



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοδομημένων ZnO και Zn(Al)O

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Χρήστου Τζουβελέκη

Ερευνητικός Επιβλέπων:

Δρ. Νικόλαος Μπούκος

Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, INN

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:

Δρ. Ιωάννης Ράπτης

Καθηγητής, ΕΜΠ, Τομέας Φυσικής

Αθήνα

2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοδομημάτων ZnO και Zn(Al)O

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Χρήστου Τζουβέλεκη

Ερευνητικός Επιβλέπων:

Δρ. Νικόλαος Μπούκος

Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, INN

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:

Δρ. Ιωάννης Ράπτης

Καθηγητής, ΕΜΠ, Τομέας Φυσικής

Αθήνα

2017

.....  
Χρήστος Τζουβελέκης

© (2017) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν να πραγματοποιηθεί η εργασία αυτή, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα ερευνητή Δρ. Νικόλαο Μπούκο. Τον ευχαριστώ πρωτίστως για την ευκαιρία που μου έδωσε, να ασχοληθώ με την επιστημονική έρευνα και με ένα τόσο ενδιαφέρον ερευνητικό αντικείμενο. Η βοήθεια του και η συμβολή του τόσο στις γνώσεις μου όσο και 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. Αναστάσιο Τραυλό για τις πολύτιμες συμβουλές του και την προθυμία του για βοήθεια οποιαδήποτε στιγμή. Ευχαριστώ πολύ, επίσης, για τον χρόνο που μου αφιέρωσε, για την βοήθειά, την αμέριστη στήριξη και την συμβολή του στις γνώσεις μου τον Δρ. Ηλία Σακέλλη του οποίου ο ρόλος στην εκτέλεση και την κατανόηση των πειραμάτων ήταν καίριας σημασίας. Ευχαριστώ τον Δρ. Βασίλειο Ψυχάρη για την εκτέλεση και την ερμηνεία των μετρήσεων περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Και τέλος τον κύριο Αντώνη Μαρκόπουλο και την κυρία Εύα Ρούσσου και όλο το ερευνητικό προσωπικό του εργαστηρίου, που δημιούργησαν ένα πολύ ευχάριστο κλίμα συνεργασίας που έκανε την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας μία αξιομνημόνευτη εμπειρία.

## Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας είναι η παρασκευή νανοσωματιδίων ZnO με μία χημική μέθοδο, η οποία είναι δυνατό να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής και παράλληλα είναι οικονομική. Επίσης πραγματοποιήθηκε δομικός, μορφολογικός και οπτικός χαρακτηρισμός των παρασκευασμένων νανοδομών με την χρήση με Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy - TEM), Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (X-ray Diffraction - XRD), Φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence spectroscopy - PL) και Φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet-Visible spectroscopy - UV-VIS).

Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε η δυνατότητα αλλαγής μεγέθους των νανοσωματιδίων και η εισαγωγή αλουμινίου στη δομή του ZnO με την αλλαγή διάφορων χημικών παραμέτρων στην διαδικασία παρασκευής βελτιώνοντας έτσι τις ηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO. Επίσης διερευνήθηκε η επίδραση της ανόπτωσης των νανοσωματιδίων, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα αλλά και υπό κενό, στις φυσικές ιδιότητες τους και κυριότερα στις οπτικές ιδιότητες και στα φαινόμενα κλίμακας που προκύπτουν από τον περιορισμό των φυσικών διαστάσεων των νανοσωματιδίων.

### Λέξεις κλειδιά:

Οξειδίο του ψευδάργυρου, Νανοσωματίδια, Ημιαγωγός, Προσμίξεις αλουμινίου, Φαινόμενο κβαντικού περιορισμού, Χημική μέθοδος παρασκευής, Ανόπτωση, Οπτικές ιδιότητες, Μορφολογικός χαρακτηρισμός, Κρυσταλλίτες, Αλλαγή μεγέθους, Φαινόμενα κλίμακας.

## Abstract

The subject of this study is the production of ZnO nanoparticles with the use of a chemical method, which can be utilised on large scale production at low cost. A structural, morphological and optical characterisation of the prepared nanostructures was performed using Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Spectroscopy Photoluminescence spectroscopy (PL) and Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-VIS) spectroscopy.

More specifically, by changing various chemical parameters in the manufacturing process, changes in the size of nanoparticles were achieved . The introduction of aluminum into the structure of ZnO yielded an improvement of its electrical properties. The effect annealing has on the physical properties of the nanoparticles was also investigated, in both atmospheric air conditions and vacuum, as well as the optical properties and size effects resulting from the reduction of the physical dimensions of the nanoparticles.

### **Key words:**

Zinc Oxide, Nanoparticles, Semiconductor, Aluminum Doping, Quantum Confinement, Chemical method, Annealing, Optical properties, Morphological characterization, Crystallite, Size effects

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	4
Περίληψη.....	5
1. Εισαγωγή.....	9
2.Θεωρητικό Υπόβαθρο .....	10
2.1 Βασική Θεωρία Ημιαγωγών .....	10
2.1.1 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών .....	10
2.1.2 Κατηγορίες Υλικών .....	12
2.1.3 Θεωρία Φορέων Στους Ημιαγωγούς .....	13
2.1.4 Ημιαγωγοί εμμέσου και αμέσου χάσματος .....	14
2.1.5 Προσμίξεις και Ατέλειες .....	16
2.1.6 Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών .....	18
2.2 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO).....	20
2.2.1. Βασικές ιδιότητες – Κρυσταλλική δομή .....	20
2.2.2. Ηλεκτρονιακή δομή - Ενεργειακές στάθμες.....	22
2.2.3. Οπτικές ιδιότητες .....	24
2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.....	27
2.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	27
2.3.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL).....	30
2.3.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	32
2.3.4. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS) .....	34
2.3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης .....	36
3.Πειραματικό Μέρος.....	41
3.1Παρασκευή αιωρήματος νανοσωματιδίων.....	41
3.1.1 Νανοσωματίδια μεγέθους 3,5 nm (N21) .....	41
3.1.2 Νανοσωματίδια μεγέθους 7 nm (N22).....	43
3.1.3 Νανοσωματίδια μεγέθους 3,5 nm με προσμίξεις αλουμινίου 1% (NA9) .....	43
3.2 Παρασκευή δειγμάτων .....	44
3.3 Θερμική επεξεργασία δειγμάτων .....	45
4. Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	47
4.1 Νανοσωματίδια μεγέθους 3,5 nm (N21).....	47
4.2 Νανοσωματίδια μεγέθους 3,5 nm με προσμίξεις αλουμινίου 1% (NA9).....	61

