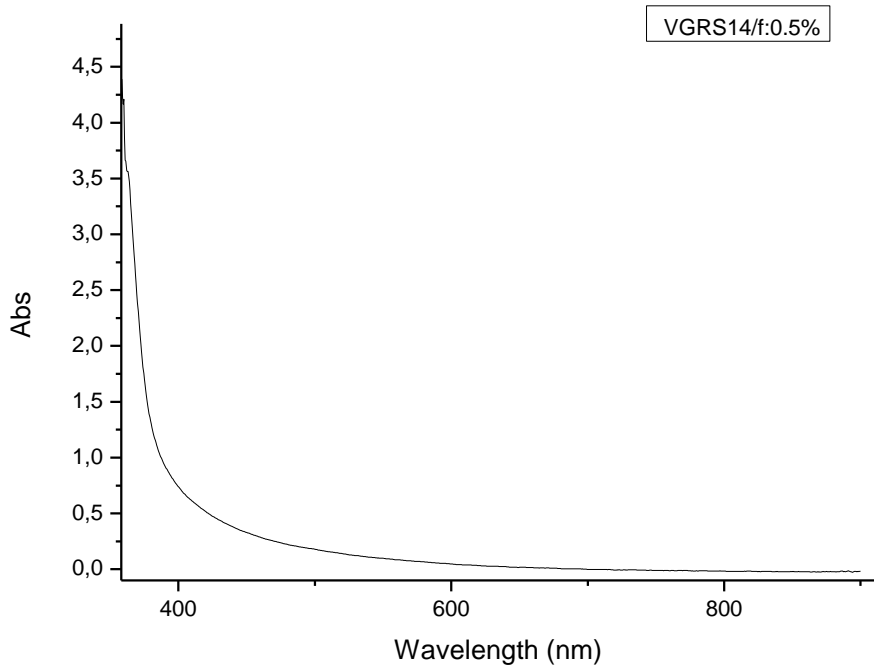
Διάγραμμα 3.14: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.15: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.



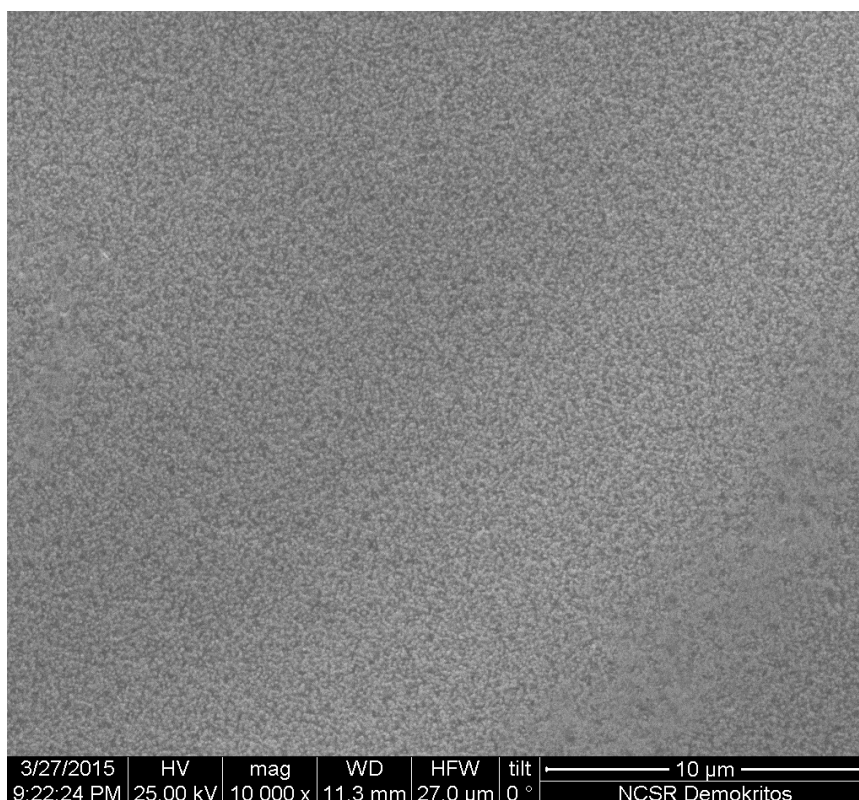
Διάγραμμα 3.16: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.5%).



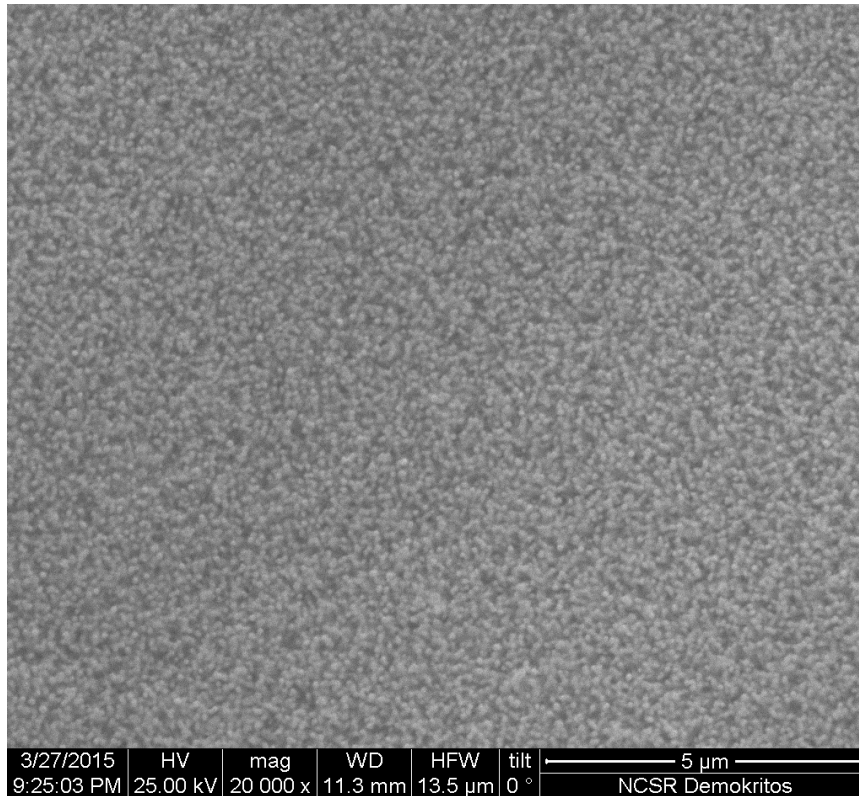
Διάγραμμα 3.17: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.5%).

Από το φάσμα φωτοφωταύγειας των νανοραβδίων βλέπουμε ότι οι κρυσταλλικές ατέλειες εξαιτίας του O, εξακολουθούν να συμβάλλουν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα, ισχυρής έντασης στην περιοχή του ορατού και η κορυφή του ZnO να εντοπίζεται στα 376nm, πολύ κοντά στα 380nm της χαρακτηριστικής του. Από το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης του δείγματος, το οπτικό χάσμα του υλικού υπολογίστηκε στα $3.31 \pm 0.05 \text{eV}$.

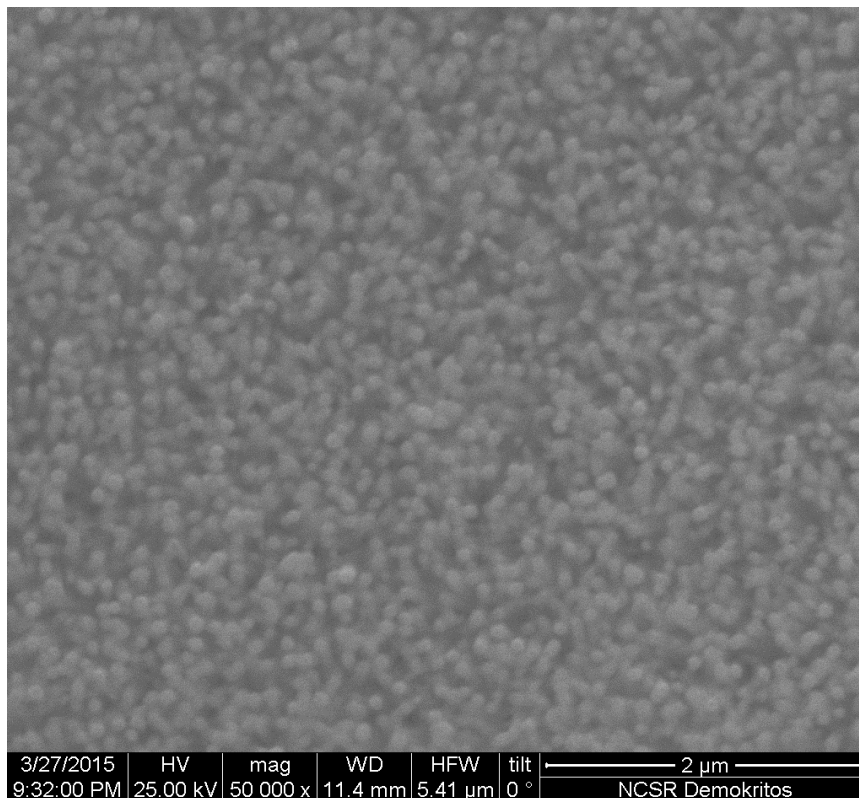
VGRS20/1%



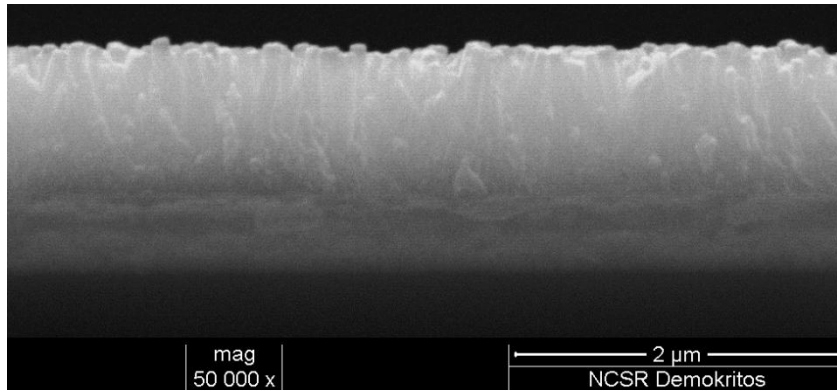
Εικόνα 3.21: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.22: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

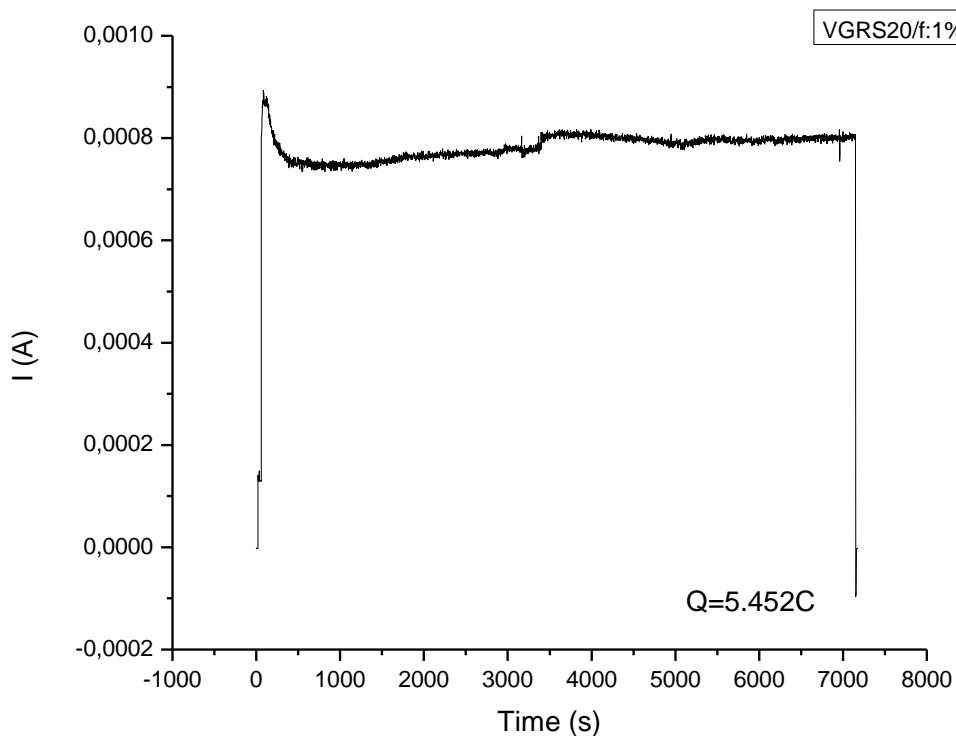


Εικόνα 3.23: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.



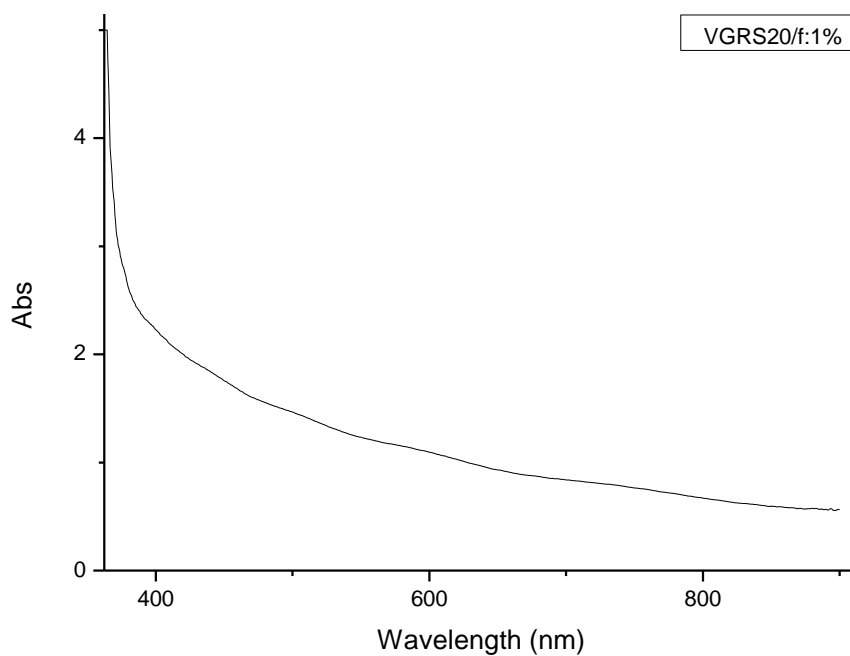
Εικόνα 3.24: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x50000.

Αποτέλεσμα της ηλεκτροεναπόθεσης με συγκέντρωση φορμαμίδιου 1% ήταν η ανάπτυξη πολύ πυκνών νανοραβδίων ZnO με τα εξής χαρακτηριστικά: L_{rod} : 900nm, D_{rod} : 100nm, L_{rod} / D_{rod} : 9, ρ : 59 rods/ μm^2 . Η ακόμα μεγαλύτερη συγκέντρωση φορμαμίδιου οδήγησε στην ταυτόχρονη ενεργοποίηση ακόμα περισσότερων σημείων πυρήνωσης σε σχέση με το VGRS14/f:0.5%, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται η ανάπτυξη με γρηγορότερο ρυθμό, όπως υποδεικνύει και η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου 1.25C/cm². Έτσι, καταλήξαμε τελικά σε μεγαλύτερα προς όλες τις διαστάσεις νανοραβδία, τα οποία έχουν πολύ πιο κάθετο προσανατολισμό σε σχέση με όλα τα προηγούμενα δείγματα.



Διάγραμμα 3.18: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.

στα 381nm. Το οπτικό χάσμα του δείγματος, με βάση την απορρόφηση (διάγραμμα 3.21) εκτιμήθηκε στα $3.33 \pm 0.05 \text{ eV}$.



Διάγραμμα 3.21: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 1%).

VGRS Growth, EBVPD seeded ITO glasses							
f%	L_{rod} (nm)	D_{rod} (nm)	L_{rod}/D_{rod}	Charge (C)	ρ (rods/ μm^2)	Optical bandgap (eV)	PL peak (nm)
0.05%	480	70	6.9	1.206	40	3.31	396 (3.13 eV)
0.1%	640	75	8.5	1.378	58	3.34	380 (3.30 eV)
0.5%	750	85	8.8	2.374	46	3.31	376 (3.26 eV)
1%	900	100	9.0	5.452	59	3.33	381 (3.25 eV)

Πίνακας 3.2: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

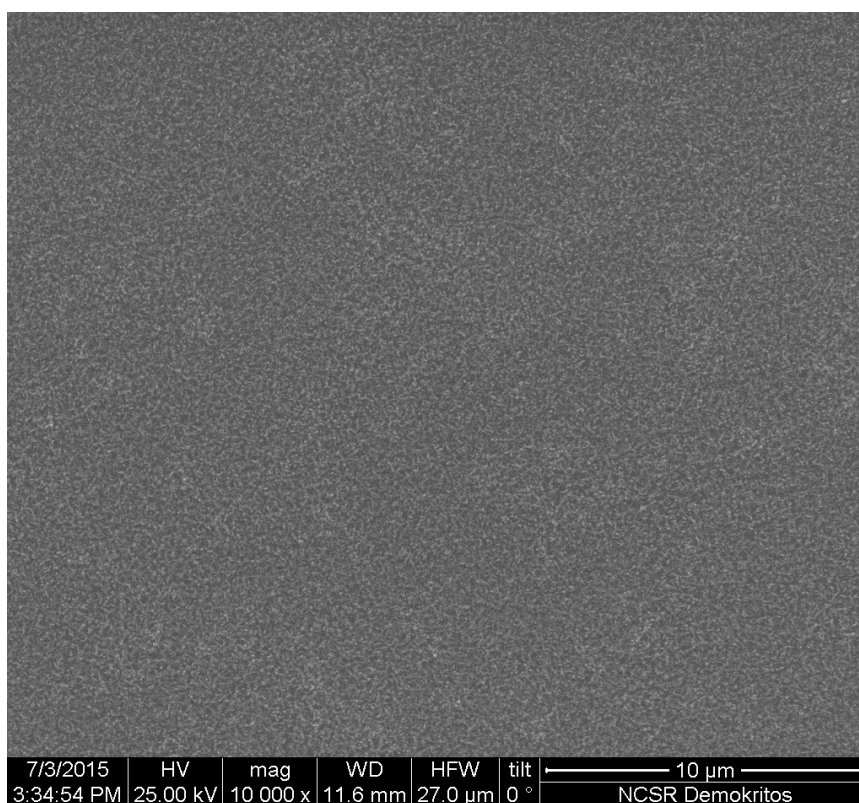
3.5.2. SCR δείγματα (NPs spin coated seed layers)

Σε αυτή την ενότητα παραθέτουμε τα αποτελέσματα ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO πάνω σε τέσσερα υμένα πυρήνωσης, τα οποία προέκυψαν μετά από περιστροφική επίστρωση διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO. Οι υπόλοιπες συνθήκες των πειραμάτων παρέμειναν ίδιες με αυτές των VGRS δειγμάτων.

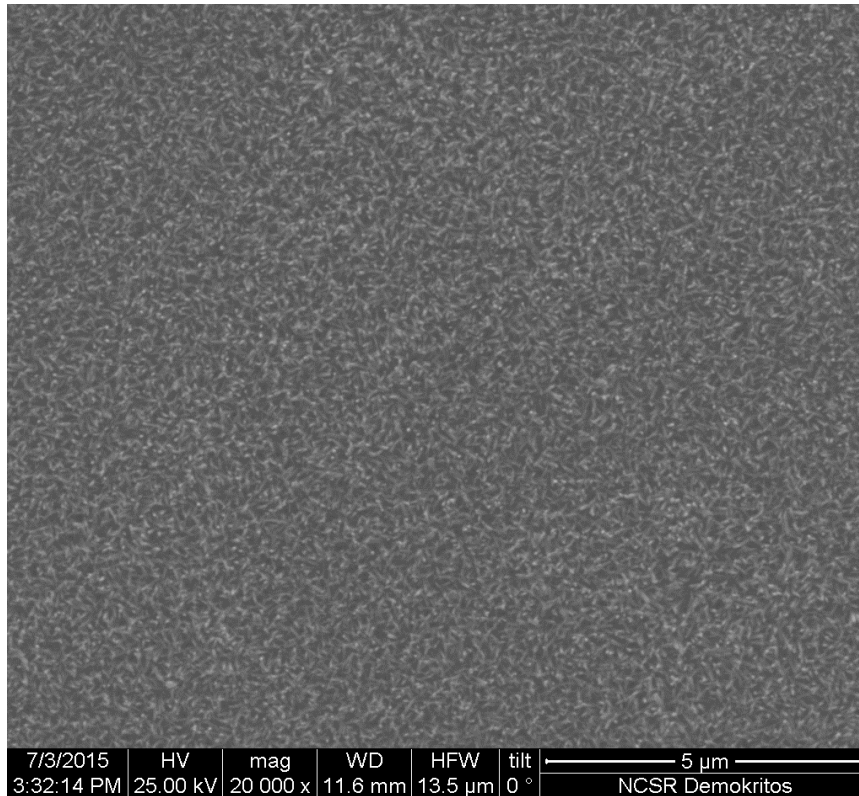
Δείγμα	SCR45b	SCR46a	SCR44a	SCR44b
F (%)	0.05	0.1	0.5	1

Πίνακας 3.3: Δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις φορμαμιδίου κατά την ηλεκτροεναπόθεση.