4.3 Σύγκριση Νανοσωματιδίων N21 και NA9 .....	74
4.4 Νανοσωματίδια μεγέθους 7 nm (N22) .....	79
4.5 Σύγκριση Νανοσωματιδίων N21 και N22 .....	88
5. Συμπεράσματα .....	93
6. Βιβλιογραφία .....	94



## 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 δέσμευσης εξασφαλίζει την αποτελεσματική εκπομπή εξιτονίων σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από πολύ χαμηλή ενέργεια διέγερσης.

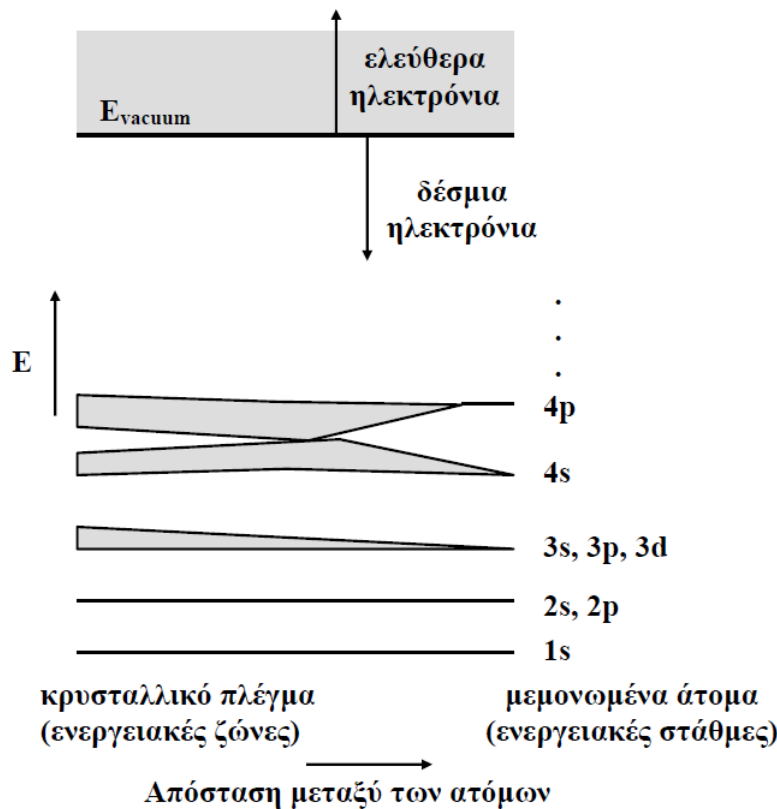
Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει πολλές σημαντικές ιδιότητες όπως υψηλά επίπεδα διαφάνειας στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα, υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, άμεσο χάσμα ζωνών, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και ισχυρή φωταύγεια σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται σε πολλές τεχνολογικές 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 Υπόβαθρο

### 2.1 Βασική Θεωρία Ημιαγωγών

#### 2.1.1 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών

Σε κάθε άτομο, τα ηλεκτρόνια κατανέμονται γύρω από τον πυρήνα ανάλογα με την ενέργεια τους σε κβαντισμένες στάθμες, λαμβάνουν δηλαδή μια συγκεκριμένη διακριτή τιμή  $E_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ). Στην εικόνα 2.1 αναπαρίσταται μια τυπική ενεργειακή κατανομή ενός ατόμου αποτελούμενο από δυο ειδών καταστάσεις: τις δέσμιες, 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  $E_{\text{vacuum}}$ . 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.



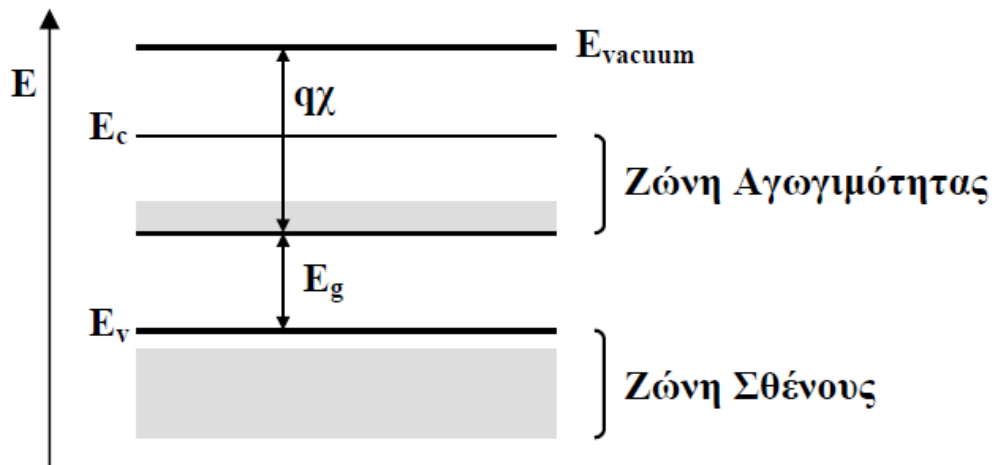
Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες κατά το σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού.

Προκειμένου να δημιουργηθεί ένα κρυσταλλικό στερεό ένα πλήθος ατόμων πλησιάζουν μεταξύ τους επισυνάπτοντας δεσμούς. Συνεπώς, οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους, των γειτονικών ατόμων υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια «αισθάνονται» τα δυναμικά των πυρήνων τους. 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 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 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 χαμηλές θερμοκρασίες ( $T=0\text{ K}$ ), η ανώτερη ενεργειακή ζώνη που είναι πλήρης καλείται ζώνη σθένους. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αυτής δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού. Η αμέσως επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς συμπληρωμένη, είναι γνωστή ως ζώνη αγωγιμότητας.