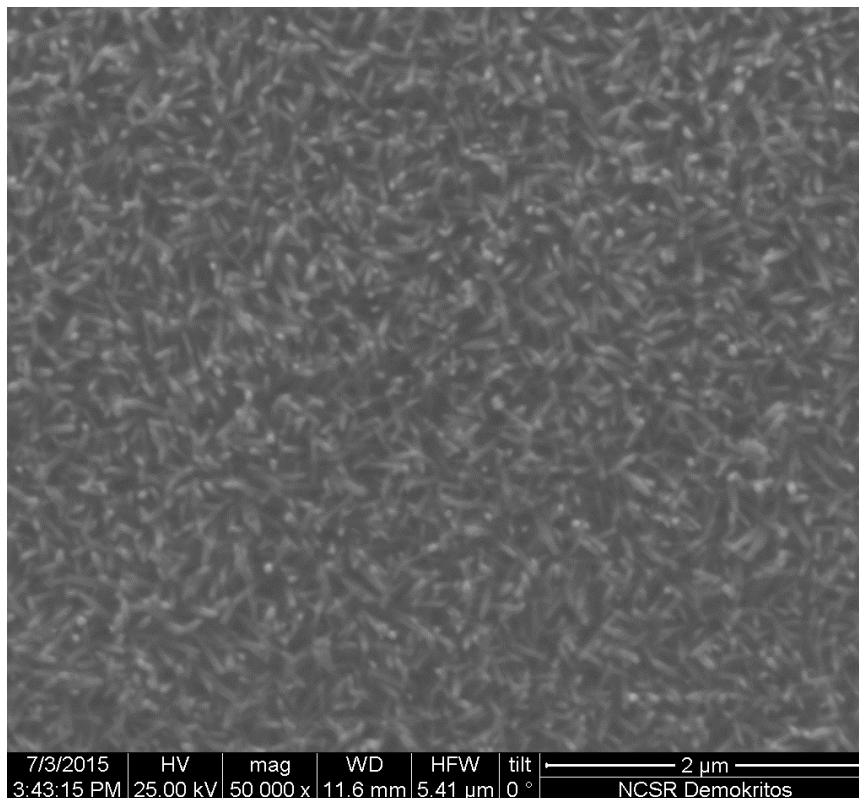
SCR45b/0.05%



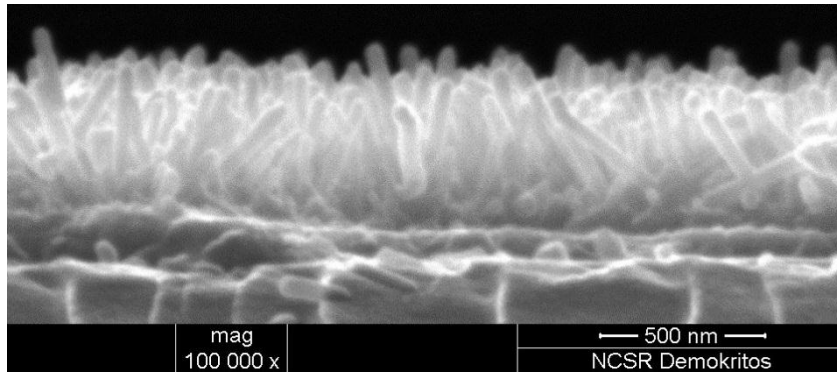
Εικόνα 3.25: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.26: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

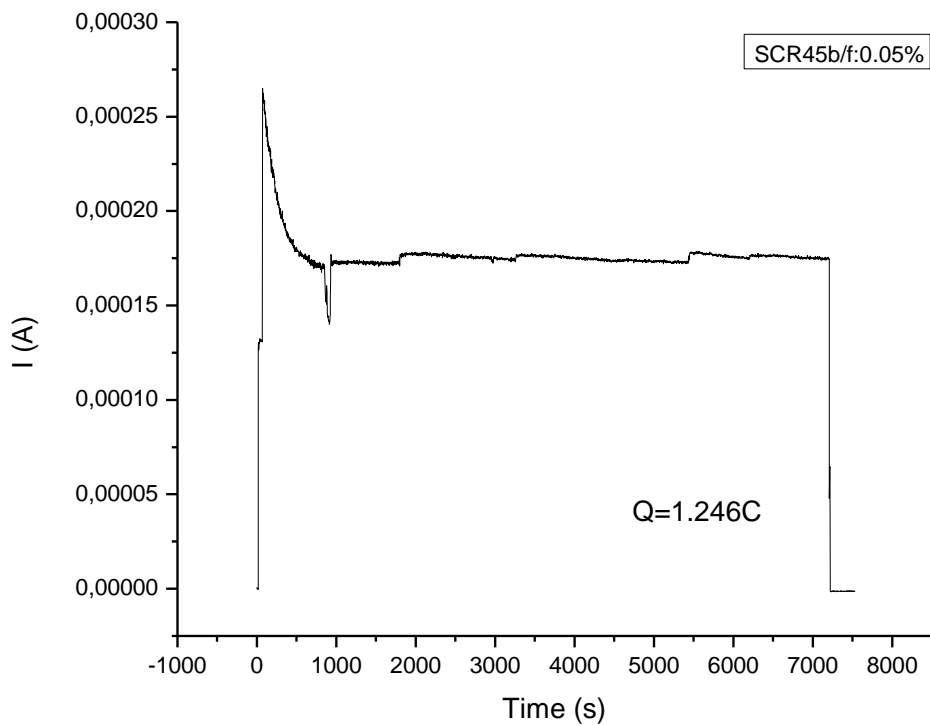


Εικόνα 3.27: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

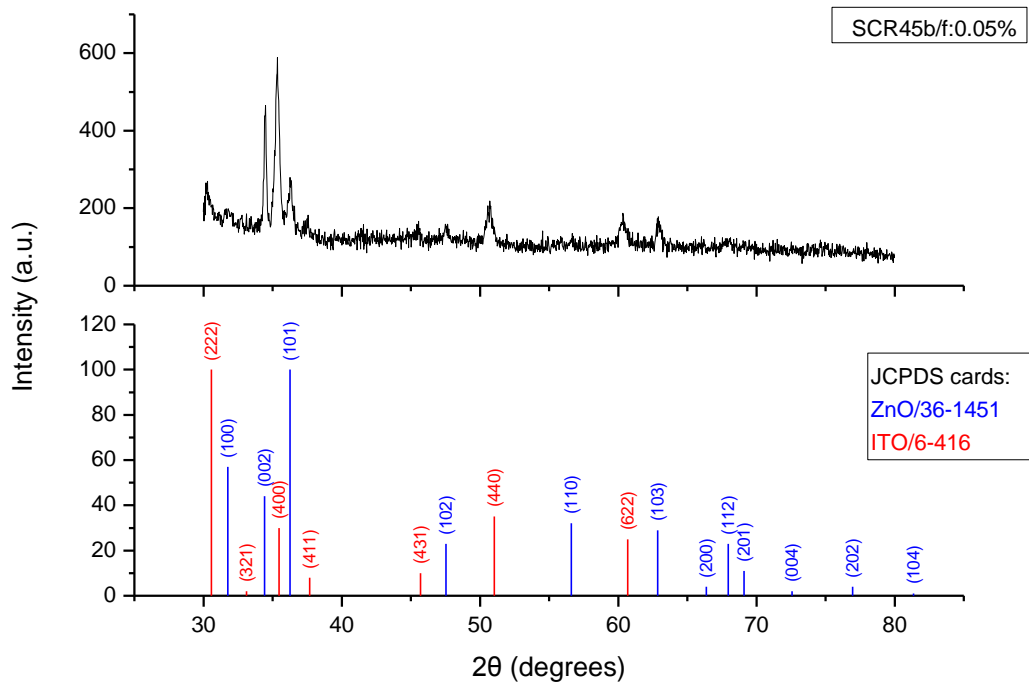


Εικόνα 3.28: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x100000.

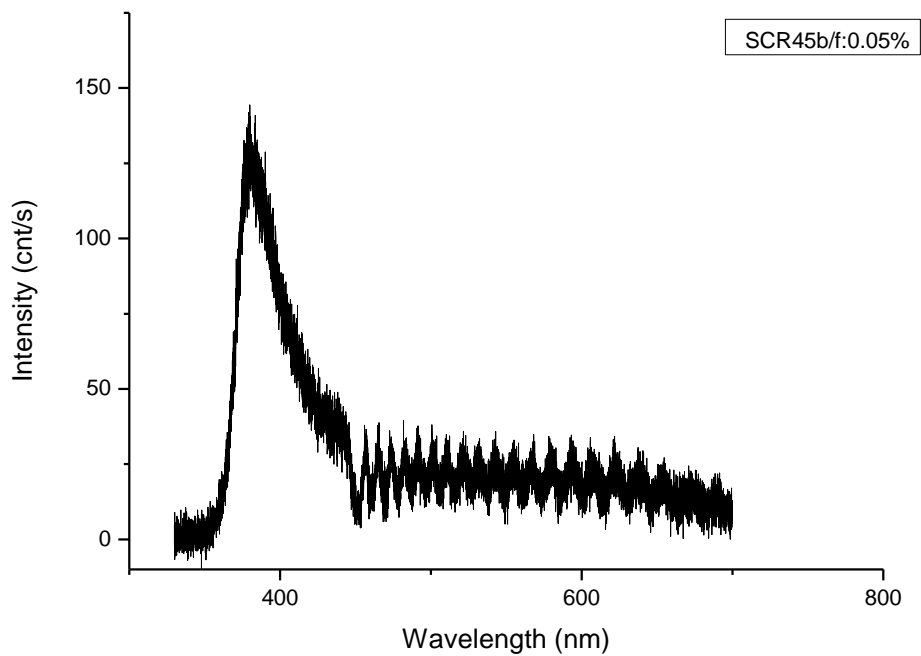
Έχοντας διαφορετικό τώρα υμένιο πυρήνωσης ZnO, παρατηρούμε ότι έχουμε και σε αυτή την περίπτωση ομοιογενή ανάπτυξη πυκνών νανοραβδίων σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Τα νανοραβδία είναι πυκνότερα (ρ : 106 rods/ μm^2), πιο κοντά (L_{rod} : 300nm) και έχουν μικρότερη διάμετρο (D_{rod} : 40nm) σε σχέση με τα αντίστοιχα του VGRS6/f:0.05%. Η αναλογία διαστάσεων είναι $L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}}$: 7.5, ενώ η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου είναι 0.28C/cm², όπως υπολογίστηκε από το διάγραμμα 3.22.



Διάγραμμα 3.22: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



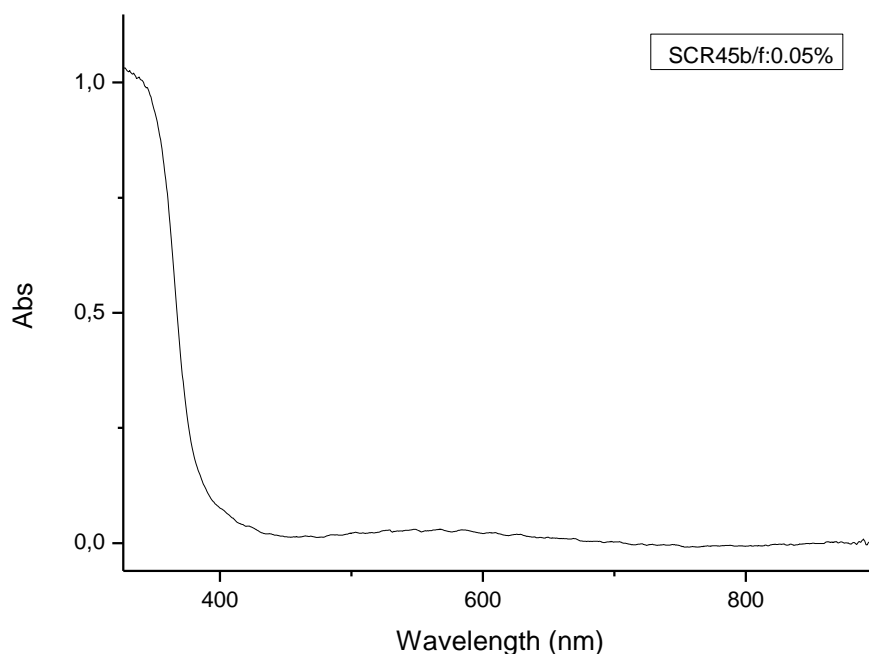
Διάγραμμα 3.23: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.23: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.05%).

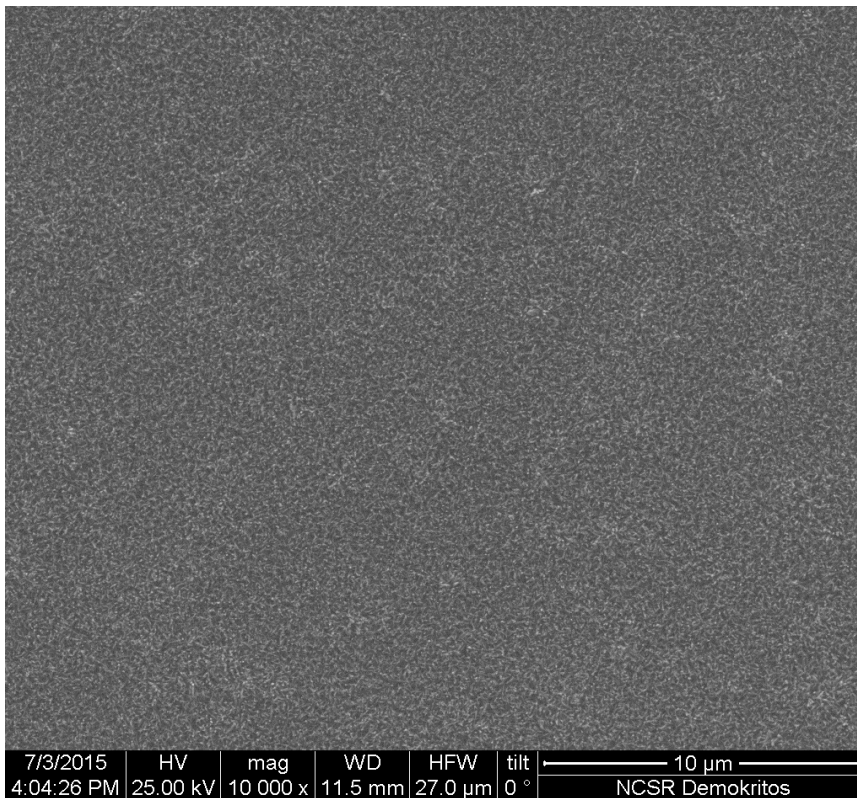
Δεν παρατηρήθηκαν ριζικές αλλαγές στο περιθλασίγραμμα με την αλλαγή του υμενίου πυρήνωσης για την 0.05% συγκέντρωση του φορμαμιδίου και εξακολουθεί να είναι εμφανής η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO σε προτιμητέα διεύθυνση, κάθετη στο υπόστρωμα. Σημαντική βελτίωση όμως παρατηρείται στο φάσμα φωτοφωταύγειας, στο οποίο η ερύτητα και η ένταση στο ορατό έχει ελαττωθεί σημαντικά και είναι καλύτερα ορισμένη και μεγαλύτερης έντασης η χαρακτηριστική κορυφή του ZnO, η οποία εντοπίστηκε στα 380nm. Συνεπώς, φαίνεται να ελαττώνονται οι κρυσταλλικές ατέλειες του O που εμφάνιζαν διαρκώς τα VGRS δείγματα, άρα ένα πρώτο συμπέρασμα είναι ότι το «καλύτερης ποιότητας» υμένιο πυρήνωσης ZnO συμβάλλει στη μετέπειτα ανάπτυξη καλύτερων νανοραβδίων.

Επίσης, όπως σε όλα τα προηγούμενα δείγματα, εκτιμήθηκε το οπτικό ενεργειακό χάσμα και του συγκεκριμένου, με βάση το φάσμα απορρόφησής του, στα $3.31 \pm 0.05 \text{ eV}$.

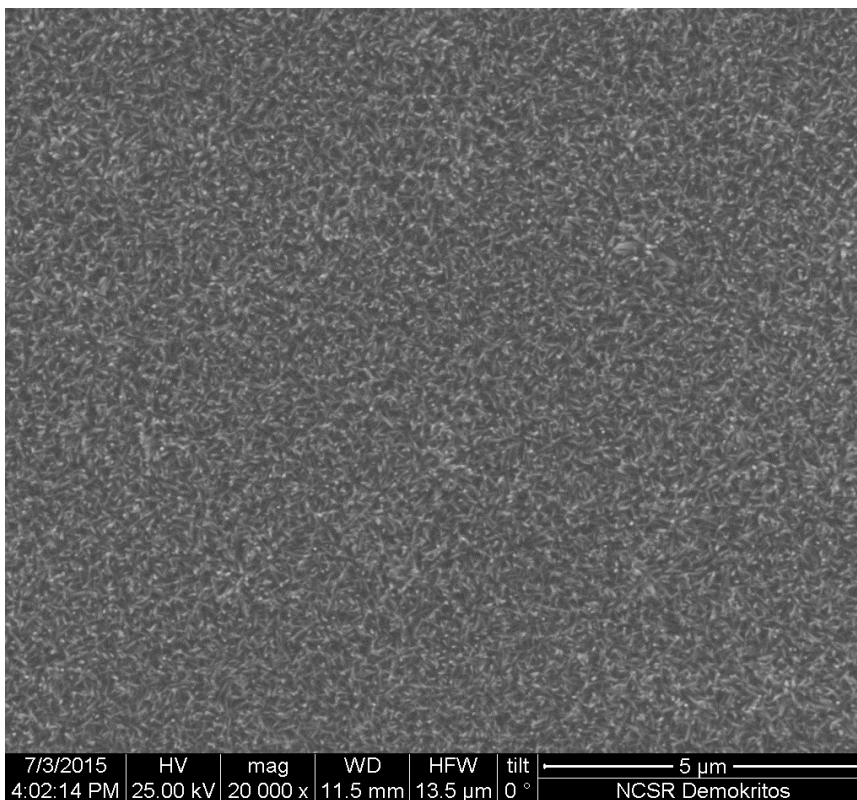


Διάγραμμα 3.24: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.05%).

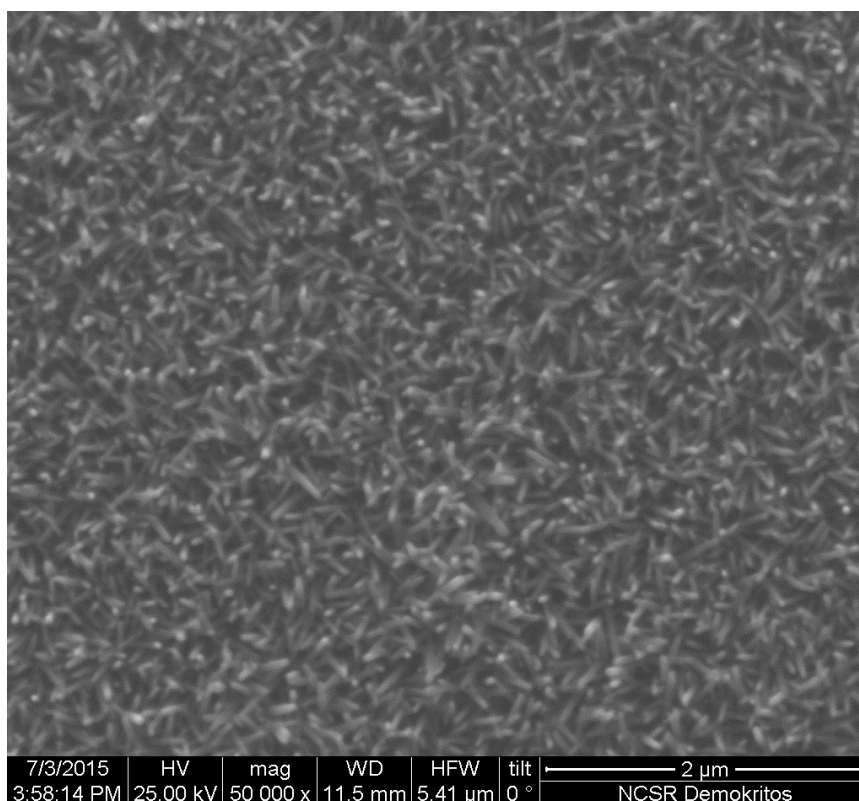
SCR46a/0.1%



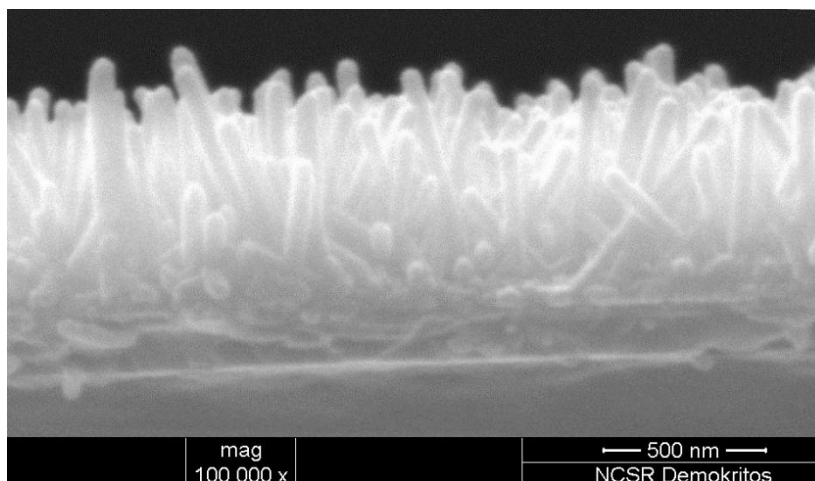
Εικόνα 3.29: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.30: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

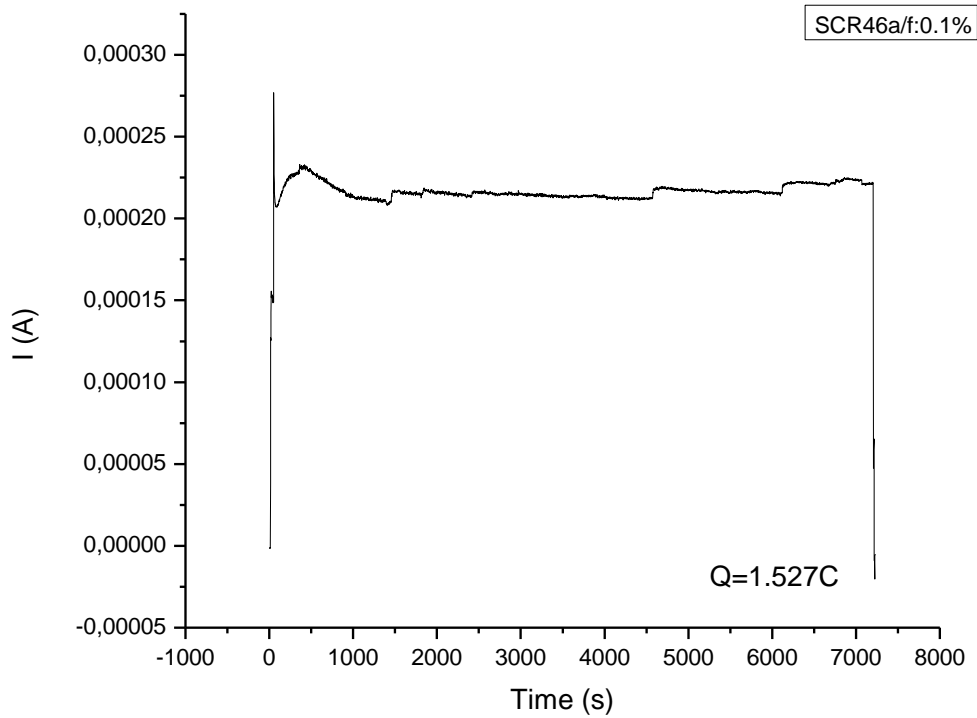


Εικόνα 3.31: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

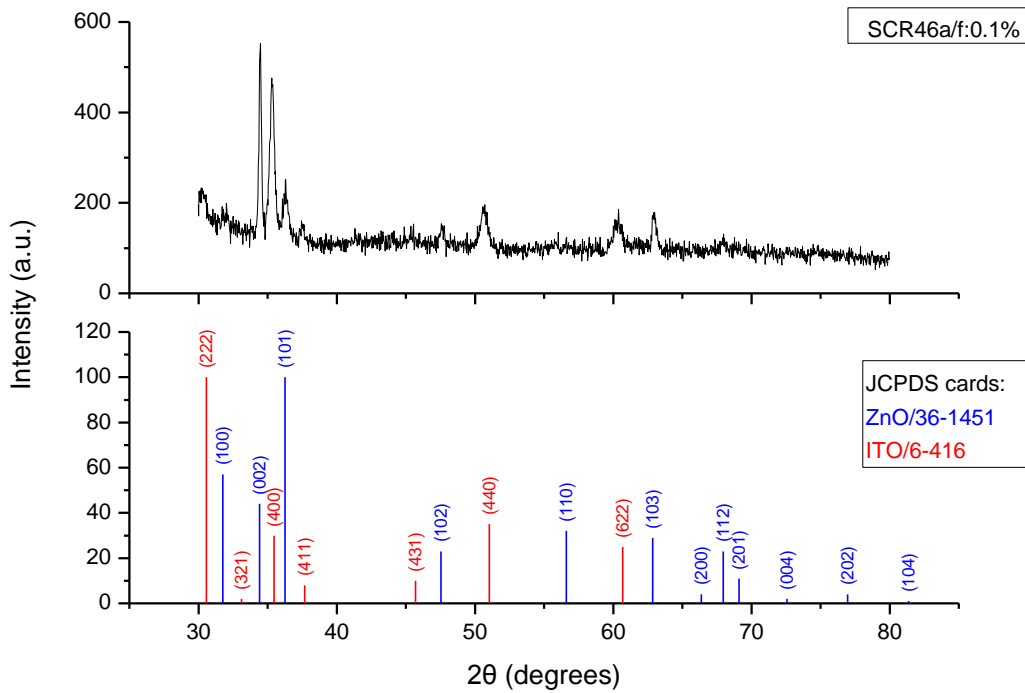


Εικόνα 3.32: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x100000.