Μια γραφική αναπαράσταση της ενεργειακής δομής ημιαγωγού φαίνεται στην εικόνα 2.2, όπου διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας. Η οριζόντια γραμμή  $E_c$  σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης δηλαδή την χαμηλότερη κατάσταση στην οποία μπορεί να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο όντας στη ζώνη αγωγιμότητας. 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,  $E_g = E_c - E_v$ .



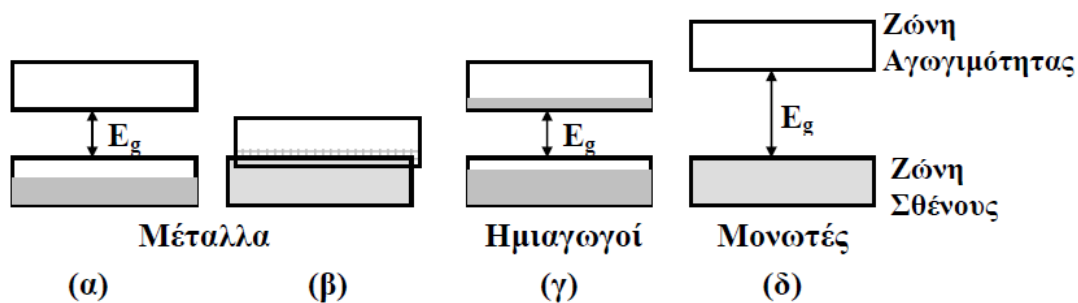
Εικόνα 2.2: Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού.

Εδώ, πρέπει να συμπληρωθεί ότι το ενεργειακό χάσμα στους ημιαγωγούς έχει εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Όταν αυτή αυξάνεται το χάσμα μικραίνει. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί καλύτερα αν σκεφθούμε ότι, λόγω της θερμικής διέγερσης, 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 τοποθετηθεί ο κρύσταλλος σε σύστημα εφελκυσμού, επιφέρει ανάλογα αποτελέσματα.

### 2.1.2 Κατηγορίες Υλικών

Σε αυτό το σημείο είναι σκόπιμο να αναφερθούμε στον διαχωρισμό των υλικών ανάλογα με την κατανομή των ηλεκτρονίων στις ενεργειακές ζώνες. Συγκεκριμένα, ανάλογα με την κατάληψη των ενεργειακών σταθμών, αλλάζουν ριζικά οι ιδιότητες των υλικών. Γνωρίζοντας λοιπόν ποιες ενεργειακές στάθμες είναι κατειλημμένες και ποιες συγκεκριμένες ενεργειακές ζώνες είναι κενές, μερικώς ή πλήρως κατειλημμένες μπορούμε να κατατάξουμε τα υλικά σε μέταλλα μονωτές και ημιαγωγούς. 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 πλήρεις ζώνες περιέχουν μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων, αλλά δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω του ότι δεν μπορούν να αποκτήσουν περαιτέρω ενέργεια, καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες για να μεταπηδήσουν τα υπάρχοντα ηλεκτρόνια.

Για να βρούμε τις πλήρεις ή κενές ζώνες θα πρέπει να ξέρουμε τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων κάθε ατόμου καθώς και την κατάταξη τους. 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.



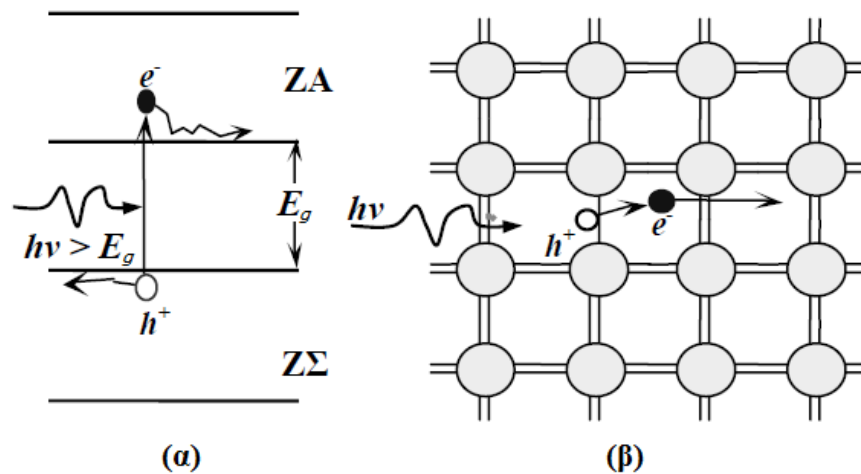
Εικόνα 2.3: Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου. (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δυο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνη με μεγάλο ενεργειακό χάσμα.

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 Θεωρία Φορέων Στους Ημιαγωγούς

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 σταθμών



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.

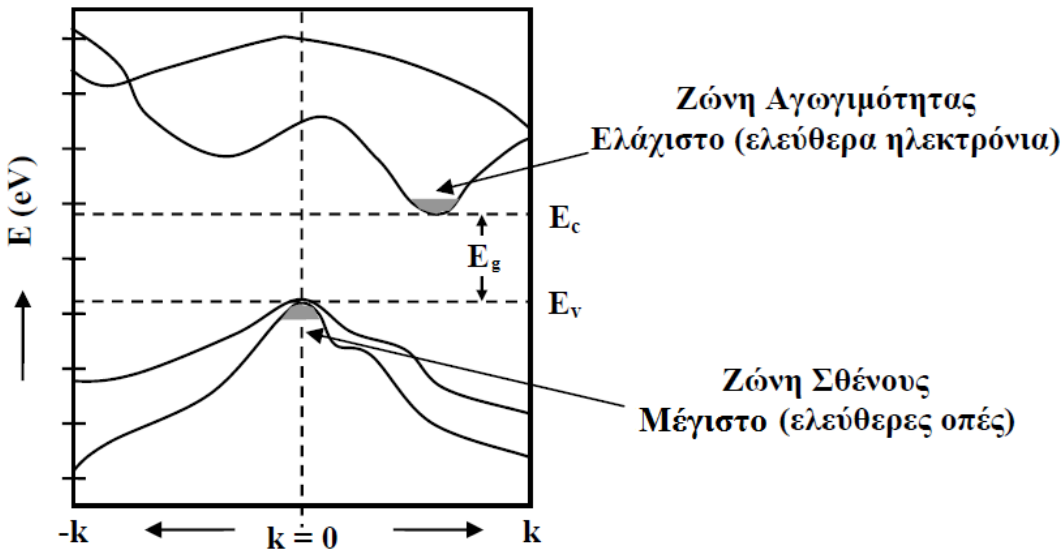
Όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί (πέσει) από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, συναντά μια οπή την οποία και καλύπτει. Το φαινόμενο καλείται επανασύνδεση και έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση του ζεύγους ηλεκτρονίου - οπής. Σε μερικούς ημιαγωγούς, όπως GaAs και InP, η επανασύνδεση αυτή, εκπέμπεται ως φωτόνιο ενέργειας ίσης με την πλεονάζουσα ενέργεια του ηλεκτρονίου. Στους ημιαγωγούς Si και Ge διαφεύγει υπό τη μορφή θερμότητας.

### 2.1.4 Ημιαγωγοί εμμέσου και αμέσου χάσματος

Γενικά, 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 κυματόνισμα. Η  $\omega$  γωνιακή συχνότητα, συνδέεται με την ενέργεια  $E$  με τη σχέση  $E = \hbar\omega$ , όπου  $\hbar = h/2\pi$  και επειδή  $\omega = 2\pi\nu$ , όπου  $\nu$  η συχνότητα. Αρα έχουμε τελικά  $E = \hbar\nu$ . 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 κυματόνισματος 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  $E = (\hbar k)^2/2m$ , γενικά είναι μια παραβολή όμως σε περιοδικούς κρυστάλλους όπως οι ημιαγωγοί η εξάρτηση από το κυματόνισμα γίνεται αρκετά πολύπλοκη λόγω της αλληλεπίδρασης των ελεύθερων ηλεκτρονίων με τα περιοδικά δυναμικά, έτσι η τελευταία σχέση ισχύει προσεγγιστικά για μικρές τιμές του  $k$ . Στη γενική περίπτωση, η εξάρτηση της ενέργειας από κυματόνισμα σχετίζεται με τη διεύθυνση διάδοσης και παρουσιάζει ελάχιστα. Για παράδειγμα, στο κέντρο της ζώνης Brillouin  $k=0$ , ή/και κοντά στο κέντρο, 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.

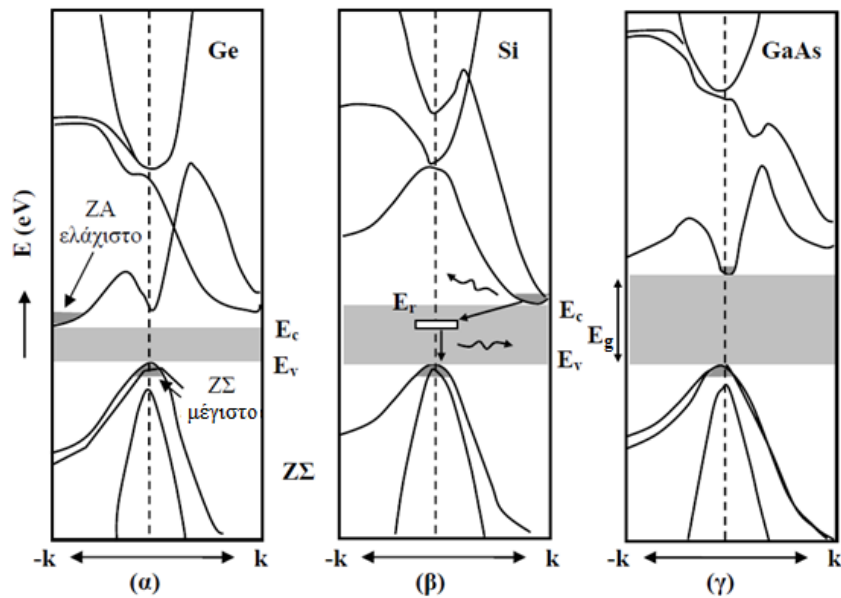


Εικόνα 2.5: Γενικό διάγραμμα E-k.

Μια βασική ιδιότητα που παρατηρείται σε ένα ενεργειακό διάγραμμα E-k, είναι η θέση του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους ως προς τον άξονα του κυματικού ανύσματος  $k$ . Αν το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκονται

στην ίδια τιμή  $k$ , 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  $E_r$  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.

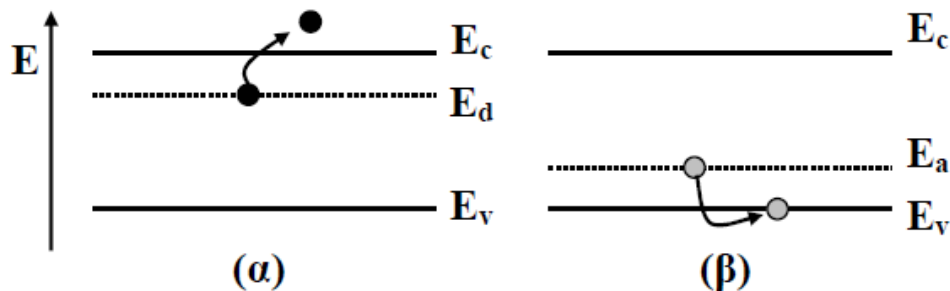
Στο ενεργειακό διάγραμμα του GaAs, τα δυο ελάχιστα παρουσιάζονται στην ίδια τιμή του  $k$  και επομένως το GaAs είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος, όπου τα ζεύγη ηλεκτρονίου - οπής μπορούν να επανασυνδεθούν άμεσα και να εκπέμψουν ένα φωτόνιο. Η πλειοψηφία των διατάξεων φωτοεκπομπής (LEDs, δίοδοι Laser)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