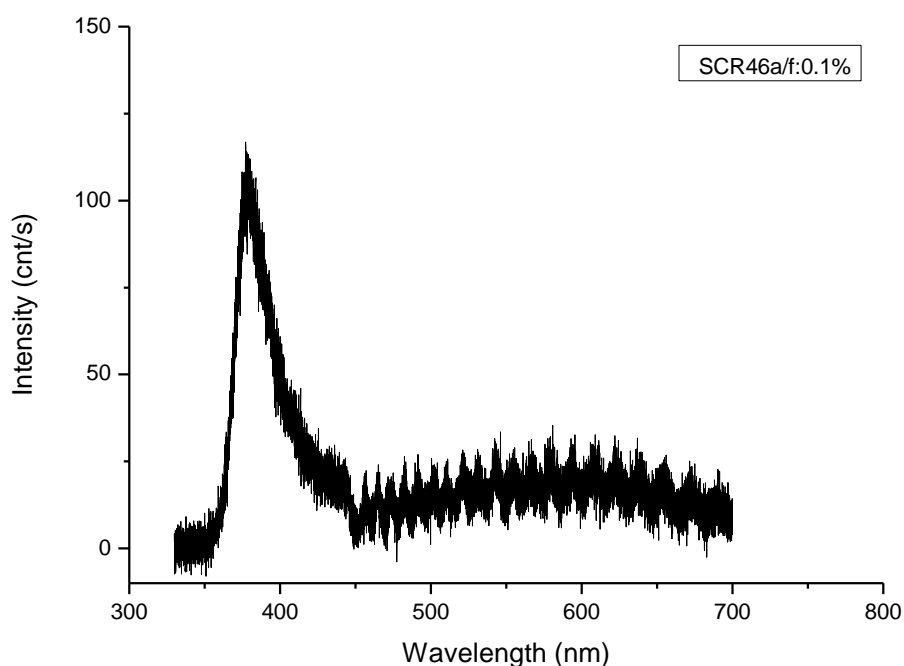
Παρόμοια συμπεριφορά μετά την αύξηση της συγκέντρωσης του φορμαμιδίου έχουμε και σε αυτό δείγμα. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε και εδώ ανάπτυξη μεγαλύτερων ως προς όλες τις διαστάσεις νανοραβδίων, ακολουθώντας την γενική τάση που έχουμε προαναφέρει. Η πυκνότητα έμεινε πρακτικά η ίδια ρ : $107 \text{ rods}/\mu\text{m}^2$ σε σχέση με το SCR45b/0.05%, αλλά είναι μεγαλύτερη από αυτή του αντίστοιχου VGRS18/0.1%, διότι τα νανοραβδία είναι μικρότερα. L_{rod} : 490nm, D_{rod} : 50nm, $L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}}$: 9.8 και η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου είναι $0.35 \text{ C}/\text{cm}^2$.



Διάγραμμα 3.25: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



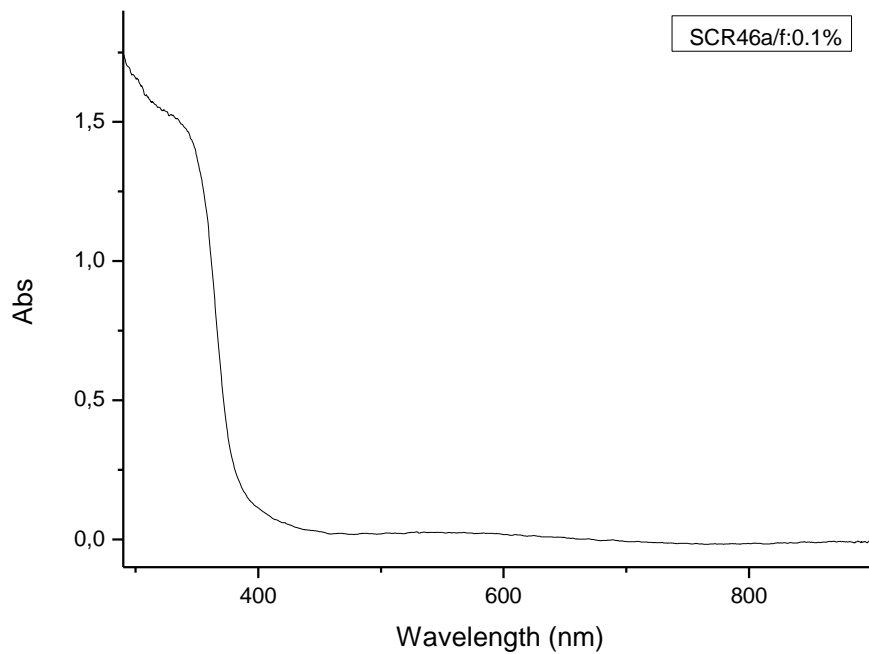
Διάγραμμα 3.26: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.27: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.1%).

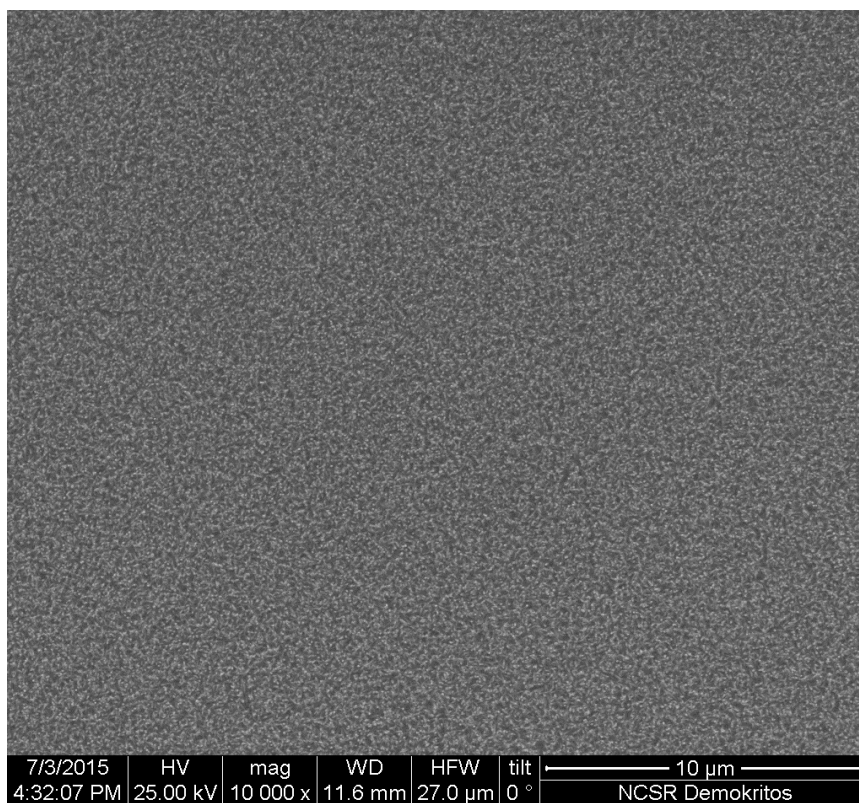
Στα SCR δείγματα, παρατηρούμε στα φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X ότι ακριβώς και στα VGRS, δηλαδή αύξηση της έντασης της (002) ZnO κορυφής καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του φορμαμιδίου.

Στο φάσμα φωτοφωταύγειας φαίνεται ότι με τη μετάβαση από 0.05% συγκέντρωση φορμαμιδίου σε 0.1% η ένταση του σήματος ελαττώνεται. Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρατηρήθηκε για την ίδια ακριβώς μετάβαση και στα VGRS δείγματα. Κατά συνέπεια, μπορούμε πλέον να επιβεβαιώσουμε ότι για την μικρότερη συγκέντρωση φορμαμιδίου, έχουμε τέτοια ανάπτυξη νανοραβδίων, με αποτέλεσμα η δέσμη laser να «βλέπει» σε μεγάλο ποσοστό το υπόστρωμα του ITO, το οποίο συμβάλλει με τη σειρά του στο σήμα. Παρ' όλα αυτά, βελτίωση ως προς τις ατέλειες έχουμε και εδώ σε σχέση με το αντίστοιχο VGRS18/0.1% δείγμα και το μέγιστο της έντασης εντοπίστηκε και εδώ στα 380nm. Επίσης, το οπτικό χάσμα εκτιμήθηκε στα $3.31 \pm 0.05 \text{ eV}$ με βάση το διάγραμμα 3.28 που ακολουθεί.

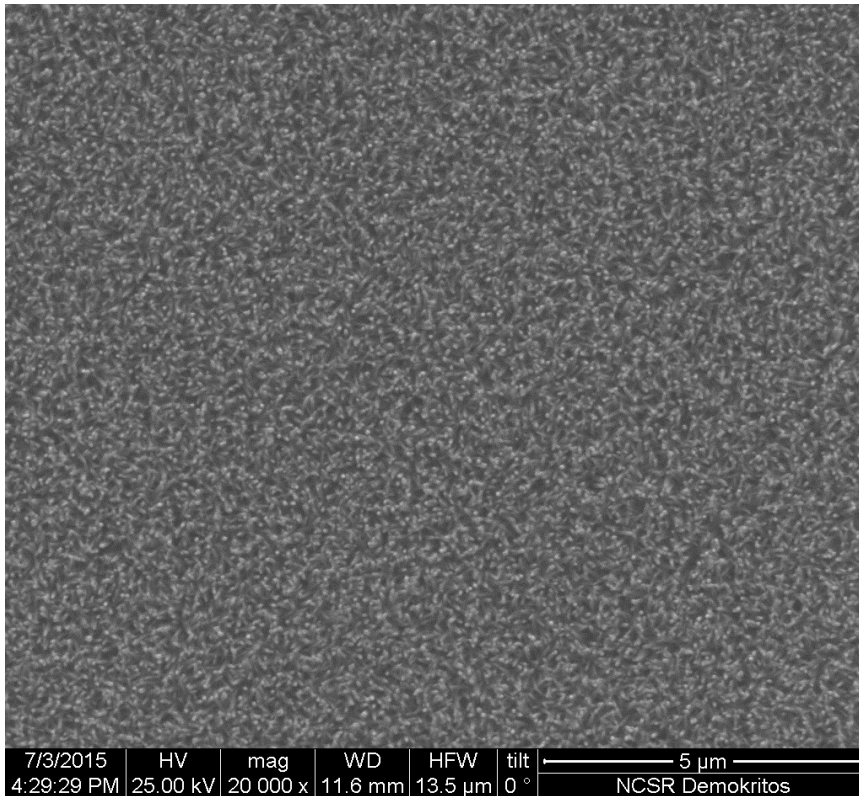


Διάγραμμα 3.28: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.1%).

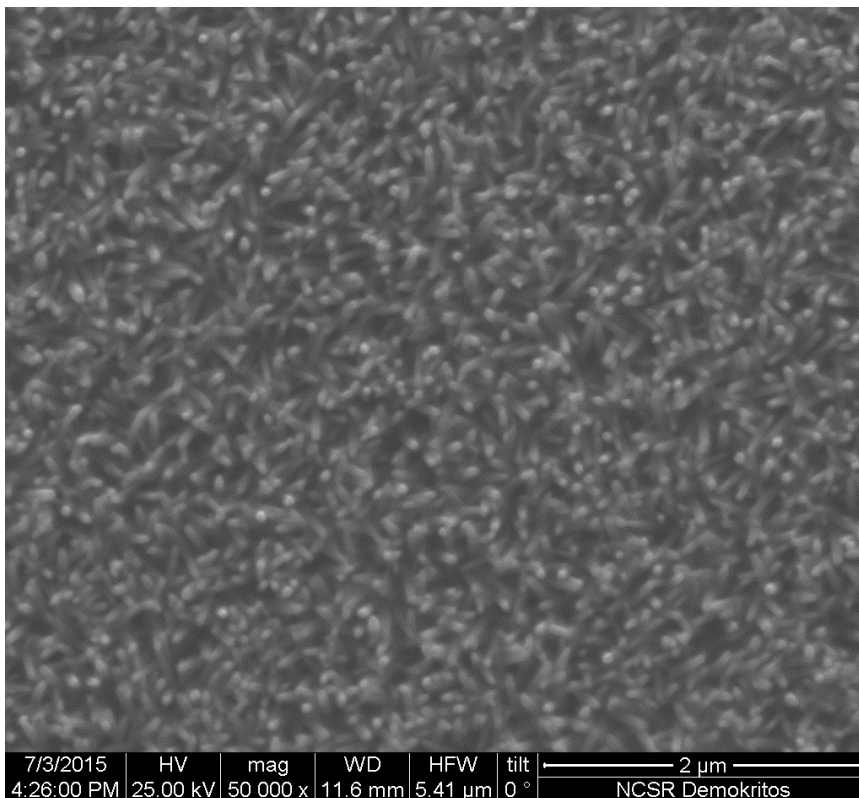
SCR44a/0.5%



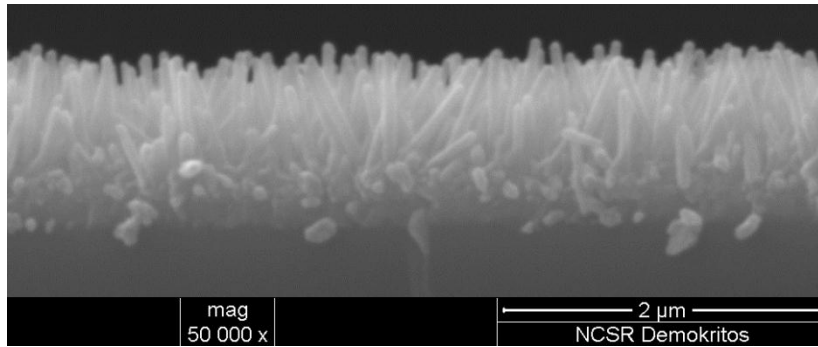
Εικόνα 3.33: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.34: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

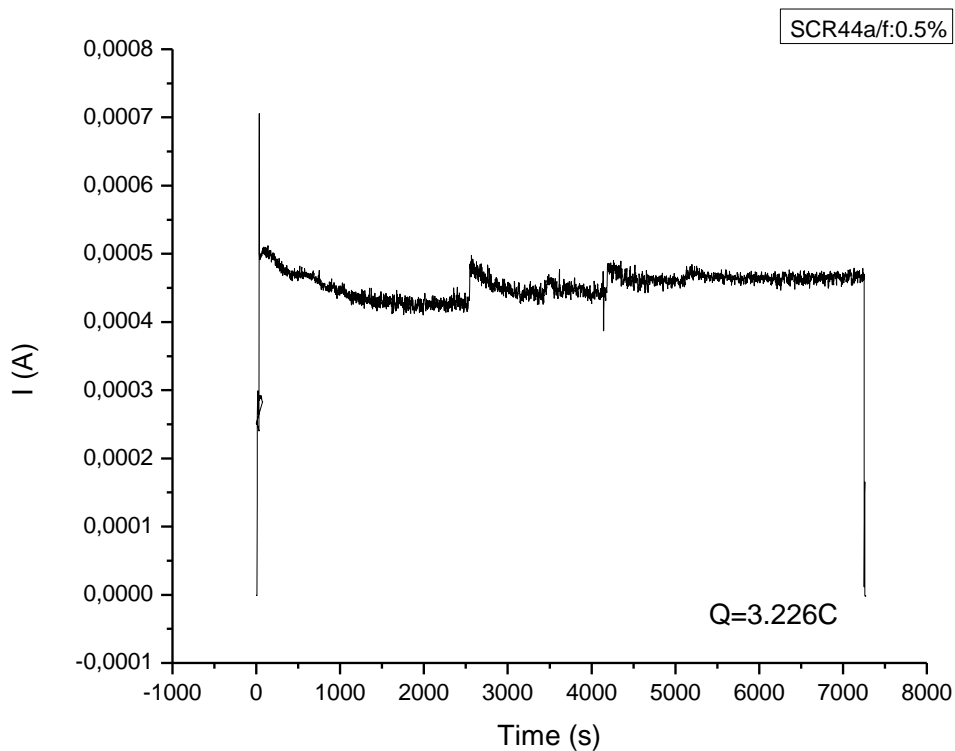


Εικόνα 3.35: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

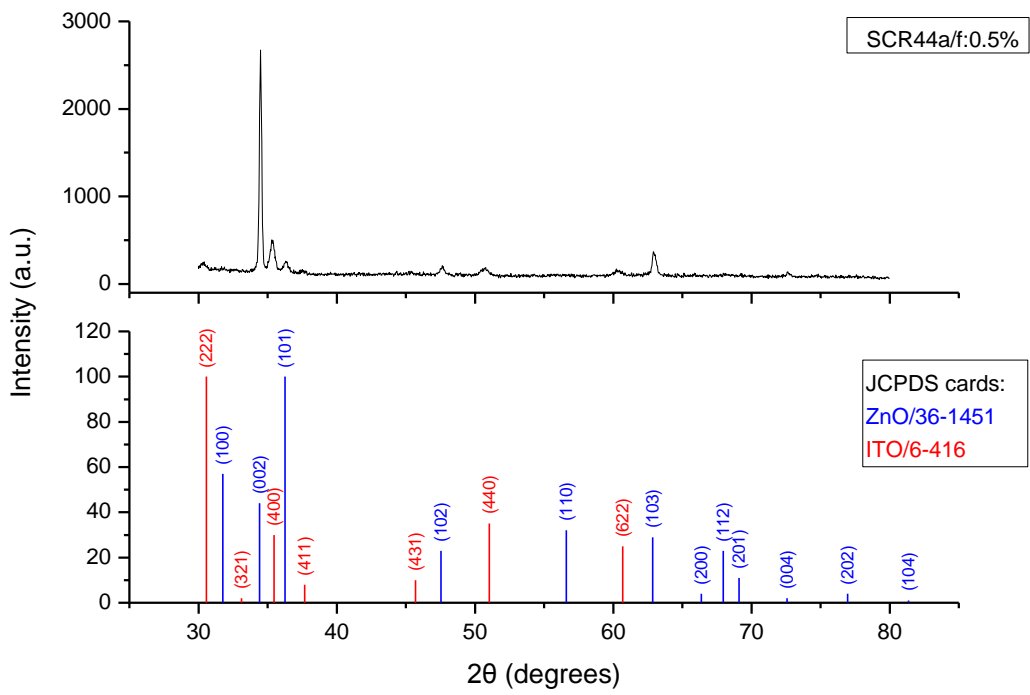


Εικόνα 3.36: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x50000.

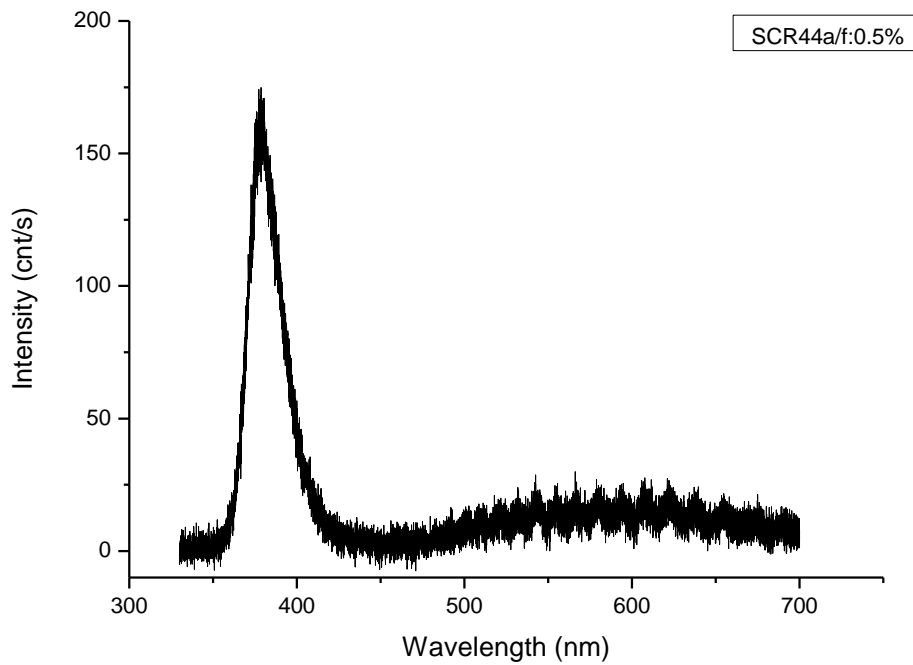
Η γενική εικόνα του δείγματος ως προς τις διαστάσεις των νανοραβδίων και την πυκνότητά τους σε σχέση με τα δύο προηγούμενα (SCR45b/0.05% και SCR46a/0.1%) συνάδει με ότι έχουμε αναφέρει και για το αντίστοιχο VGRS14/0.5% δείγμα. Αποτέλεσμα της ανάπτυξης ήταν ψηλότερα νανοραβδία και με μεγαλύτερη διάμετρο, κάτι που ελάττωσε και στην προκειμένη περίπτωση την πυκνότητά τους ρ : 93 rods/ μm^2 . Έχουμε L_{rod} : 690nm, D_{rod} : 65nm, $L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}}$: 10.6 και η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου είναι 0.74 C/cm².



Διάγραμμα 3.29: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.

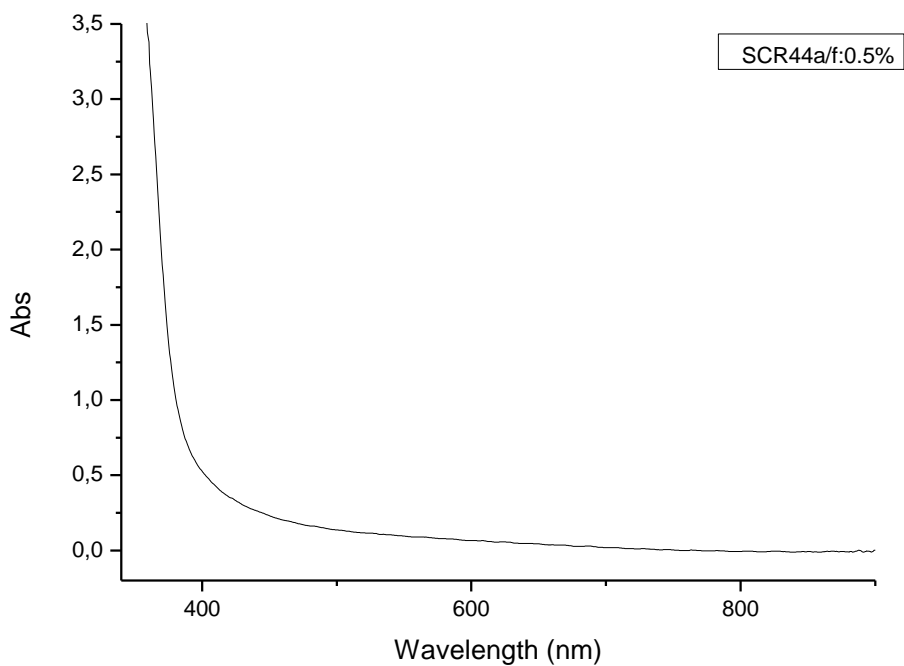


Διάγραμμα 3.30: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.