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

### 2.1.5 Προσμίξεις και Ατέλειες

Μια κατηγοριοποίηση που μπορεί να γίνει όσον αφορά τους ημιαγωγούς ανάλογα με την ηλεκτρική τους συμπεριφορά είναι ο διαχωρισμός σε ενδογενείς και εξωγενείς. Ενδογενείς ημιαγωγοί είναι εκείνοι στους οποίους η ηλεκτρική συμπεριφορά βασίζεται στην ενυπάρχουσα ηλεκτρονιακή δομή των καθαρών υλικών. Αν εισάγουμε κατάλληλα 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 αλλά από την άλλη να μην υπερβαίνουν κάποια συγκέντρωση καθώς το υλικό θα πάψει να έχει ομοιόμορφα κατανεμημένες προσμίξεις και ξεκινήσει σχηματισμός νέας φάσης. Η δημιουργία ελεύθερων φορέων, βασίζεται την ικανότητά των προσμίξεων τους να προσθέσουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Σ' αυτή την περίπτωση καλούνται δότες και ο ημιαγωγός γίνεται n-τύπου (negative). Σε αντίθετη περίπτωση, 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 πλειονότητας και οι οπές φορείς μειονότητας. Στην περίπτωση p-τύπου ημιαγωγού ( $p > n$ ), οι οπές είναι φορείς πλειονότητας και τα ηλεκτρόνια φορείς μειονότητας. 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.

Πέραν όμως από τις προσμίξεις που εισάγονται εξωγενώς, υπάρχουν ενδογενείς δομικές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα, όπως κενές κρυσταλλικές θέσεις. 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.

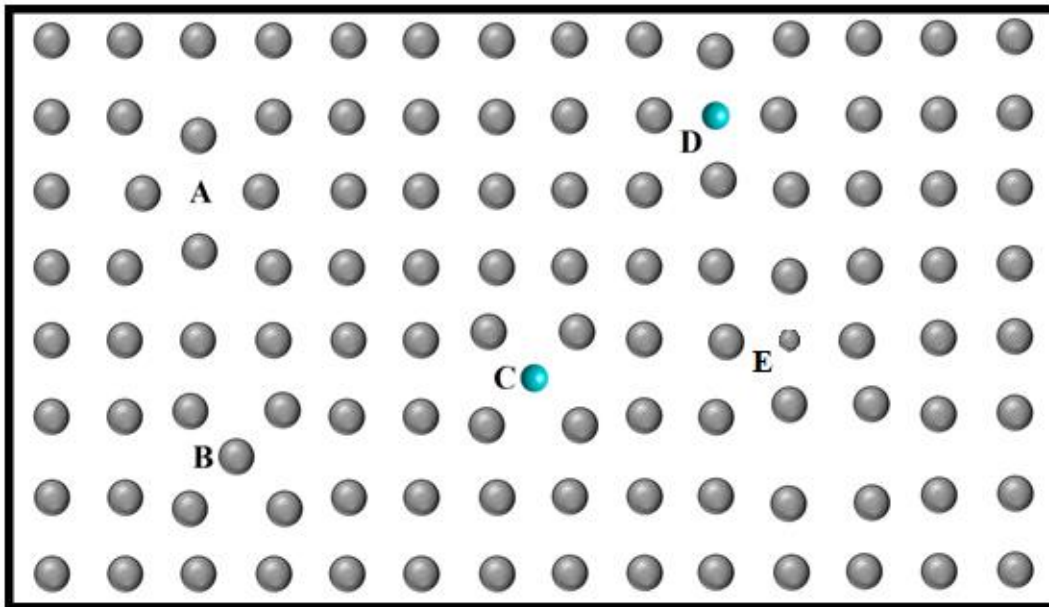


Οι δομικές ατέλειες που μπορούν να εμφανιστούν σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα ενός στοιχείου είναι οι εξής:

- Κενή πλεγματική θέση (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.
- Αντιμέταθεση (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 ατέλειες που μόλις αναφέρθηκαν, είναι κάποιες βασικές περιπτώσεις που εμφανίζονται κατά βάση σε κατηγορίες κρυστάλλων ενός στοιχείου. Σε έναν ημιαγωγό δύο στοιχείων, 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.

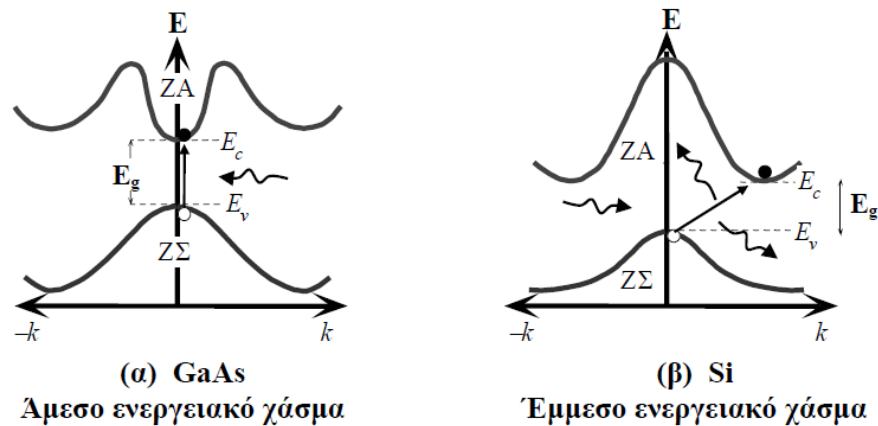
### 2.1.6 Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών είναι οι οπτικές τους ιδιότητες. Δηλαδή τα φαινόμενα που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Εξεταζόμενα από την σκοπιά της θεωρίας ζωνών ξεχωρίζουν δυο διαδικασίες, η εκπομπή και η απορρόφηση. 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 διέγερση του ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας να δημιουργηθεί ένα δέσμιο σύστημα το οποίο αλληλεπιδρά με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Η κατάσταση αυτή είναι το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής και ονομάζεται εξιτόνιο (exciton) και έχει την δικιά του ενέργεια σύνδεσης η οποία δίνεται από τον τύπο:

$$E_{ex} = -\frac{(m_r^* e^4)}{8h^2 \epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

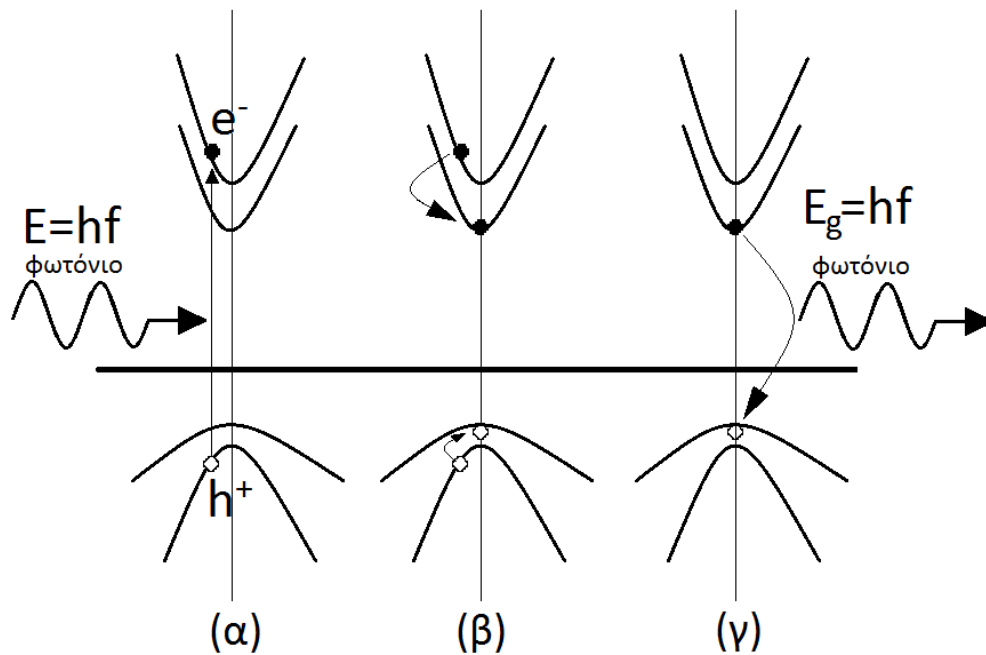
όπου  $n$  είναι ένας ακέραιος αριθμός που υποδηλώνει το εξιτονικό ενεργειακό επίπεδο,  $n=1,2,3,\dots$ ,  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και  $m_r^*$  η ανηγμένη ενεργός μάζα εξιτονίου η οποία εξαρτάται εξαρτάται από τις ενεργές μάζες ηλεκτρονίου και οπής του υλικού ως εξής:  $m_r^* = \frac{m_e^* m_{hh}^*}{m_e^* + m_{hh}^*}$ . 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 ακτινοβολουσών 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 είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος με ιδιότητες όπως, υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλη ευκινησία φορέων, υψηλός βαθμός διαφάνειας, καλή ευστάθεια, ευκολία επεξεργασίας, χαμηλή τοξικότητα και χαμηλό κόστος. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν το ZnO κατάλληλο για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές όπως διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια, φωτοβολταϊκά στοιχεία κ.α. 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 κάτωθι πίνακα.

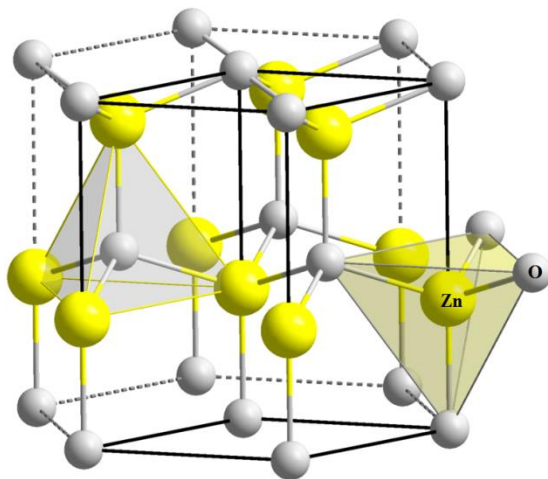
Μορφή	Κρυσταλλικό στερεό
Χρώμα	Λευκό
Πυκνότητα	5,61 g/cm <sup>3</sup>
Μοριακή μάζα	81,408 g/mol
Σημείο βρασμού	2.360 °C
Σημείο τήξης	1.975 °C
Διαλυτότητα στο νερό	Αμελητέα (διαλυτό σε οξέα ή αλκάλια)



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

Το ZnO έχει ευρύ 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) <sup>[4]</sup>. 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  $a=3.2495\text{\AA}$ . <sup>[4]</sup> Η δομή του βουρτσίτη αποτελείται ουσιαστικά από