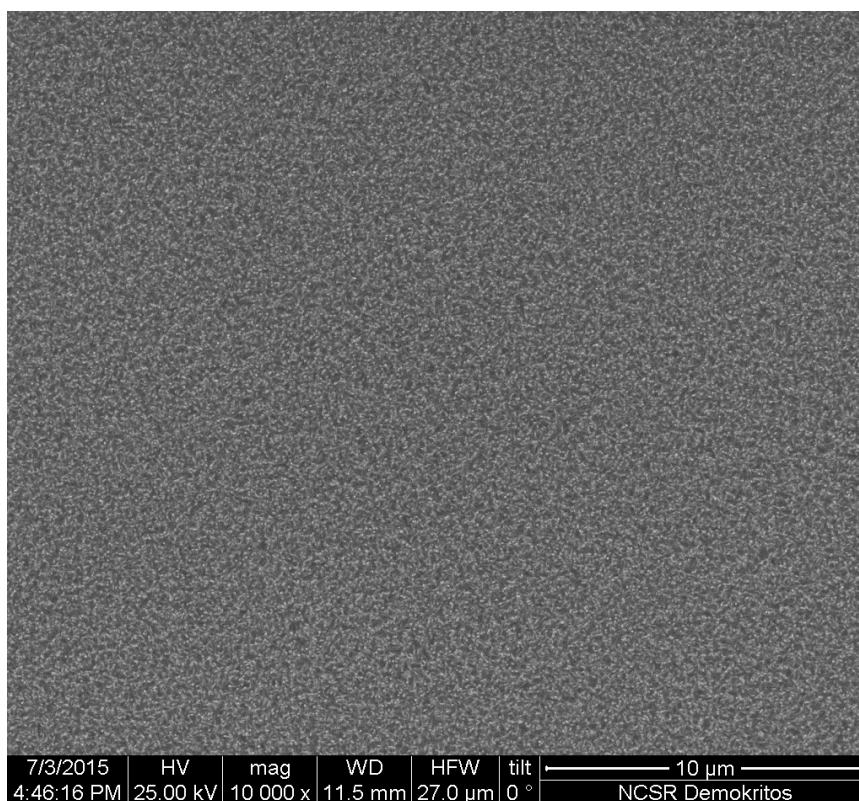
Διάγραμμα 3.31: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.5%).

Ενισχυμένη κατά πολύ προκύπτει η (002) ZnO κορυφή στο φάσμα περιθλασιμετρίας, ενώ εδώ σημειώνουμε ότι στο VGRS14/0.5% η αντίστοιχη ένταση ήταν σχεδόν η μισή. Όμοια συμπεριφορά συναντούμε και στο φάσμα φωτοφωταύγειας, όπου έχει αυξηθεί η ένταση του σήματος με την αύξηση της συγκέντρωσης του φορμαμίδιου. Επίσης, η μέγιστη κορυφή παρατηρείται στα 380nm (διάγραμμα 3.31) και το οπτικό χάσμα του SCR44a/0.5% υπολογίστηκε με βάση το παρακάτω φάσμα απορρόφησης $3.31\pm 0.05\text{eV}$.

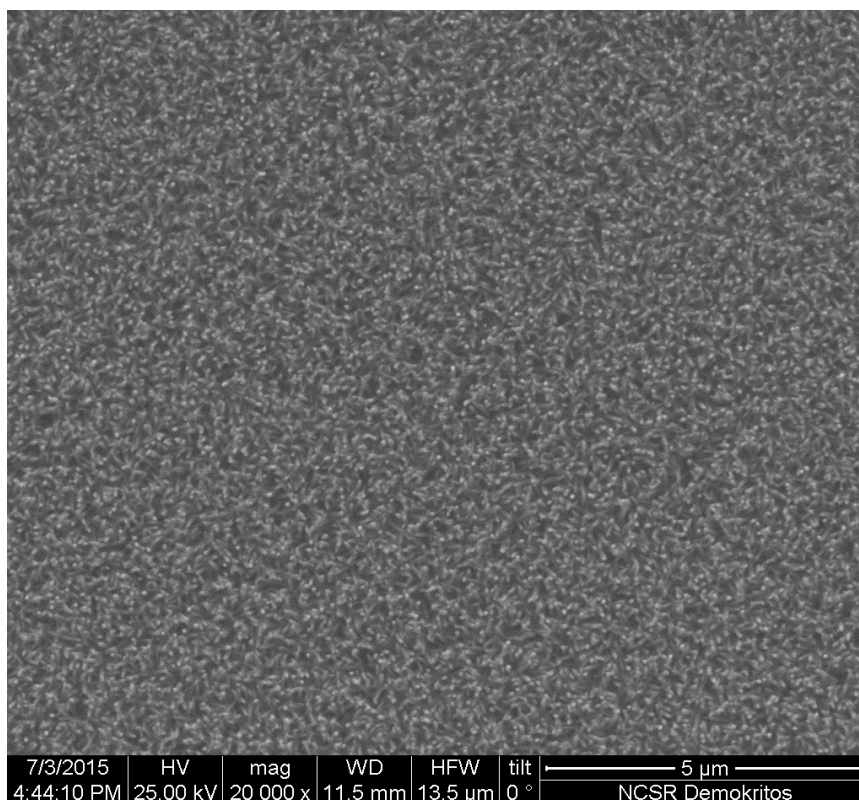


Διάγραμμα 3.32: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.5%).

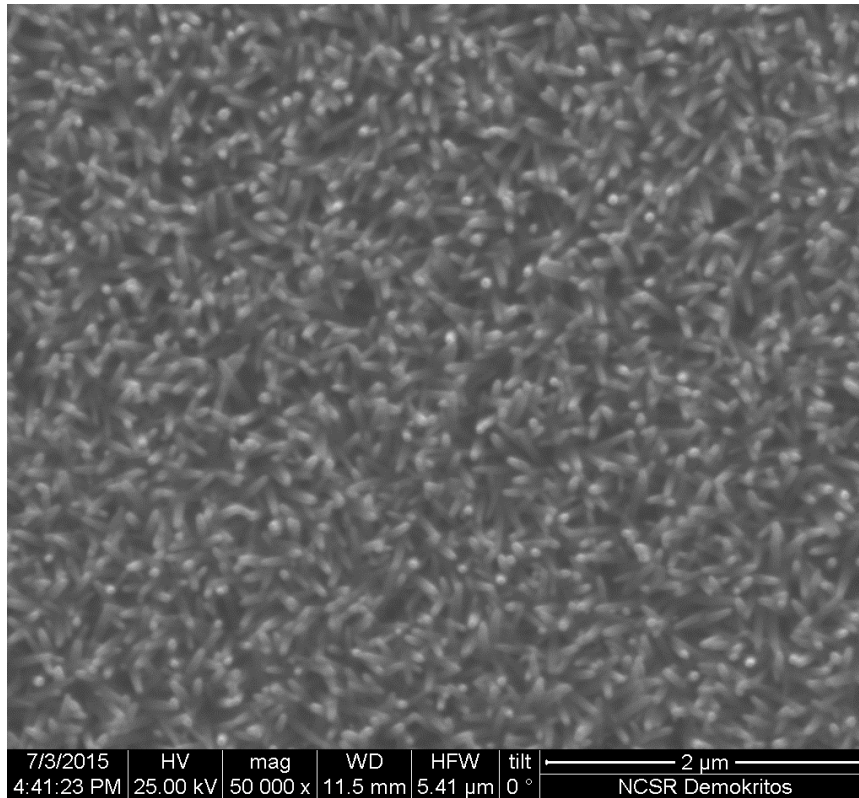
SCR44b/1%



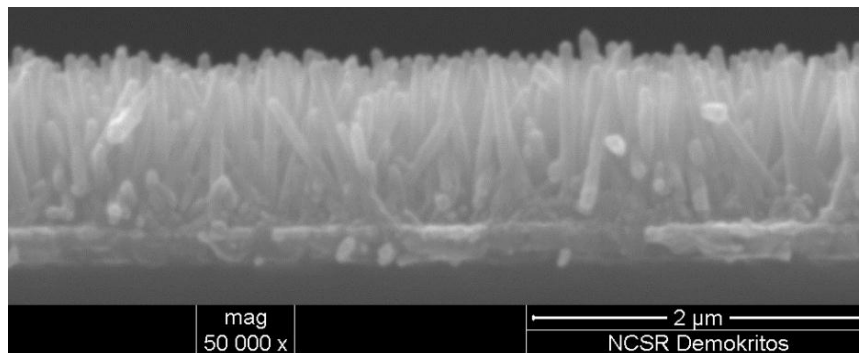
Εικόνα 3.37: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.38: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

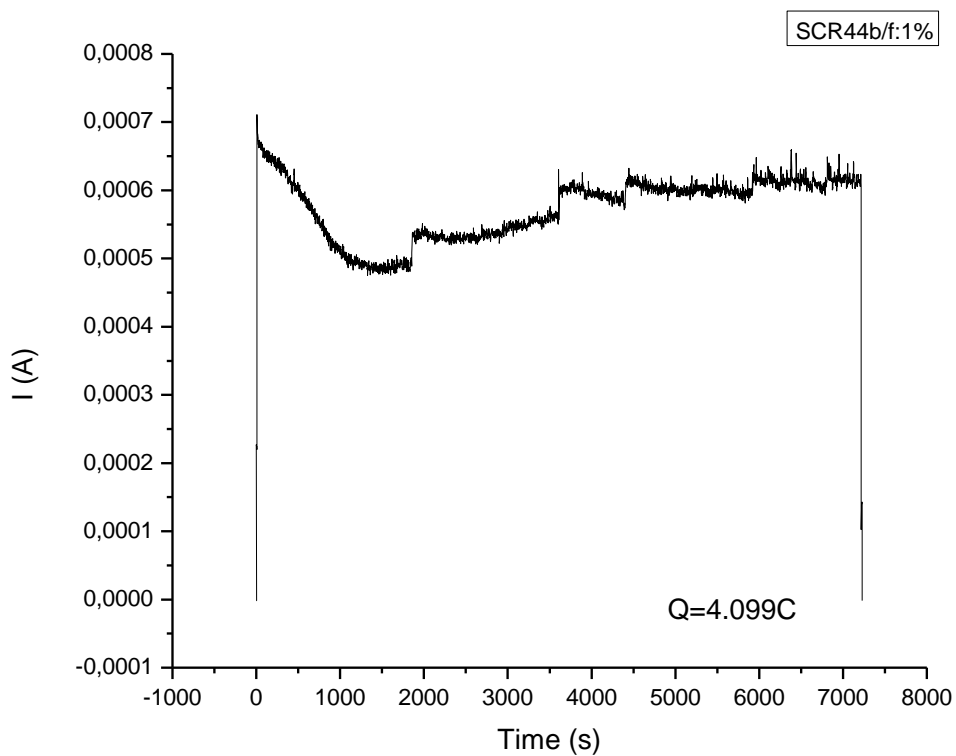


Εικόνα 3.39: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

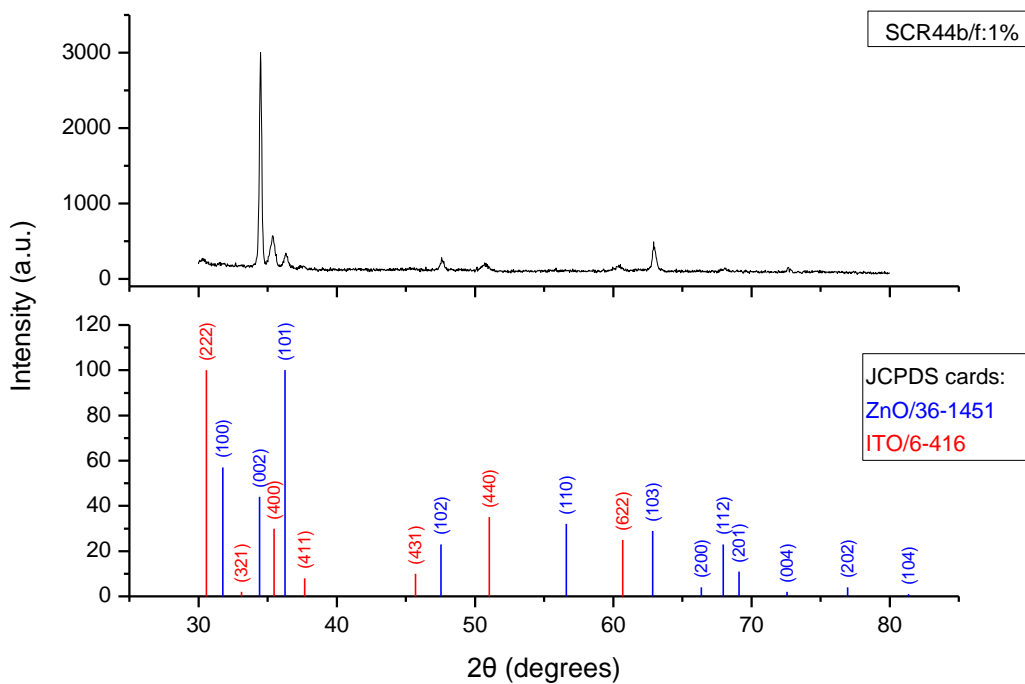


Εικόνα 3.40: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x50000.

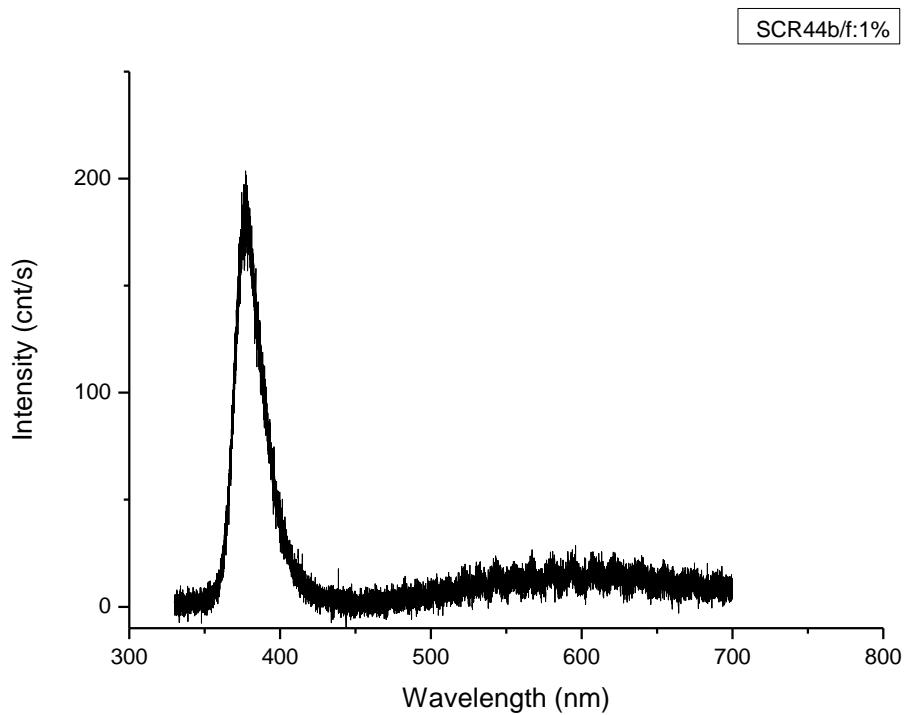
Για το τελευταίο δείγμα της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων συμπεραίνουμε από τις εικόνες SEM: ρ : 88 rods/ μm^2 (πολύ μικρή ελάττωση σε σχέση με το προηγούμενο SCR44a/0.5%), L_{rod} : 810nm, D_{rod} : 75nm και $L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}}$: 10.6. Η επιφανειακή πυκνότητα του φορτίου είναι: 0.94C/ cm^2 , όπως προκύπτει από το διάγραμμα 3.33.



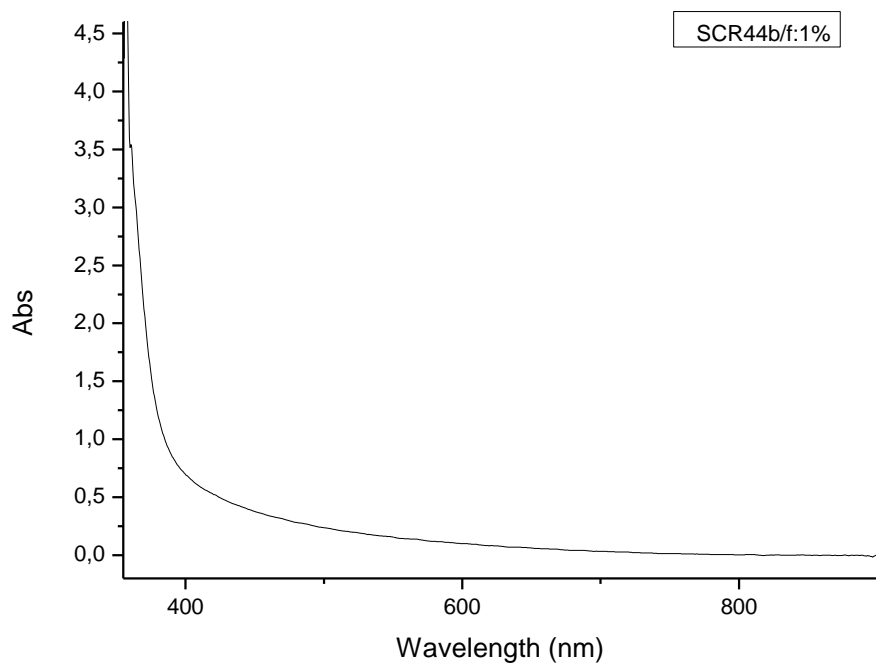
Διάγραμμα 3.33: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.34: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.35: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 1%).



Διάγραμμα 3.36: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 1%).

Σημειώνουμε εδώ ότι στο φάσμα φωτοφωταύγειας παρουσιάστηκε μία μικρή απόκλιση του χαρακτηριστικού λ μεγίστου σήματος (376nm) και το οπτικό χάσμα υπολογίστηκε $3.35 \pm 0.05 \text{ eV}$.

SCR Growth, Nanoparticles spin-coated seeded ITO glasses							
f%	L_{rod} (nm)	D_{rod} (nm)	L_{rod}/D_{rod}	Charge (C)	ρ (rods/ μm^2)	Optical bandgap (eV)	PL peak (nm)
0.05%	300	40	7.5	1.246	106	3.31	380 (3.26 eV)
0.1%	490	50	9.8	1.527	107	3.31	380 (3.26 eV)
0.5%	690	65	10.6	3.226	93	3.33	380 (3.26 eV)
1%	810	75	10.8	4.099	88	3.35	376 (3.30 eV)

Πίνακας 3.4: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

3.5.3. SCR δείγματα με O₂ (NPs spin coated seed layers)

Σε αυτή την ενότητα παραθέτουμε τα αποτελέσματα ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO με επιπρόσθετη ροή οξυγόνου (O₂ flow: 1000cc/min) πάνω σε τέσσερα υμένα πυρήνωσης, τα οποία προέκυψαν μετά από περιστροφική επίστρωση διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO.

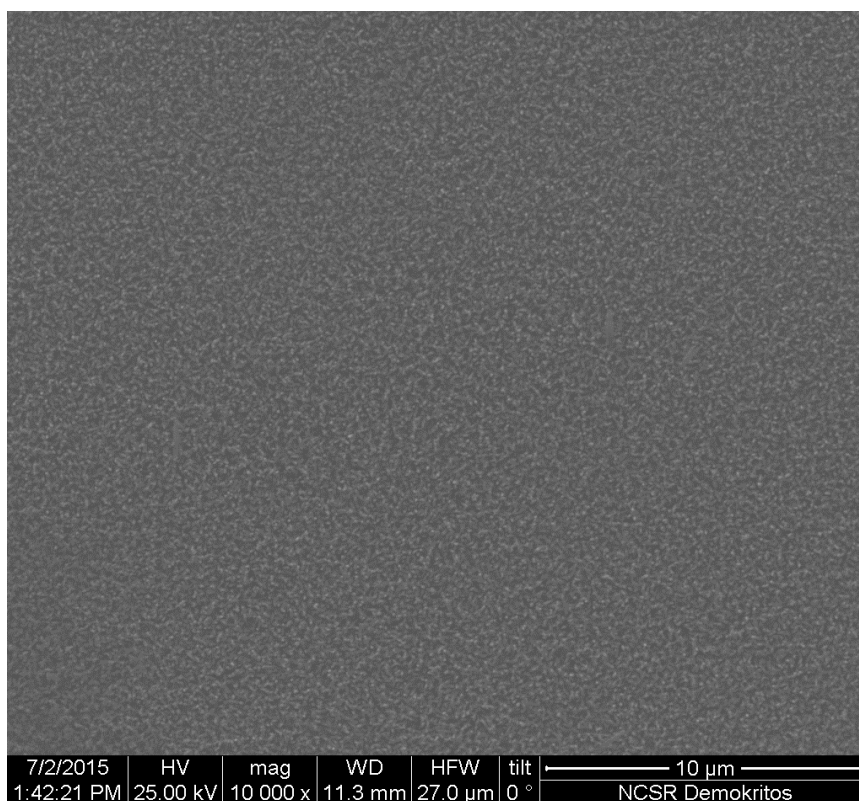
Σε όλα τα δείγματα παρατηρήσαμε ότι με το οξυγόνο αυξάνεται ραγδαία ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοραβδίων ως προς το ύψος αλλά και ως προς τη διάμετρό τους. Αυτός είναι και ο λόγος που το φορτίο που χρειάστηκε για κάθε ηλεκτροεναπόθεση είναι αρκετά μεγαλύτερο από όλα τα προηγούμενα δείγματα. Όσον αφορά την πυκνότητά τους, λόγω διαστάσεων δεν είναι τόσο πυκνά όσο τα SCR δείγματα, ενώ ξεπερνούν σε πυκνότητα τα VGRS, με εξαίρεση το ζεύγος VGRS20/1% - SCR40a/1%. Τα νανοραβδία του SCR40a/1% είναι τόσο μεγάλα, ειδικά σε διάμετρο, που όπως είναι λογικό καταλαμβάνουν μεγάλη επιφάνεια. Επίσης τα φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X έχουν πολύ ενισχυμένο σήμα της (002) ZnO κορυφής, το οποίο αυξάνεται για κάθε δείγμα με μεγαλύτερη συγκέντρωση φορμαμιδίου.

Αυτό όμως που αξίζει να σημειώσουμε για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων είναι η φωτοφωταύγεια των δειγμάτων. Όπως θα παρατηρήσουμε παρακάτω, τα φάσματα φωτοφωταύγειας εμφανίζουν πιο στενές κορυφές στην περιχή του υπεριώδους, με μέγιστη ένταση σήματος στα 380nm. Ενώ όμως θα περιμέναμε όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του φορμαμιδίου, άρα και το μέγεθος των νανοραβδίων, να αυξάνεται αντίστοιχα και η ένταση, παρατηρούμε σταδιακή μείωση ειδικά για τα δύο τελευταία δείγματα. Συνεπώς, η «ώθηση» της ανάπτυξης μεγαλύτερων νανοραβδίων ZnO με το οξυγόνο, σε ένα υλικό που εκ των υστέρων δεν είναι τέλειος κρύσταλλος, εισάγει περαιτέρω ατέλειες. Επιπρόσθετα, για το ίδιο υμένιο πυρήνωσης στα SCR δείγματα χωρίς οξυγόνο, δεν παρατηρήθηκε τόσο ευρύ φάσμα και τέτοιας έντασης στην περιοχή του ορατού, όπως θα δούμε παρακάτω, όπου προφανώς έχουμε συμβολή ατελειών οξυγόνου. Μικρές αποκλίσεις θα συναντήσουμε και στην εκτίμηση του οπτικού χάσματος μέσω των φασμάτων απορρόφησης.