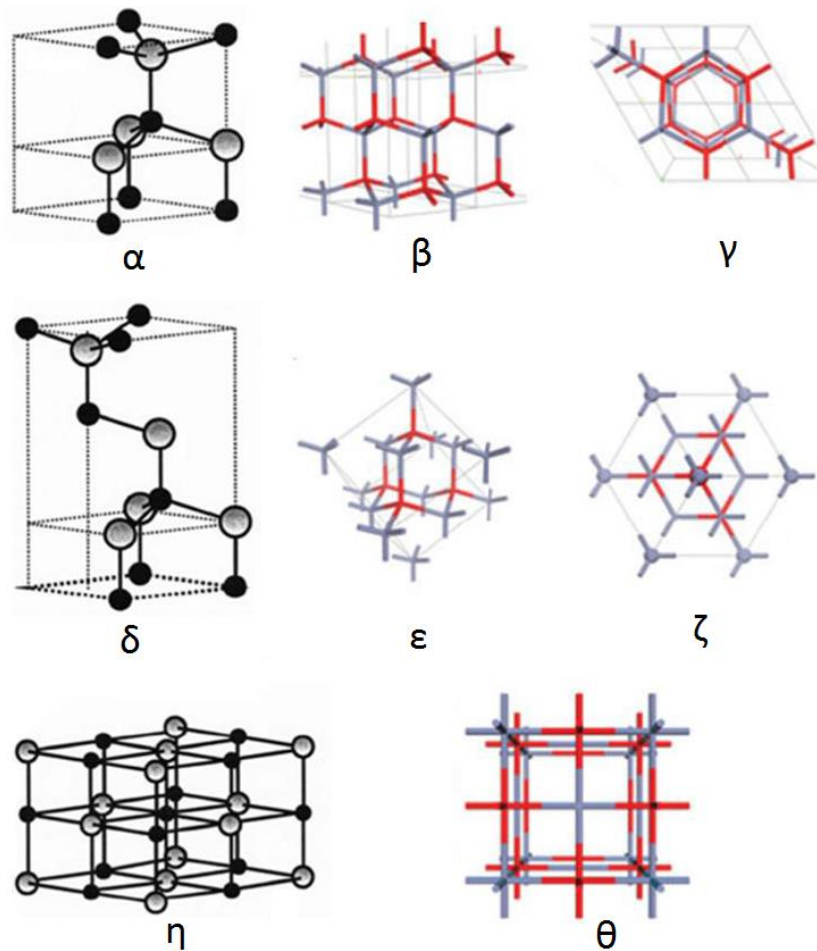
εναλλασσόμενα επίπεδα ατόμων Zn και O κάθετα κατά μήκος του άξονα c. Τα εναλλασσόμενα επίπεδα αποτελούνται από τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα  $O^{2-}$  και  $Zn^{2+}$ .



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  $\{10\bar{1}0\}$  οι οποίες έχουν άλλες χημικές (λιγότερο ενεργές) ιδιότητες.

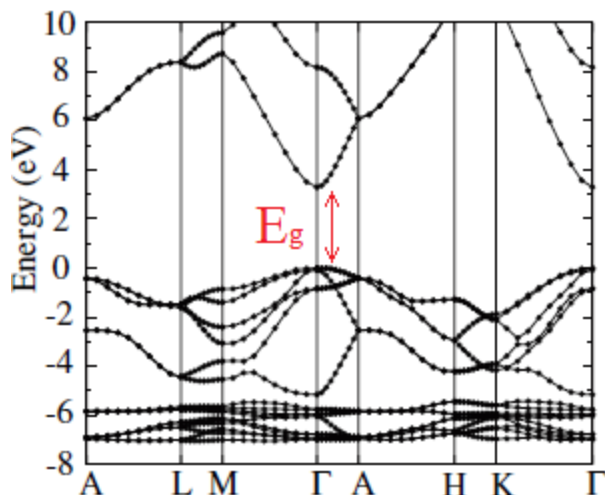
Το ZnO με δομή σφαλερίτη είναι μετασταθές και μπορεί να σταθεροποιηθεί μόνο με ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε κυβικά υποστρώματα όπως τα ZnS, GaAs/ZnS και Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, απεικονίζοντας τοπολογική συμβατότητα για να ξεπεραστεί η ενδογενής τάση σχηματισμού της δομής του βουρτσίτη. Υπό σχετικά υψηλές πιέσεις ( $P > 10$  Gra) το ZnO μπορεί να κρυσταλλωθεί και στην τρίτη δομή αυτή του άλταος. 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 και τις κενές πλεγματικές θέσεις O.



Εικόνα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση δομής βουρτσιτή(α, β, γ), δομής σφαλερίτη(δ, ε, ζ) και NaCl(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, 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  $\Gamma$  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 καταστάσεις που εισάγουν 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 γίνεται αρκετά πολύπλοκο 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 ενδότετο ένα άτομο ψευδαργύρου, σε οκταεδρική ή τετραεδρική διάταξη. Παρακάτω αναφέρουμε ενδεικτικά τις σημαντικότερες ατέλειες στο ZnO [4].

#### Ενδότετα άτομα

**Ψευδαργύρου:** Οι ατέλειες ατόμων ψευδαργύρου σε ενδότετες 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 ενδότετες 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 ενδότετα άτομα του ψευδαργύρου θεωρείται ότι οι ατέλειες κενών πλεγματικών θέσεων ψευδαργύρου ( $V_{Zn}$ ) λειτουργούν σαν αποδέκτες, πράγμα το οποίο είναι γενικά αποδεκτό.

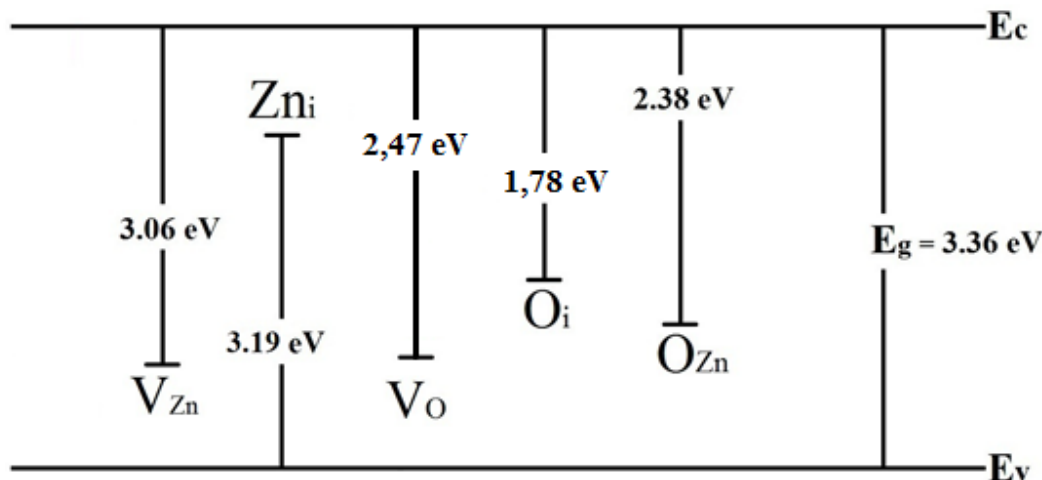
**Οξυγόνου:** Οι ατέλειες κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου ( $V_O$ ) συμφωνείται γενικά ότι παίζουν ρόλο δοτών με αρκετές προσεγγίσεις ως προς το πιο είναι το ενεργειακό τους επίπεδο.