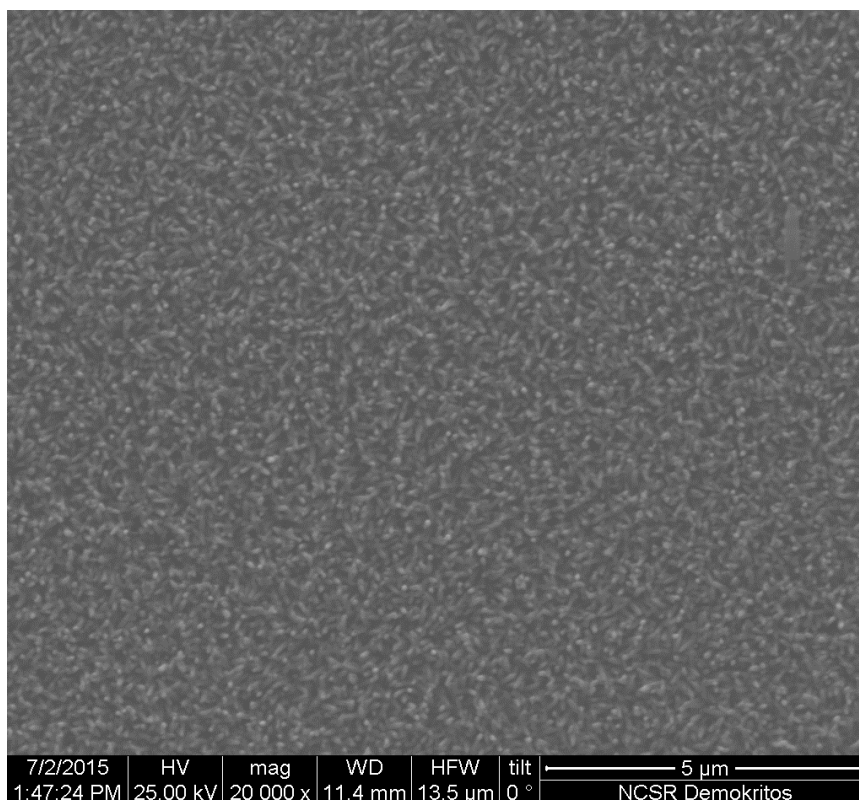
Δείγμα	SCR42a	SCR40b	SCR41a	SCR40a
F (%)	0.05	0.1	0.5	1

Πίνακας 3.5: Δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις φορμαμιδίου κατά την ηλεκτροεναπόθεση.

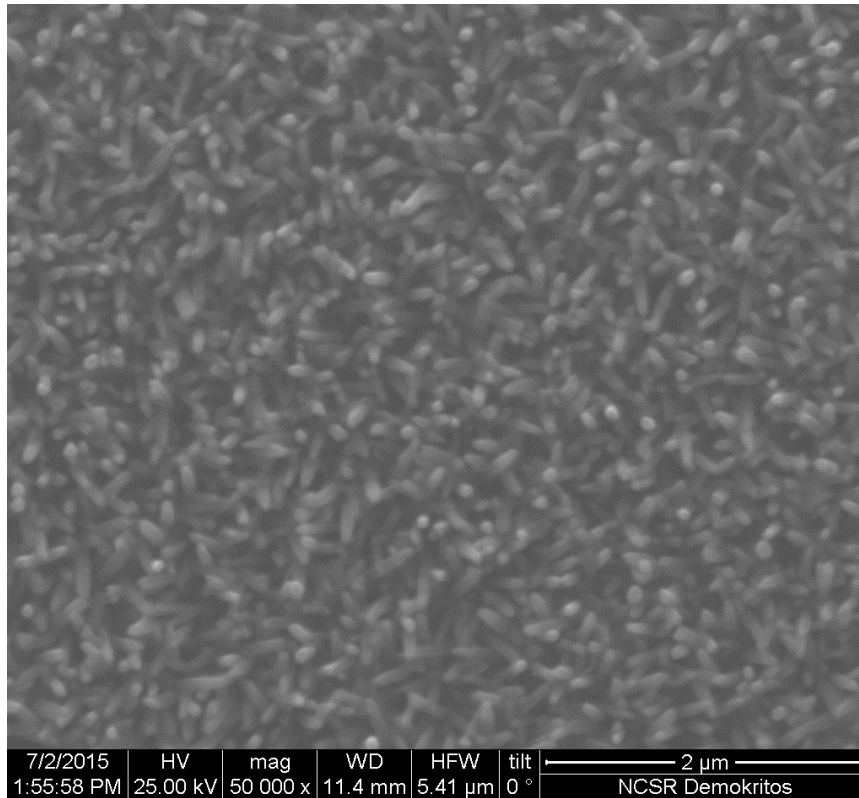
SCR42α/0.05%



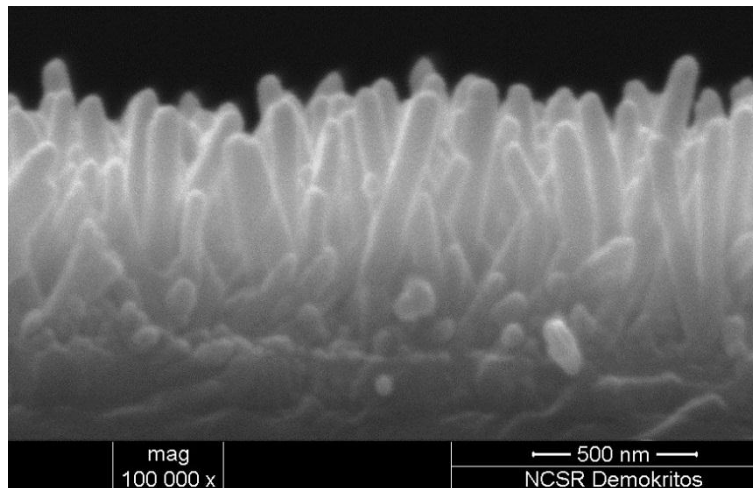
Εικόνα 3.41: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.42: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

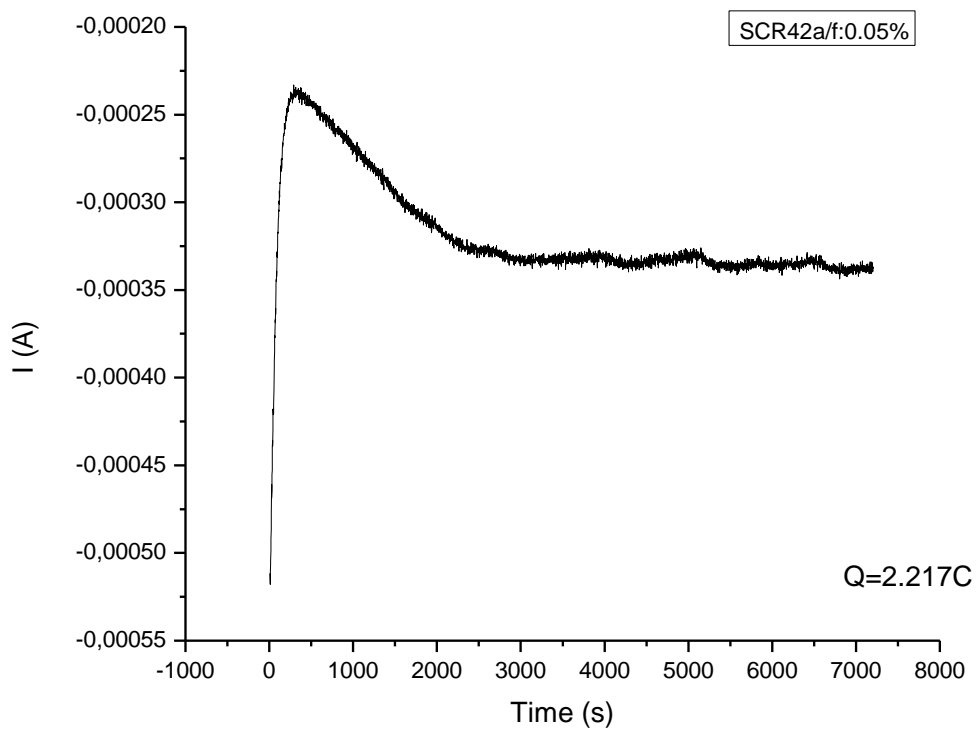


Εικόνα 3.43: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

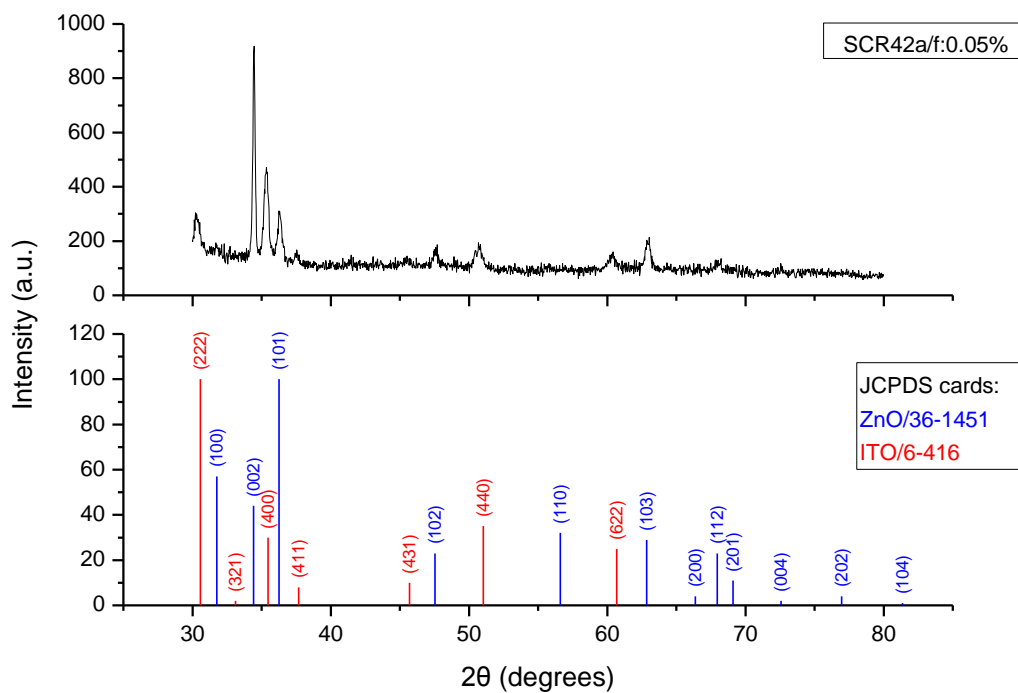


Εικόνα 3.44: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x100000.

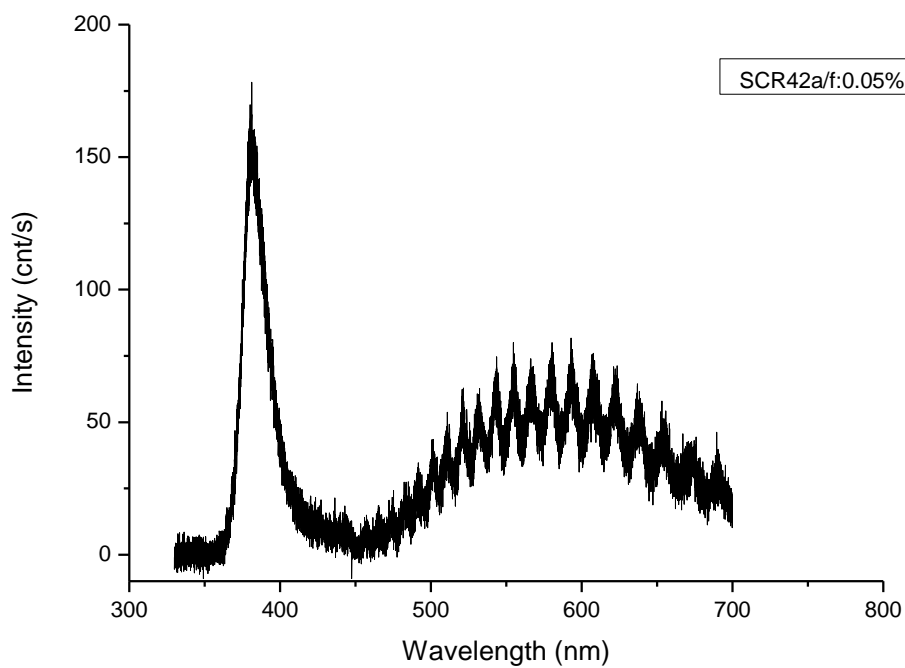
L_{rod} : 590nm, D_{rod} : 80nm, L_{rod}/D_{rod} : 7.4, ρ : 63 rods/ μm^2 . Η επιφανειακή πυκνότητα του φορτίου είναι 0.51C/cm² και το οπτικό χάσμα E_g : 3.27±0.05 eV.



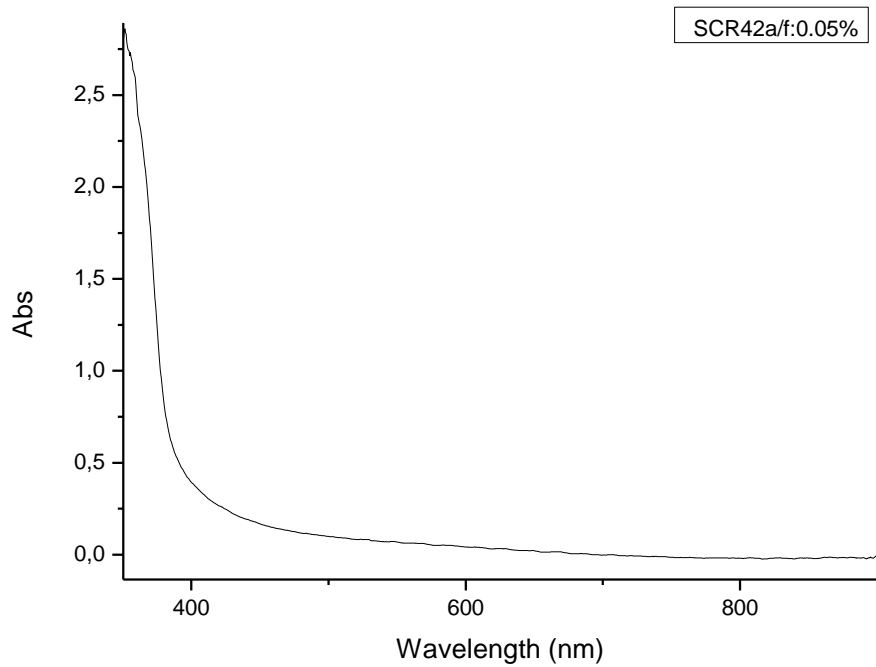
Διάγραμμα 3.37: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.38: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.

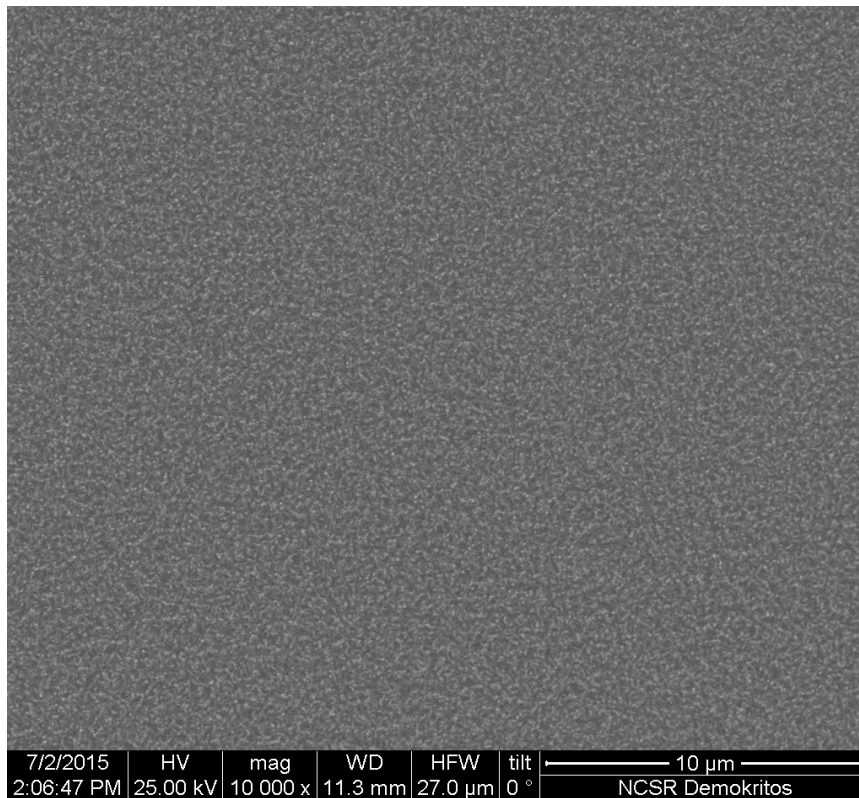


Διάγραμμα 3.39: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.05%).

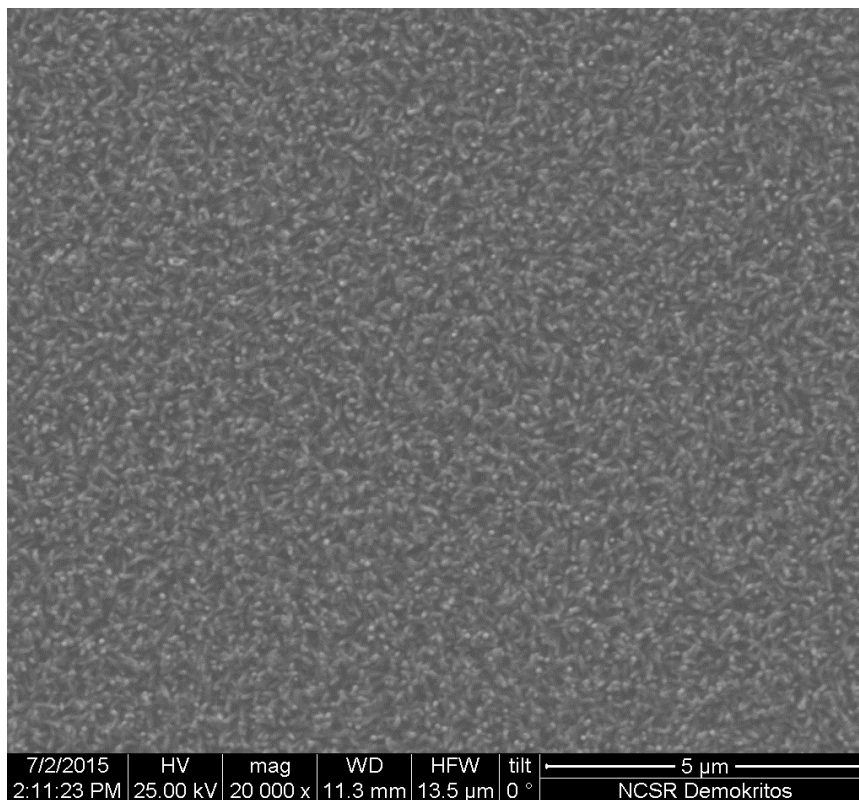


Διάγραμμα 3.40: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.05%).

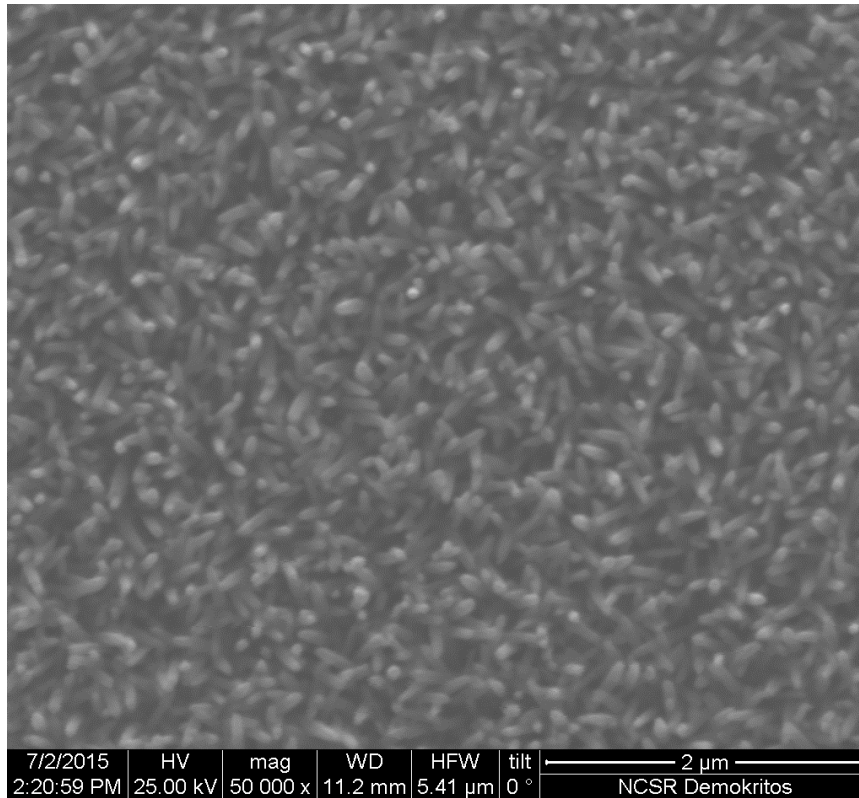
SCR40b/0.1%



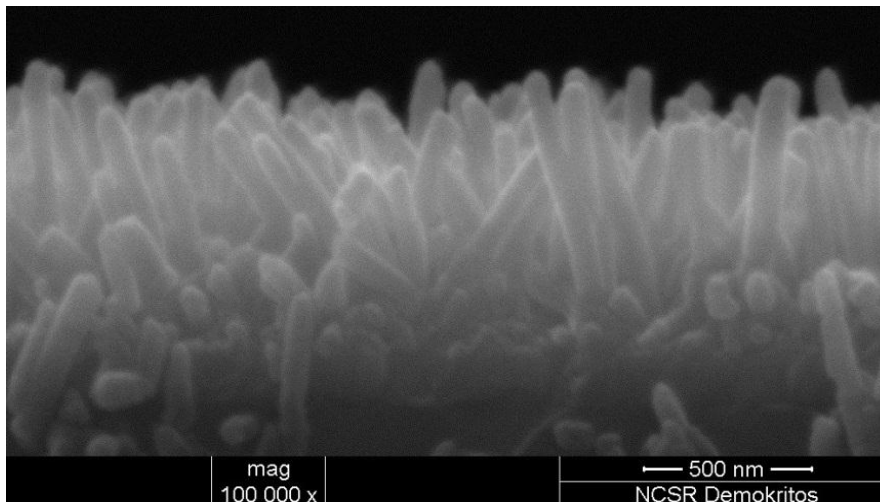
Εικόνα 3.45: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.46: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

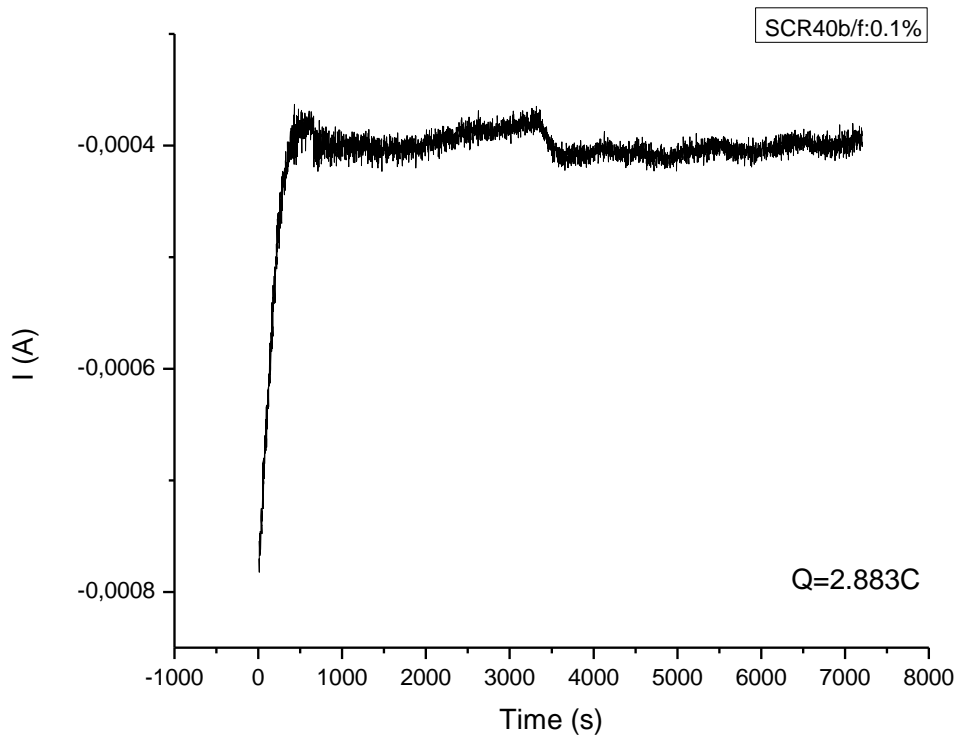


Εικόνα 3.47: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

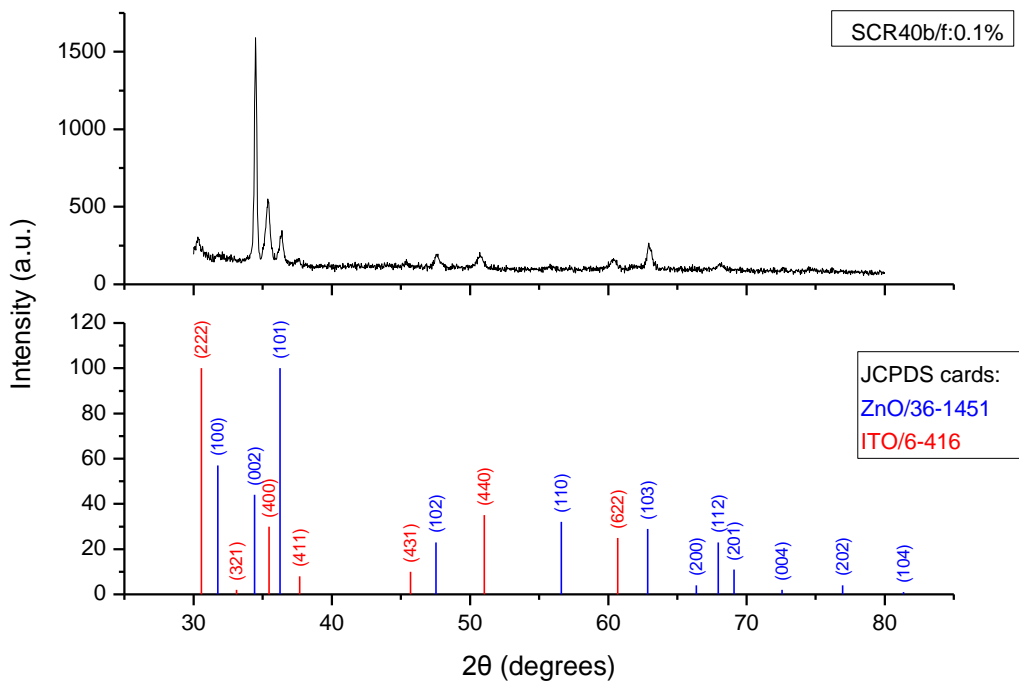


Εικόνα 3.48: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x100000.

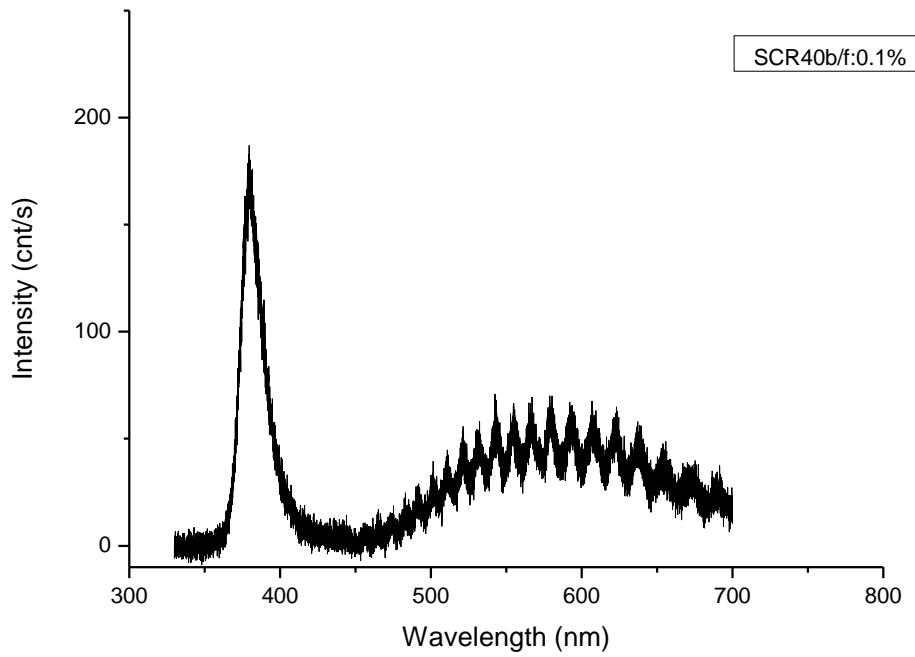
L_{rod} : 630nm, D_{rod} : 85nm, L_{rod}/D_{rod} : 7.4, ρ : 67 rods/ μm^2 . Η επιφανειακή πυκνότητα του φορτίου είναι 0.66C/ cm^2 και το οπτικό χάσμα E_g : 3.26 \pm 0.05 eV.



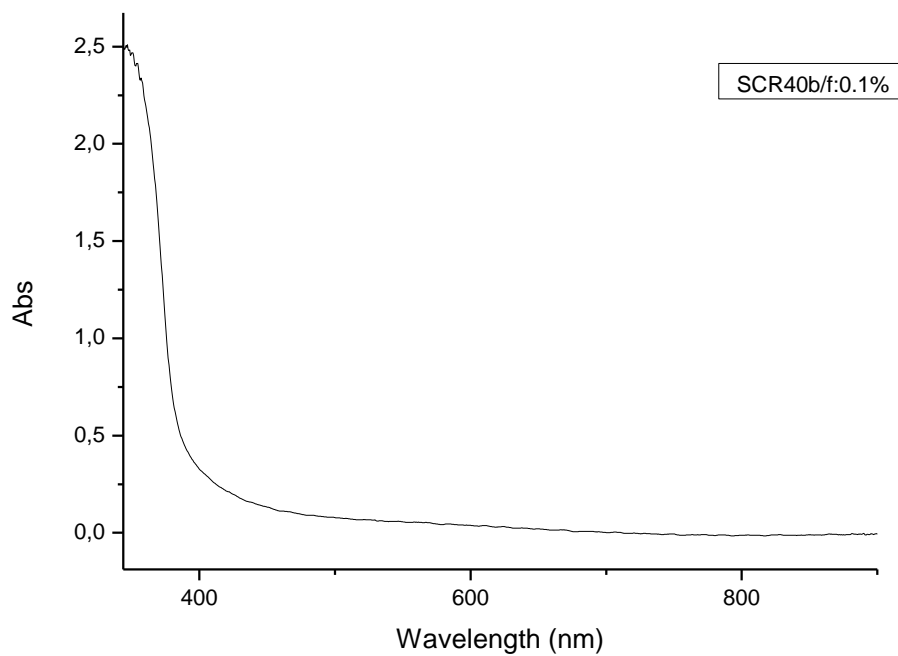
Διάγραμμα 3.41: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.42: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.

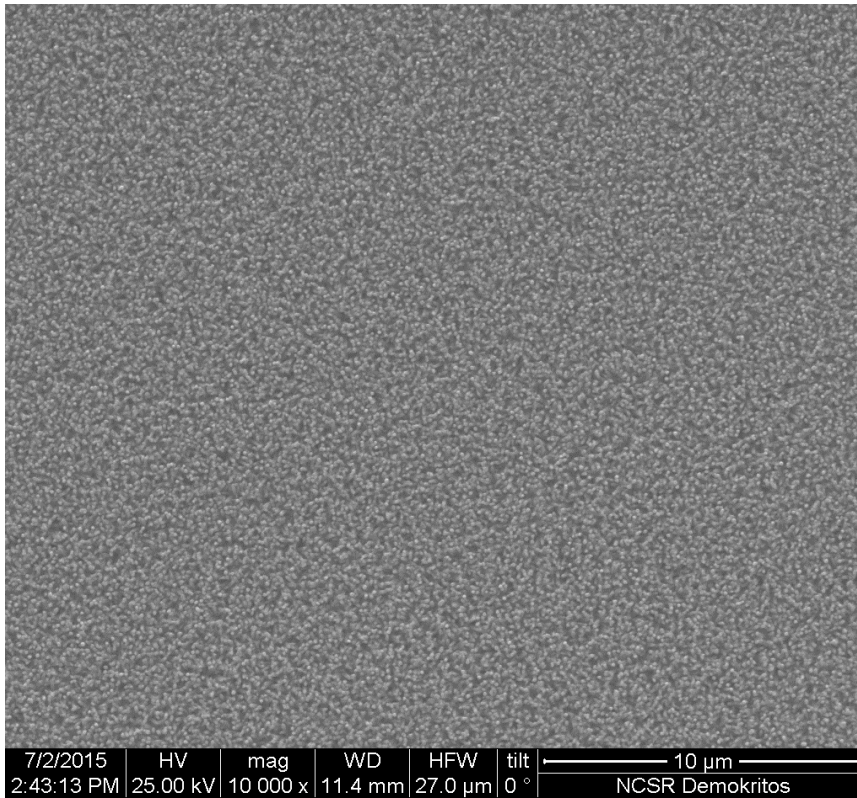


Διάγραμμα 3.43: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.1%).

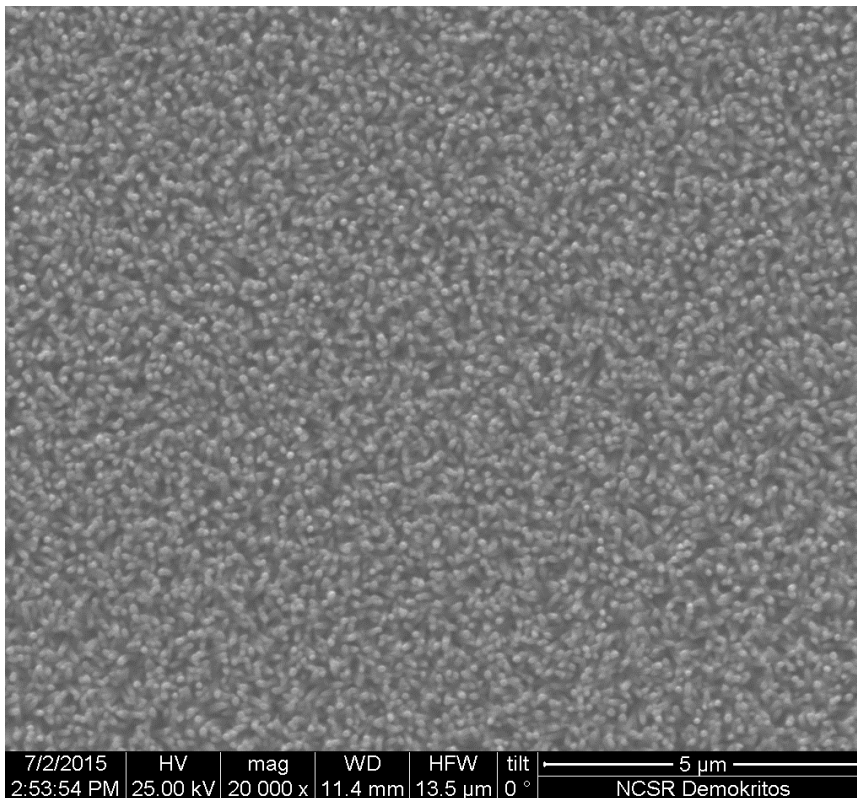


Διάγραμμα 3.44: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.1%).

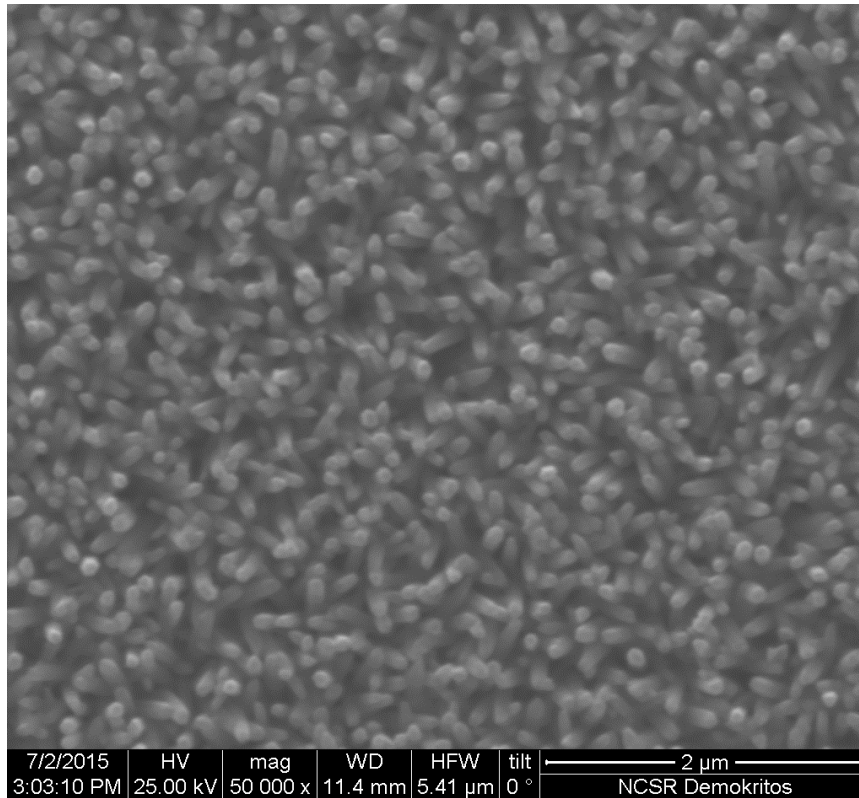
SCR41a/0.5%



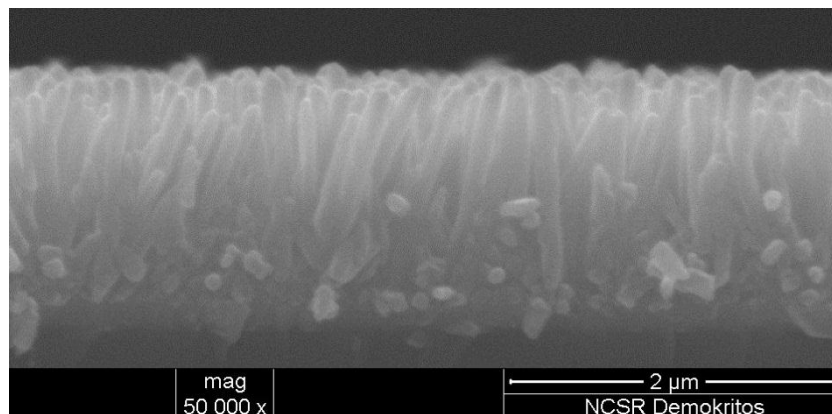
Εικόνα 3.49: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.50: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

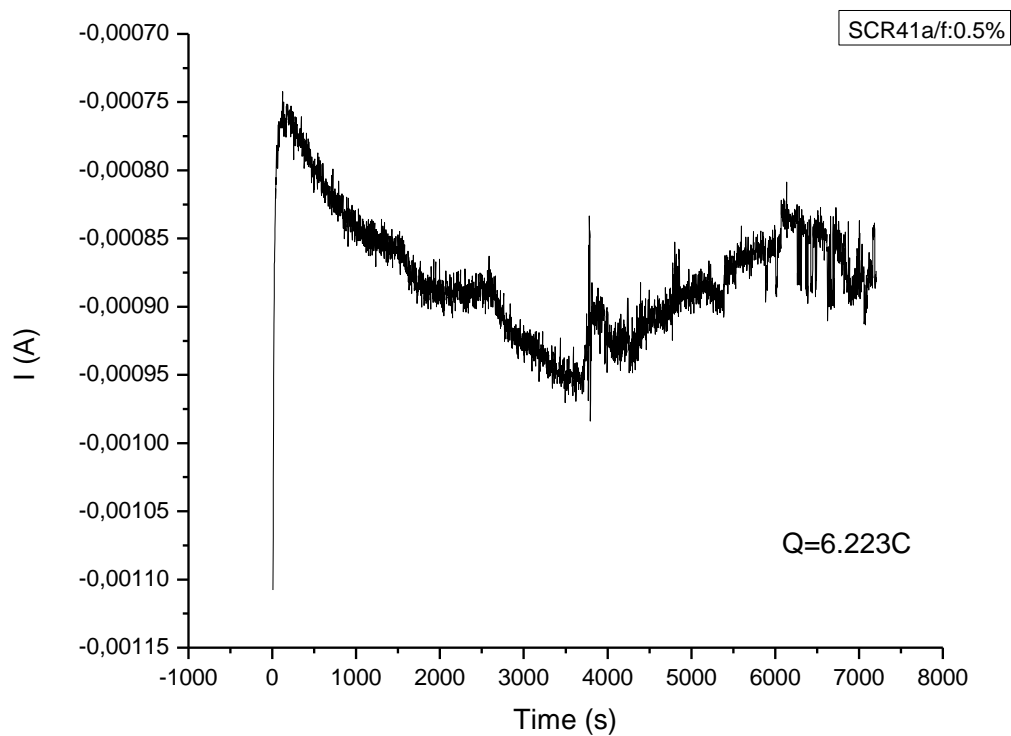


Εικόνα 3.51: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

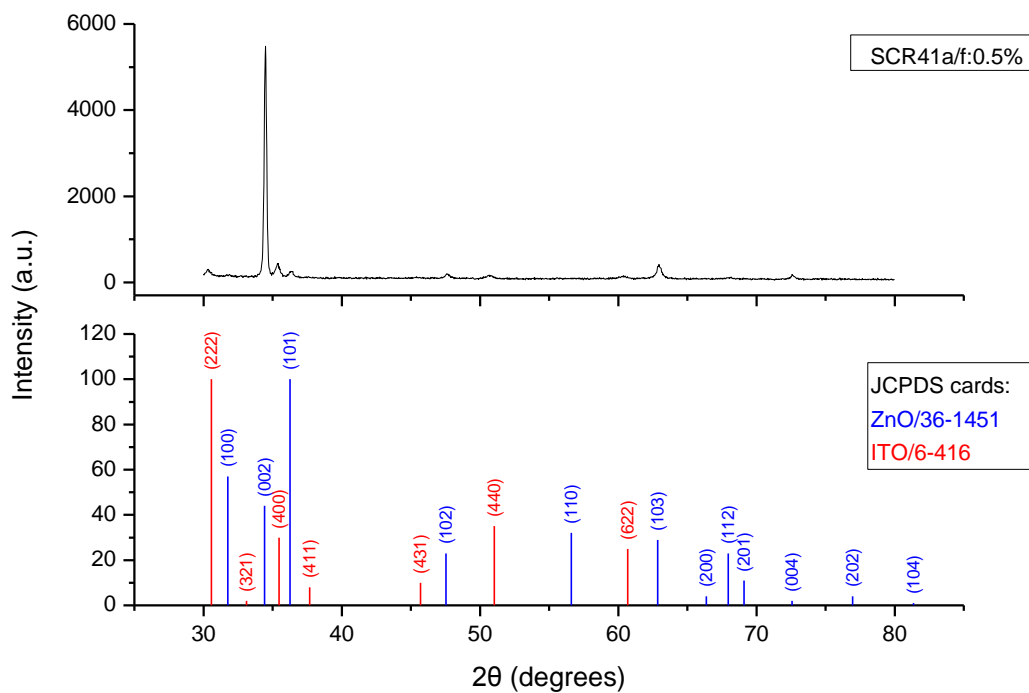


Εικόνα 3.52: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x50000.

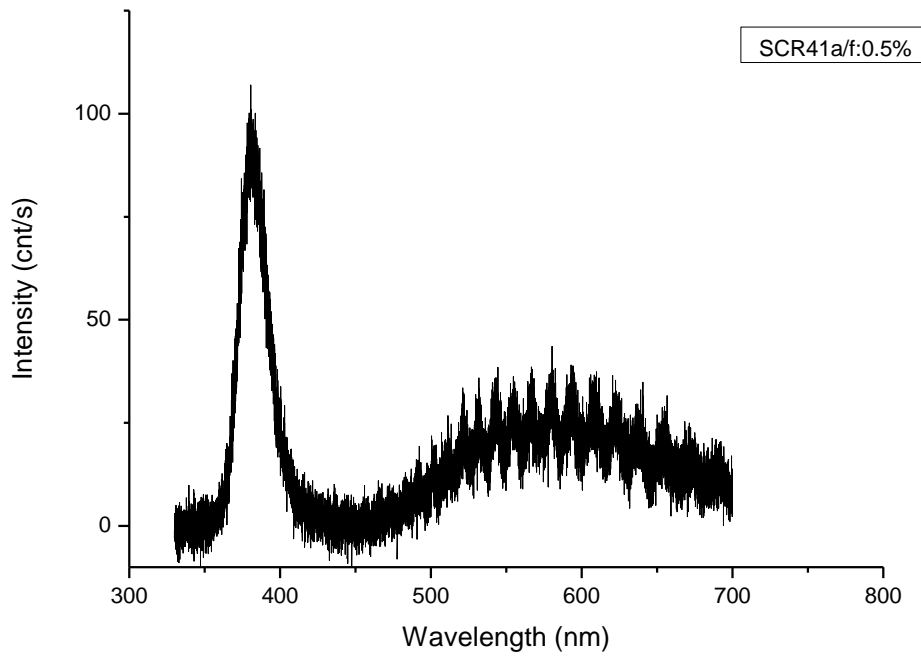
L_{rod} : 1040nm, D_{rod} : 100nm, L_{rod}/D_{rod} : 10.4, ρ : 51 rods/ μm^2 . Η επιφανειακή πυκνότητα του φορτίου είναι 1.42C/ cm^2 και το οπτικό χάσμα E_g : 3.30 \pm 0.05 eV.



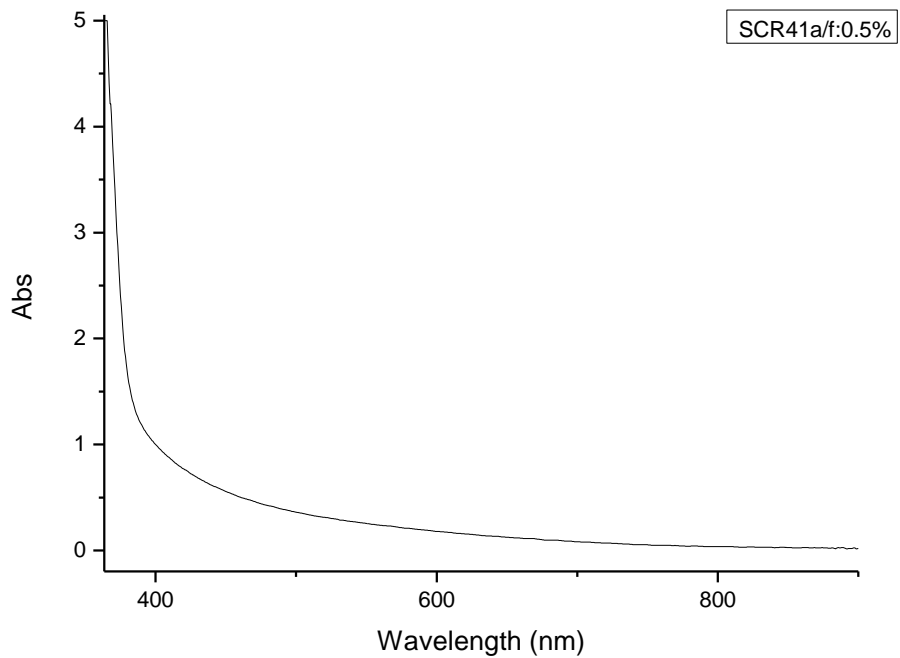
Διάγραμμα 3.45: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.46: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.

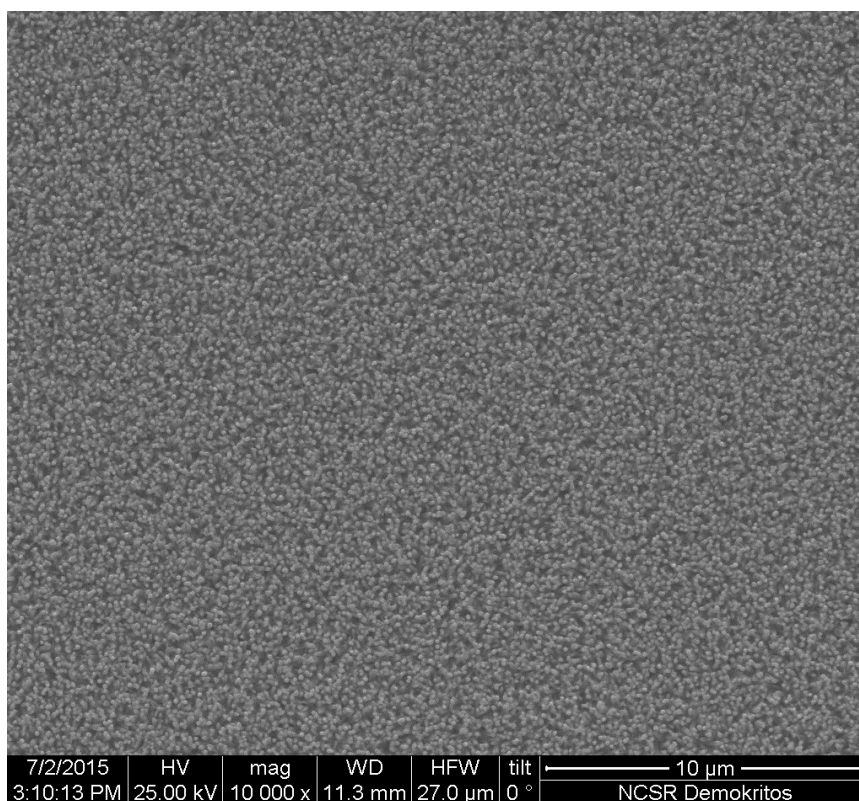


Διάγραμμα 3.47: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.5%).

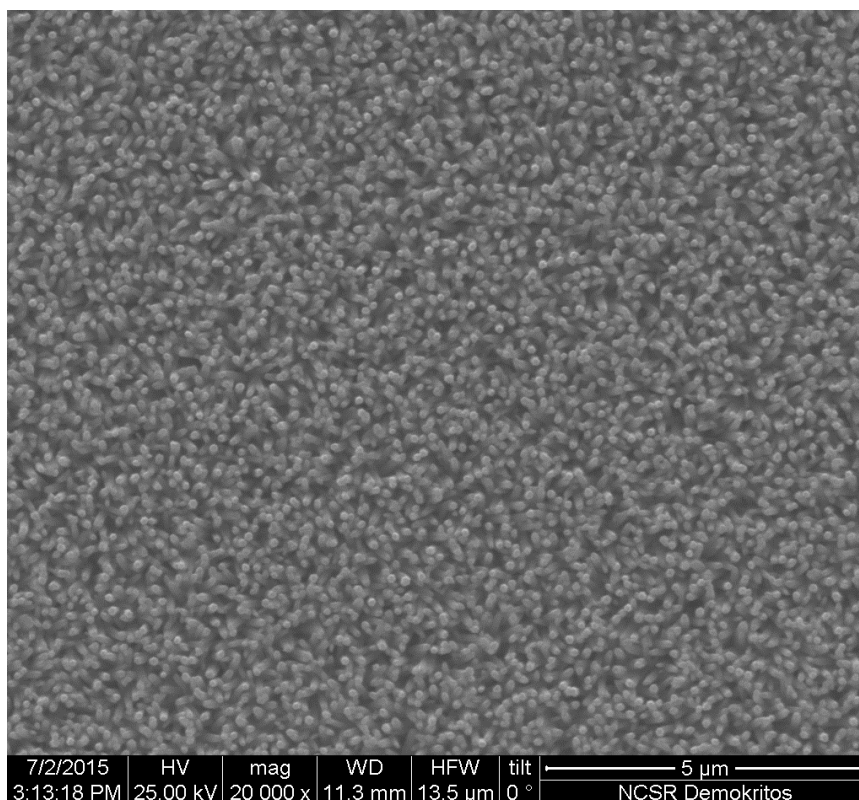


Διάγραμμα 3.48: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 0.5%).

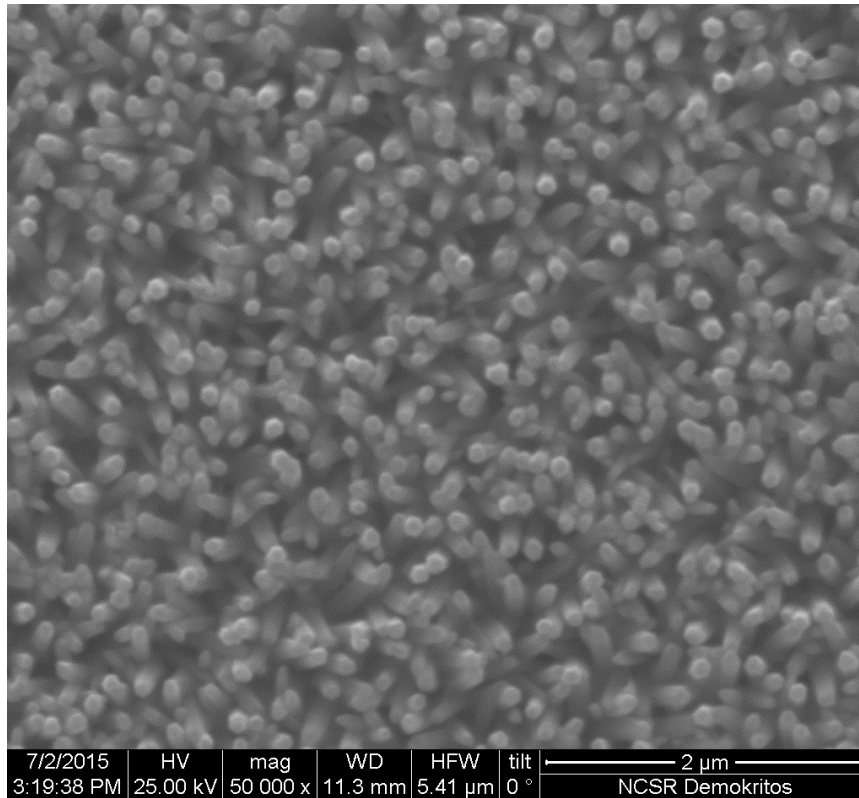
SCR40a/1%



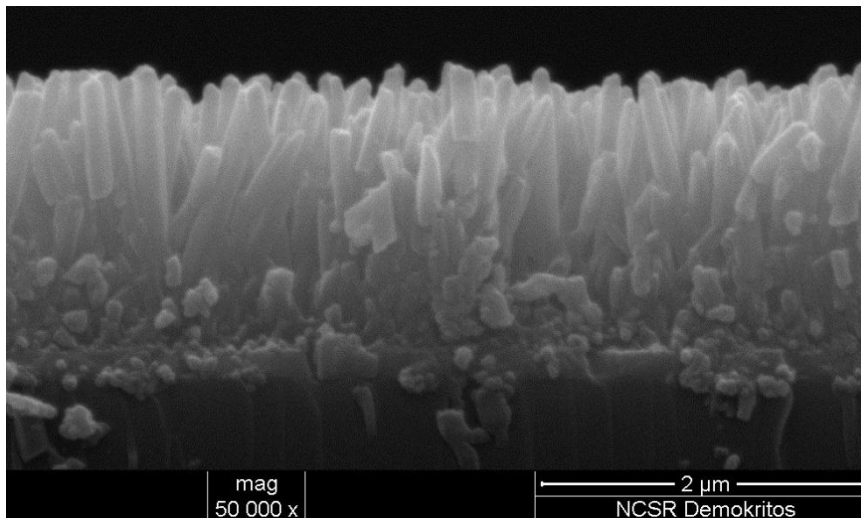
Εικόνα 3.53: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x10000.



Εικόνα 3.54: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x20000.

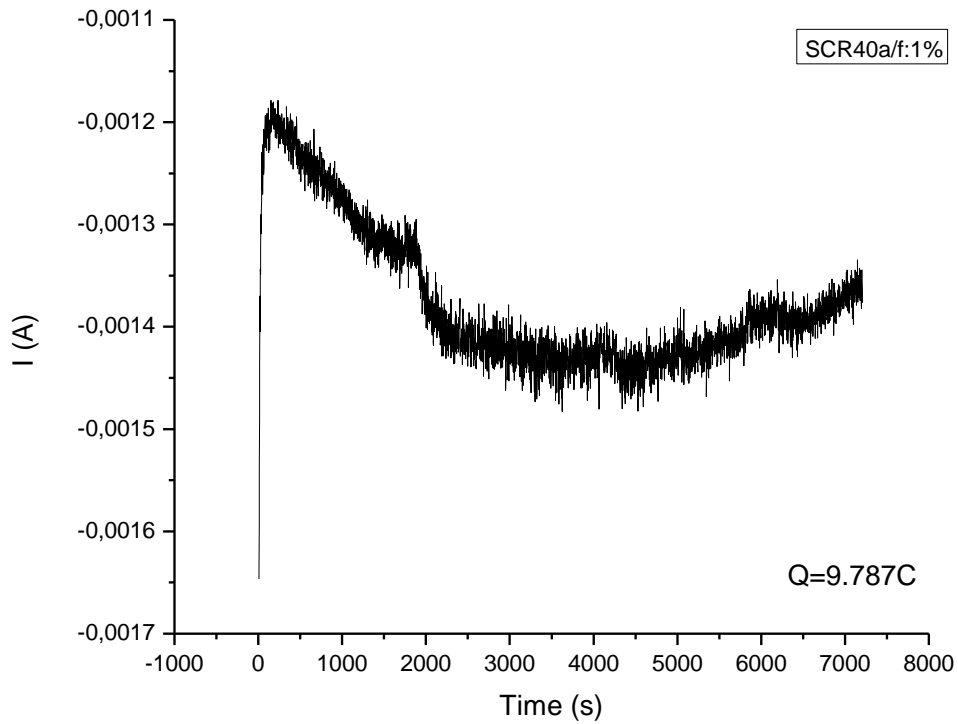


Εικόνα 3.55: Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO, x50000.

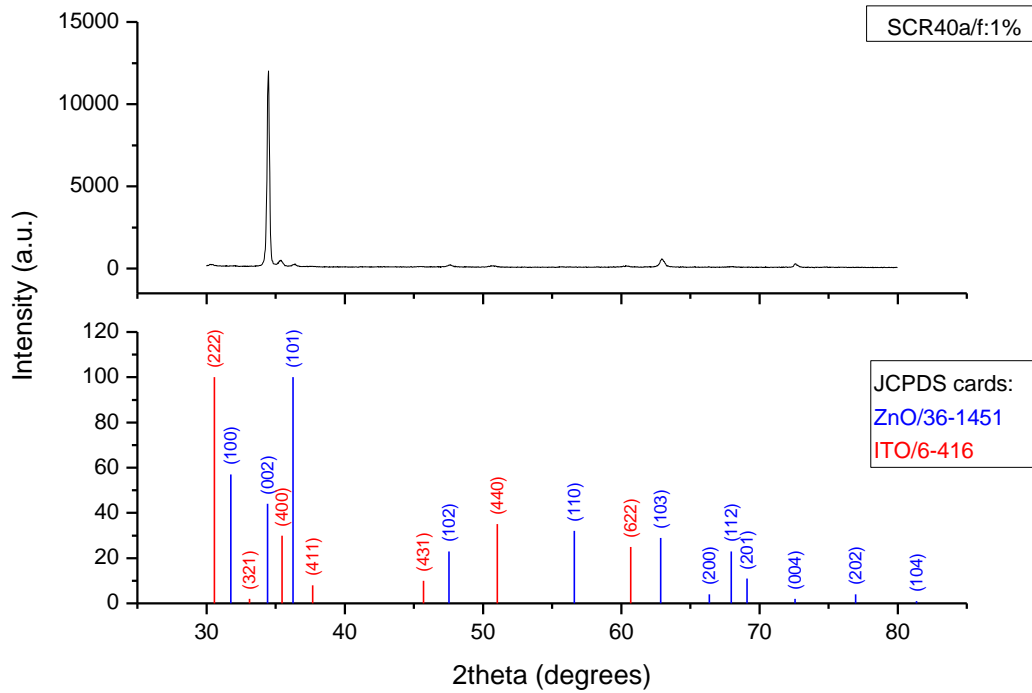


Εικόνα 3.56: Μικρογραφία SEM εγκάρσιας διατομής νανοραβδίων ZnO, x50000.

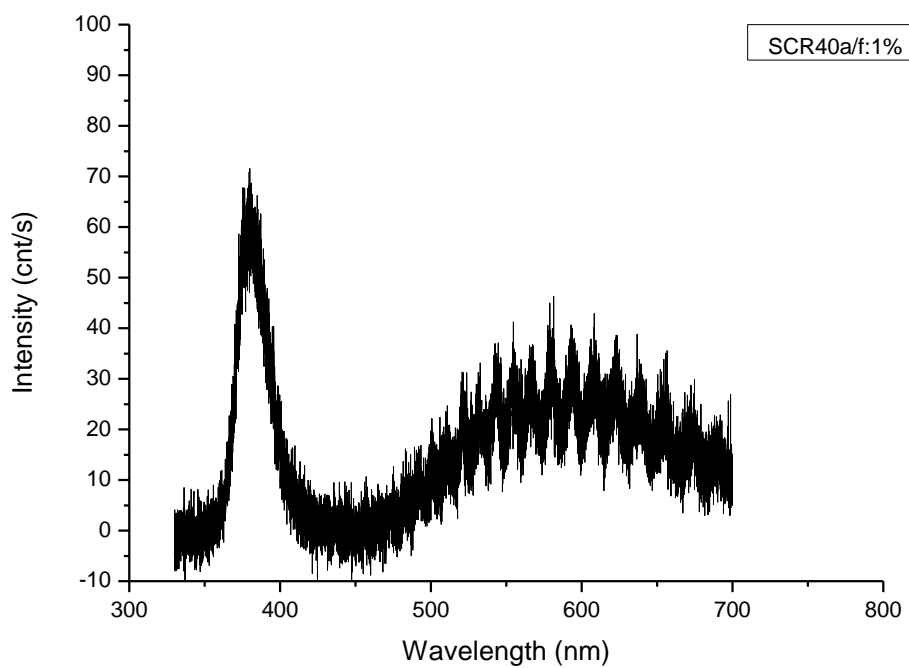
L_{rod} : 1500nm, D_{rod} : 125nm, $L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}}$: 12.0, ρ : 43 rods/ μm^2 . Η επιφανειακή πυκνότητα του φορτίου είναι 2.24C/ cm^2 και το οπτικό χάσμα E_g : 3.31 \pm 0.05 eV.



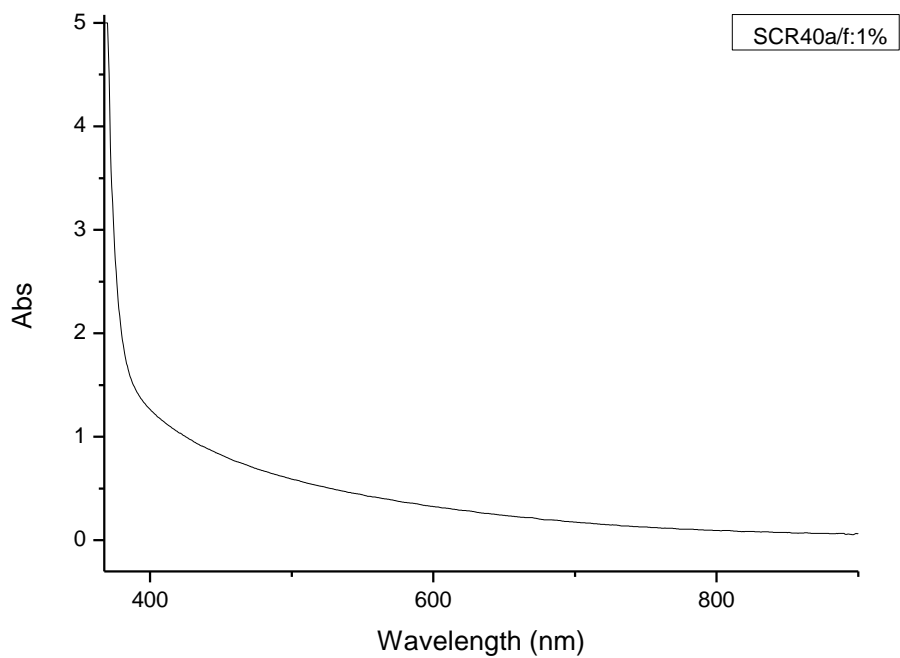
Διάγραμμα 3.49: Καμπύλη I(A)-Time(s) κατά την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.50: Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X νανοραβδίων ZnO.



Διάγραμμα 3.51: Φάσμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 1%).



Διάγραμμα 3.52: Φάσμα απορρόφησης νανοραβδίων ZnO (φορμαμίδιο: 1%).

SCR Growth with O ₂ (1000cc/min), Nanoparticles spin-coated seeded ITO glasses							
f%	L _{rod} (nm)	D _{rod} (nm)	L _{rod} /D _{rod}	Charge (C)	ρ (rods/μm ²)	Optical bandgap (eV)	PL peak (nm)
0.05%	590	80	7.4	2.217	63	3.27	381 (3.25 eV)
0.1%	630	75	8.4	2.883	67	3.26	380 (3.25 eV)
0.5%	1040	100	10.4	6.223	51	3.30	381 (3.25 eV)
1%	1500	125	12.0	9.787	43	3.31	380 (3.25 eV)

Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

3.6. Σύγκριση μεθόδων ανάπτυξης νανοραβδίων

Από τις εικόνες SEM και τα φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, ανεξάρτητα από το ποιά διαδικασία ακολουθήσαμε (VGRS, SCR, SCR/O₂), καθίσταται προφανές ότι όλα τα υποστρώματα των δειγμάτων καλύπτονται ομοιόμορφα με καλά προσανατολισμένα κατά τον c-άξονα, εξαγωνικά νανοραβδία ZnO. Επιπλέον, ήμασταν σε θέση να προσδιορίσουμε ποσοτικά με καλή ακρίβεια διάφορα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοραβδίων (πίνακας 3.7).

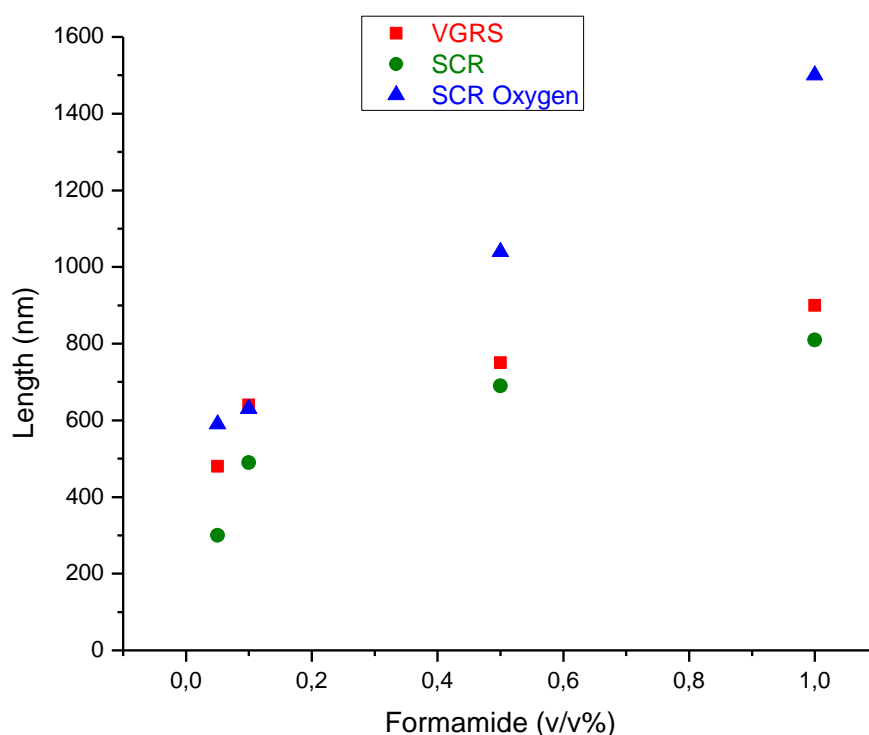
VGRS Growth, EBVPD seeded ITO glasses							
f%	L _{rod} (nm)	D _{rod} (nm)	L _{rod} /D _{rod}	Charge (C)	ρ (rods/μm ²)	Optical bandgap (eV)	PL peak (nm)
0.05%	480	70	6.9	1.206	40	3.31	396 (3.13 eV)
0.1%	640	75	8.3	1.378	58	3.34	380 (3.30 eV)
0.5%	750	85	8.8	2.374	46	3.31	376 (3.26 eV)
1%	900	100	9.0	5.452	59	3.33	381 (3.25 eV)
SCR Growth, Nanoparticles spin-coated seeded ITO glasses							
0.05%	300	40	7.5	1.246	106	3.31	380 (3.26 eV)
0.1%	490	50	9.8	1.527	107	3.31	380 (3.26 eV)
0.5%	690	65	10.6	3.226	93	3.33	380 (3.26 eV)
1%	810	75	10.8	4.099	88	3.35	376 (3.30 eV)
SCR Growth with O ₂ (1000cc/min), Nanoparticles spin-coated seeded ITO glasses							
0.05%	590	80	7.4	2.217	63	3.27	381 (3.25 eV)
0.1%	630	85	7.4	2.883	67	3.26	380 (3.25 eV)
0.5%	1040	100	10.4	6.223	51	3.30	381 (3.25 eV)
1%	1500	125	12.0	9.787	43	3.31	380 (3.25 eV)

Πίνακας 3.7: Τελικός συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

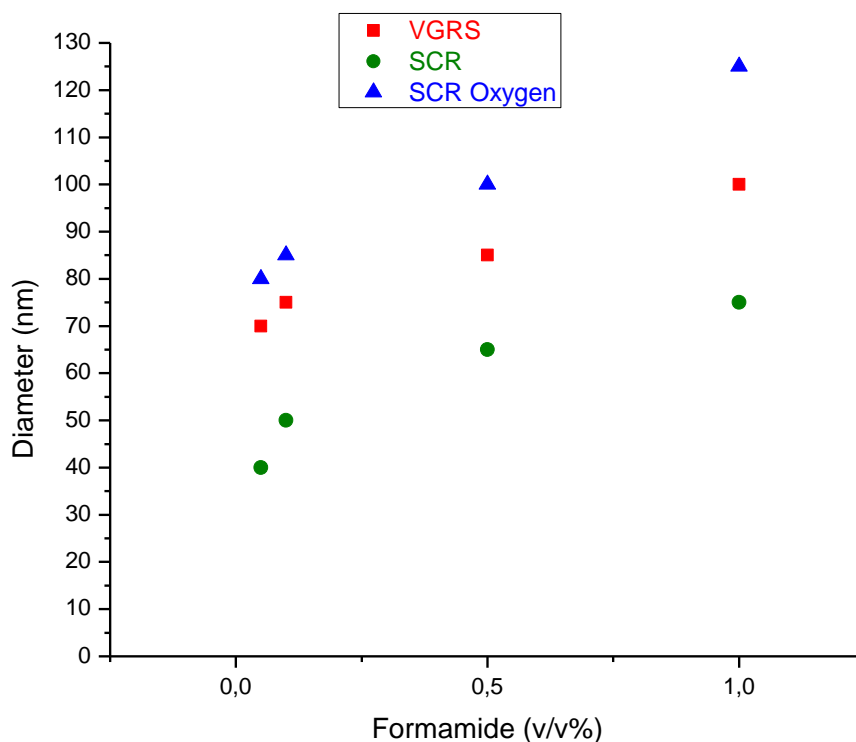
Η γενική τάση είναι ότι το μήκος και η διάμετρος αυξάνονται με την παράλληλη αύξηση της συγκέντρωσης φορμαμιδίου, δεδομένου ότι έχουμε περισσότερα άτομα Zn διαθέσιμα όπως επιβεβαιώνει και το φορτίο (πίνακας 3.7). Από την άλλη πλευρά, η πυκνότητα των νανοραβδίων φαίνεται ότι αυξάνεται αρχικά και στη μετάβαση από 0.1% σε 0.5% παρατηρείται μείωση. Περισσότερο φορμαμίδιο έχει ως αποτελέσματα όπως έχουμε προαναφέρει την ενεργοποίηση περισσότερων σημείων εκκίνησης της ανάπτυξης νανοραβδίων πάνω στο υμένιο πυρήνωσης. Κατά τα πρώτα στάδια

ανάπτυξης των νανοραβδίων ξεκινά και η ταυτόχρονη ένωσή τους με γειτονικά. Από κάποια τιμή της συγκέντρωσης και έπειτα, έχουμε μεγαλύτερους σε διάμετρο μονοκρυστάλλους στην ίδια επιφάνεια όπως και πριν, με αποτέλεσμα η πυκνότητα να μειώνεται. Απόκλιση στην πυκνότητα παρουσίασαν μόνο τα δύο τελευταία VGRS δείγματα.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι ότι ο ρυθμός αύξησης του μήκος είναι μεγαλύτερος από αυτόν της διαμέτρου (διάγραμμα 3.53, 3.54). Ο λόγος για το φαινόμενο αυτό, πραγματοποιείται σε μεταγενέστερα στάδια της ανάπτυξης όπου οι διαστάσεις των μονοκρυστάλλων είναι τέτοιες έτσι ώστε επιβραδύνεται η ανάπτυξη κάθετα στον επιμήκη άξονα, στον «κενό» χώρο ανάμεσα στα νανοραβδία, ενώ συνεχίζεται η ανάπτυξη παράλληλα με τον επιμήκη άξονα (c-άξονα). Όπως έχουμε αναφέρει και στο θεωρητικό μέρος της εργασίας, η εγγενής πολικότητα του ZnO είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό πολικών επιφανειών που καθορίζονται από τα αντίστοιχα επίπεδά τους. Το πιο πολωμένο επίπεδο είναι το {0001} το οποίο δημιουργεί και τις πιο χημικά ενεργές και ατομικά επίπεδες επιφάνειες.

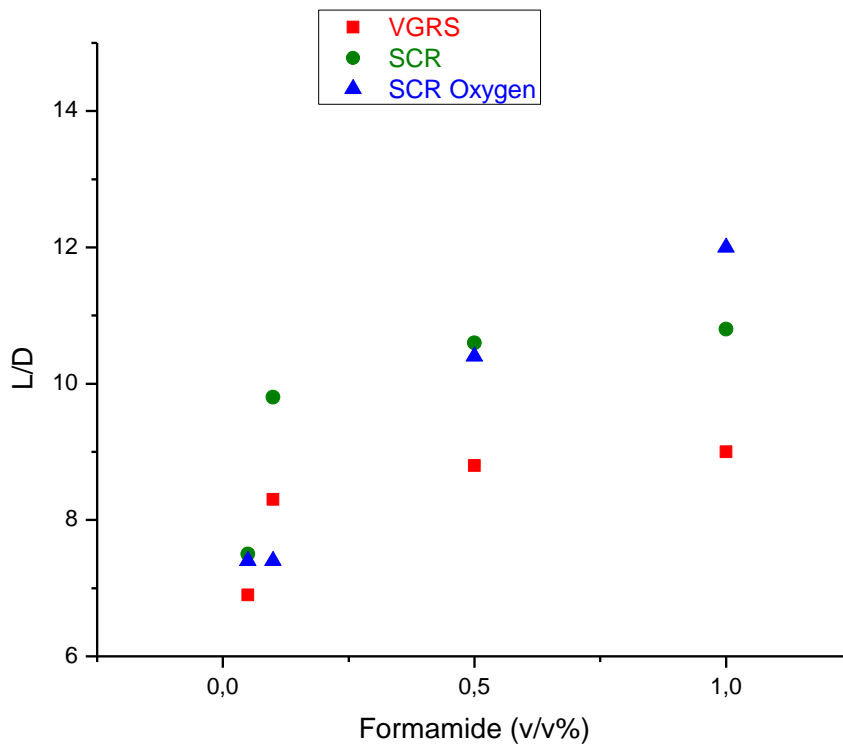


Διάγραμμα 3.53: Ύψος νανοραβδίων ZnO σε σχέση με την συγκέντρωση φορμαμίδιου.



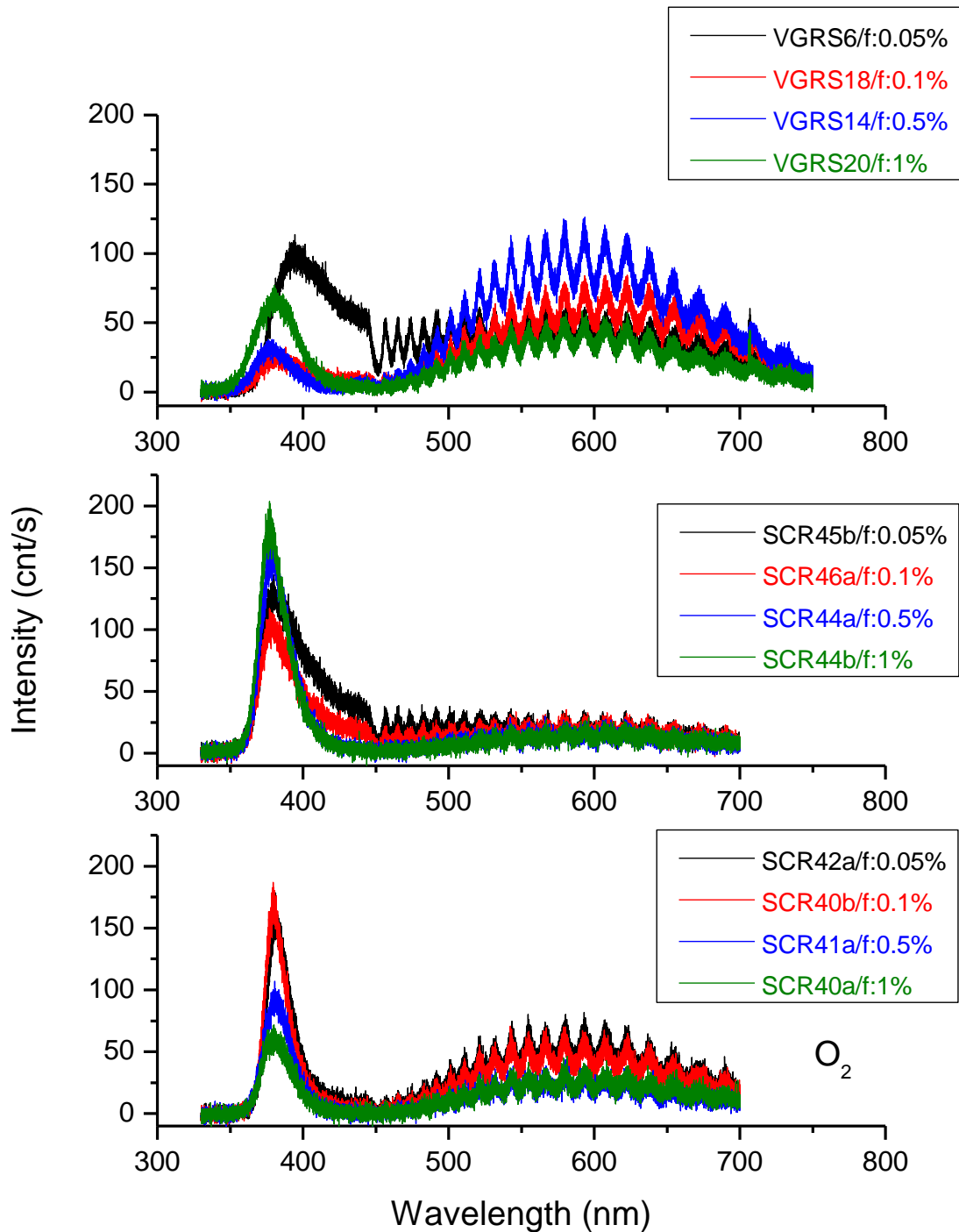
Διάγραμμα 3.54: Διάμετρος νανοραβδίων ZnO σε σχέση με την συγκέντρωση φορμαμιδίου.

Από τον λόγο των διαστάσεών τους σε σχέση με την συγκέντρωση φορμαμιδίου, (διάγραμμα 3.55), μπορούμε επίσης να επιβεβαιώσουμε την επιβράδυνση της ανάπτυξης κάθετα στον επιμήκη άξονα, λαμβάνοντας υπόψη δείγματα με τη μικρότερη και μεγαλύτερη συγκέντρωση φορμαμιδίου. Παρατηρώντας τα ζεύγη δειγμάτων με συγκεντρώσεις 0.05% - 1%, ανεξαρτήτως της διαδικασίας που ακολουθήσαμε, βλέπουμε ότι αυξάνεται σημαντικά ο λόγος L_{rod}/D_{rod} . Ψηλότερα νανοραβδία -αποτέλεσμα ανάπτυξης με μεγαλύτερη συγκέντρωση φορμαμιδίου- καθιστούν δυσκολότερη την εισροή και ανανέωση του διαλύματος στις παράπλευρες επιφάνειές τους, με αποτέλεσμα να είναι πιο αργός ο ρυθμός ανάπτυξης της διαμέτρου.



Διάγραμμα 3.55: Λόγος αναλογίας διαστάσεων νανοραβδίων ZnO σε σχέση με την συγκέντρωση φορμαμιδίου.

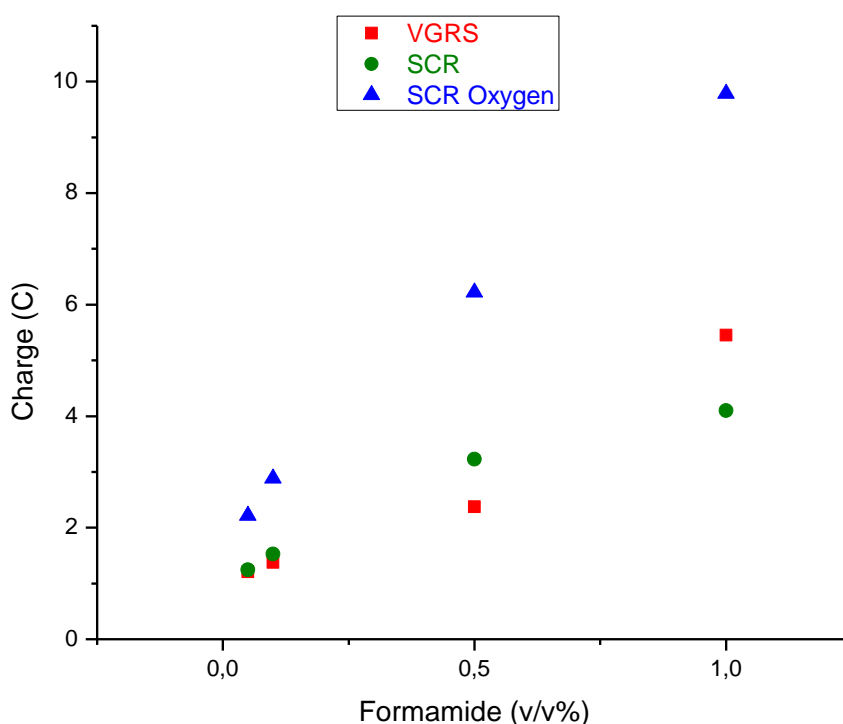
Σημαντικά συμπεράσματα μπορούμε να εξάγουμε και για τα υμένια πυρήνωσης ZnO από τα συγκεντρωτικά φάσματα φωτοφωταύγειας που ακολουθούν (διάγραμμα 3.56), δεδομένου της μετέπειτα ανάπτυξης νανοραβδίων. Συγκεκριμένα, είναι εμφανής η χαμηλή κρυσταλλική ποιότητα των νανοραβδίων που αναπτύχθηκαν πάνω σε EBVPD υμένια πυρήνωσης (VGRS δείγματα). Τα φάσματα είναι πολύ ευρεία σε σχέση με τα υπόλοιπα, κάτι που υποδηλώνει τις πολυάριθμες ατέλειες, ειδικά του οξυγόνου, στην κρυσταλλική δομή των νανοραβδίων. Από την άλλη πλευρά, τα φάσματα των SCR δειγμάτων (χωρίς οξυγόνο) δεν είναι τόσο ευρεία στην περιοχή του υπεριώδους και φαίνεται να έχουν ελαχιστοποιηθεί οι ατέλειες του οξυγόνου στην περιοχή του ορατού. Δεδομένου ότι η μόνη διαφορά των VGRS και των SCR δειγμάτων χωρίς οξυγόνο είναι το υμένιο πυρήνωσης, συμπεραίνουμε ότι η εκάστοτε κρυσταλλική ποιότητά του, συμβάλλει στην αντίστοιχη ποιότητα μονοκρυστάλλων κατά την ακόλουθη ανάπτυξη.



Διάγραμμα 3.56: Συγκεντρωτικά φάσματα φωτοφωταύγειας.

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό εύρημα από τα φάσματα φωτοφωταύγειας είναι η συμβολή της επιπρόσθετης ροής οξυγόνου. Για τα δείγματα SCR με οξυγόνο εμφανίζονται πιο στενές και έντονες οι κορυφές στην περιοχή του υπεριώδους, με μέγιστη ένταση σήματος στα 380nm. Το επιπρόσθετο οξυγόνο τείνει να καταστείλει τις ατέλειες που σχετίζονται με τον ψευδάργυρο (μείωση του πλάτους της κορυφής

στην περιοχή του υπεριώδους), ενώ την ίδια στιγμή φαίνεται να εισάγει ατέλειες στην περιοχή του ορατού. Θα περιμέναμε επίσης, ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του φορμαμιδίου, άρα και το μέγεθος των νανοραβδίων, να αυξάνεται αντίστοιχα και η ένταση. Παρατηρούμε αντίθετα, σταδιακή μείωση ειδικά για τα δύο τελευταία δείγματα. Συνεπώς, ο «βεβιασμένος» ρυθμός ανάπτυξης, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 3.57, μεγαλύτερων νανοραβδίων ZnO με το οξυγόνο αυξάνει ταυτόχρονα την πυκνότητα των κρυσταλλικών ατελειών, οι οποίες διευκολύνουν τις μή ακτινοβολούσες αποδιεγέρσεις των ηλεκτρονίων, με συνέπεια την μείωση του συνολικού εκπεμπόμενου φωτός.



Διάγραμμα 3.57: Φορτίο που χρειάστηκε κατά την ηλεκτροεναπόθεση νανοραβδίων ZnO σε σχέση με την συγκέντρωση φορμαμιδίου.

Αξίζει τέλος να σημειώσουμε ότι αρκετά πειράματα έχουν διεξαχθεί για την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO, με ή χωρίς τη βραχυκύκλωση του ελάσματος Zn και του υποστρώματος πυρήνωσης, με αποτέλεσμα αντίστοιχα νανοραβδία με αυτά που αναπτύξαμε να προκύπτουν σε χρόνους από 20h έως 60h, [20], [21], [22]. Με τη νέα μέθοδο που παρουσιάσαμε, όχι μόνο επιταχύνεται σημαντικά η διαδικασία ανάπτυξης με την εφαρμογή τάσης, αλλά διατηρείται και η καλή κρυσταλλική ποιότητα των δομών μας.

3.7. Συμπεράσματα

- Η συγκεκριμένη ηλεκτροεναπόθεση είναι μία μέθοδος ευέλικτη, απλή, χαμηλού κόστους, γρήγορη και επαναλήψιμη.
- Αναπτύχθηκαν νανοραβδία ZnO πάνω σε υμένια πυρήνωσης ZnO τα οποία πρωτίστως εναποτέθηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους σε λεπτά γυάλινα υποστρώματα επικαλυμμένα με ITO. Τα νανοραβδία είναι πυκνοί μονοκρύσταλλοι καλά προσανατολισμένοι κατά μήκος του c-άξονα.
- Μπορούμε να ελέγξουμε τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοραβδίων. Συγκεκριμένα:
 - Με επιλογή κατάλληλου υμενίου πυρήνωσης μπορούμε να έχουμε την επιθυμητή πυκνότητα νανοραβδίων.
 - Με τη ρύθμιση συγκεκριμένων παραμέτρων, όπως συγκέντρωση φορμαμιδίου και επιπρόσθετη ροή οξυγόνου, είναι δυνατή η ανάπτυξη νανοραβδίων με συγκεκριμένες επιθυμητές διαστάσεις.
- Τα νανοραβδία που αναπτύχθηκαν πάνω σε υμένια πυρήνωσης ZnO που επιστρώθηκαν περιστροφικά από διάλυμα νανοσωματιδίων εμφανίζουν συγκεντρωτικά τις λιγότερες ατέλειες.
- Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι επειδή χρησιμοποιείται μόνο ένας οργανικός διαλύτης και το μόνο μέταλλο που συμμετέχει στην ηλεκτροεναπόθεση είναι ο ψευδάργυρος, οι δομές είναι απαλλαγμένες από ανεπιθύμητες εξωγενείς προσμίξεις.

4. Βιβλιογραφία

- [1] Γ. Μήτσου, Σημειώσεις εργαστηρίου Οπτοηλεκτρονικής και Laser, “Στοιχεία θεωρίας ημιαγωγών–Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο–Φωτοανιχνευτές”.
- [2] S. O. Kasap "Principles of Electronic Materials and Devices" McGraw-Hill College (2001).
- [3] C. Kittel «Εισαγωγή στη φυσική στερεάς κατάστασης» 5η έκδοση, εκδόσεις Γ. Πνευματικού, Αθήνα 1979.
- [4] C. Klingshirn, ChemPhysChem, ZnO: Material, Physics and Applications, 2007, 8, 782 – 803.
- [5] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98, 041301 (2005).
- [6] A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications, Progress in Quantum Electronics 34 (2010) 191–259.
- [7] Allon I. Hochbaum and Peidong Yang, Semiconductor Nanowires for Energy Conversion, Chem. Rev. 2010, 110, 527–546.
- [8] Manish Kumar, C. Sasikumar, Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Film: A Review, American Journal of Materials Science and Engineering, 2014, Vol. 2, No. 2, 18-23.
- [9] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501 (29pp).
- [10] Yoon-Bong Hahn, Zinc oxide nanostructures and their applications, Korean J. Chem. Eng., 28(9), 1797-1813 (2011).
- [11] A. Travlos, N. Boukos, C. Chandrinou, Ho-Sang Kwack, and Le Si Dang, Zinc and oxygen vacancies in ZnO nanorods, Journal of Applied Physics 106, 104307 (2009).
- [12] C. Chandrinou, N. Boukos, C. Stogios, A. Travlos, PL study of oxygen defect formation in ZnO nanorods, Microelectronics Journal 40 (2009) 296–298.
- [13] N. Boukos, C. Chandrinou, A. Travlos, Zinc vacancies and interstitials in ZnO nanorods, Thin Solid Films 520 (2012) 4654–4657.
- [14] Tsai-Cheng Li and Rwei-Ching Chang, Improving the Performance of ITO Thin Films by Coating PEDOT:PSS, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-green Technology Vol. 1, No. 4, pp. 329-334, October 2014.
- [15] Grolik Benno, Kopp Joachim, Optical Properties of Thin Semiconductor Films, October, 31st 2003.
- [16] Zhongping Zhang, Haidong Yu, Xiaoqiong Shao and Mingyong Han, Near-Room-Temperature Production of Diameter-Tunable ZnO Nanorod Arrays through Natural Oxidation of Zinc Metal, Chem. Eur. J. 2005, 11, 3149 – 3154.

- [17] Kumar R., Kumar G., Al-Dossary, O., Umar, A., ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties and applications—A review, *Mater. Express*, Vol. 5, No. 1, 2015
- [18] M. Haase, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on ZnO particles and size quantization, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 482–487.
- [19] Z. L. S. Seow, A. S. W. Wong, V. Thavasi, R. Jose, S. Ramakrishna and G. W. Ho Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology* 20 (2009) 045604.
- [20] N Boukos, C. Chandrinou, K. Giannakopoulos, G. Pistolis A. Travlos, Growth of ZnO nanorods by a simple chemical method, *Appl. Phys. A* 88, 35–39 (2007).
- [21] Zhang Z, Yu H, Shao X, Han M., Near-room-temperature production of diameter-tunable ZnO nanorod arrays through natural oxidation of zinc metal, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 3149 – 3154.
- [22] Z. Zhang, H. Yu, Y. Wang and M.Y. Han, Aggregation-driven growth of well-oriented ZnO nanorod arrays, *Nanotechnology* 17 (2006) 2994–2997.
- [23] Sakellis I., Giamini S., Moschos I., Chandrinou C. , Travlos A. , Kim C.-Y., LeeJ.-H., Kim J.-G. and Boukos N., A novel method for the growth of Cu₂O/ZnO heterojunctions, *Energy Procedia* 60 (2014) 37 – 42.
- [24] Zhong Lin Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858.