Στην εικόνα 2.15 φαίνονται σχηματικά οι ενεργειακές καταστάσεις που εισάγονται στο χάσμα του ZnO από τις ενδογενείς ατέλειες

#### Προσμίξεις

Όπως αναφέρθηκε, στους ημιαγωγούς εισάγονται προσμίξεις προκειμένου να βελτιωθούν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Έτσι και στο ZnO υπάρχει μια πληθώρα στοιχείων όπως το φθόριο, το βόριο, το αλουμίνιο, το γάλλιο, το ίνδιο και ο κασσίτερος που λειτουργούν ως δότες. Προσθέτοντας λοιπόν, άτομα των προαναφερθέντων προσμίξεων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO επιτυγχάνεται

βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Από τα μέταλλα της ομάδας III του περιοδικού πίνακα που αναφερθήκαν, το αλουμίνιο, ως φθινό, μη τοξικό και σε αφθονία μέταλλο, είναι ιδανικό για χρήση ως πρόσμιξη για το ZnO [4]. Πιο συγκεκριμένα, τα άτομα του αλουμινίου αντικαθιστούν άτομα ψευδάργυρου στο κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργώντας έτσι μια ζώνη πολύ κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας, προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στο ZnO.



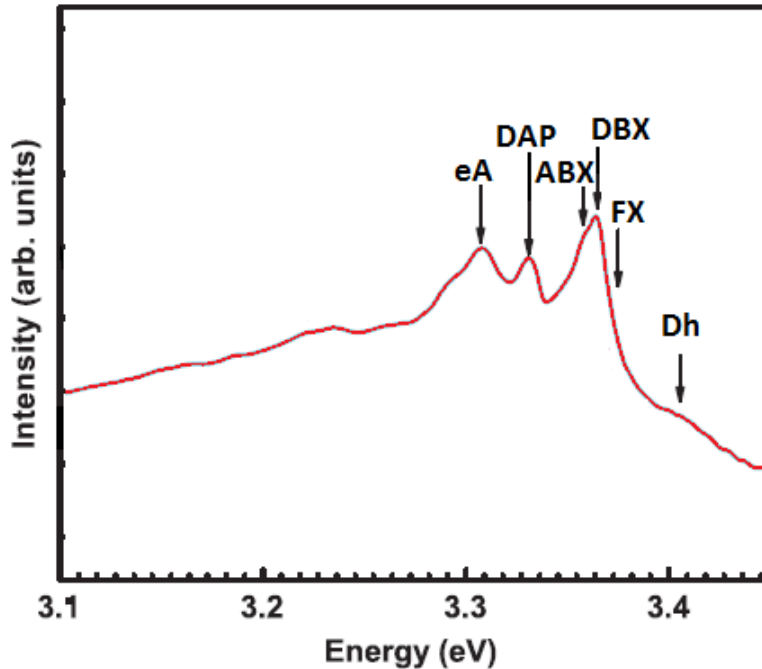
Εικόνα 2.15: Προσέγγιση διαγράμματος ενεργειακών καταστάσεων ατελειών ZnO. Όπου  $O_{Zn}$ : οξυγόνο στη θέση ψευδαργύρου (antisite oxygen),  $O_i$ : ενδόθετο οξυγόνο (interstitial oxygen),  $V_o$ : κενό οξυγόνου (oxygen vacancy),  $Zn_i$ : ενδόθετος ψευδάργυρος (interstitial zinc),  $V_{Zn}$ : κενό ψευδαργύρου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

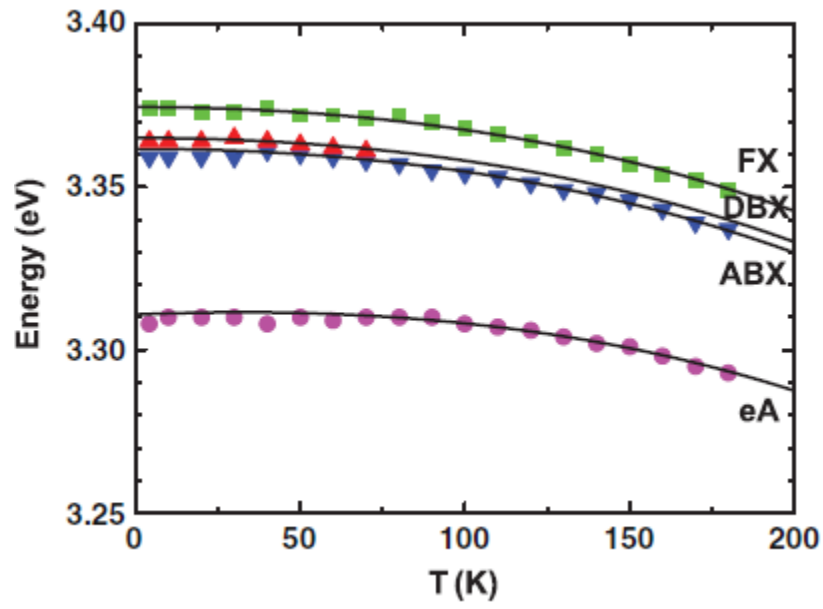




Εικόνα 2.16: Διάγραμμα φάσματος εκπομπής ZnO στο UV με σημειωμένες εξιτονικές κορυφές.

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  $\alpha$  και  $\beta$  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. Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι η 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 επιφάνειας, 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.

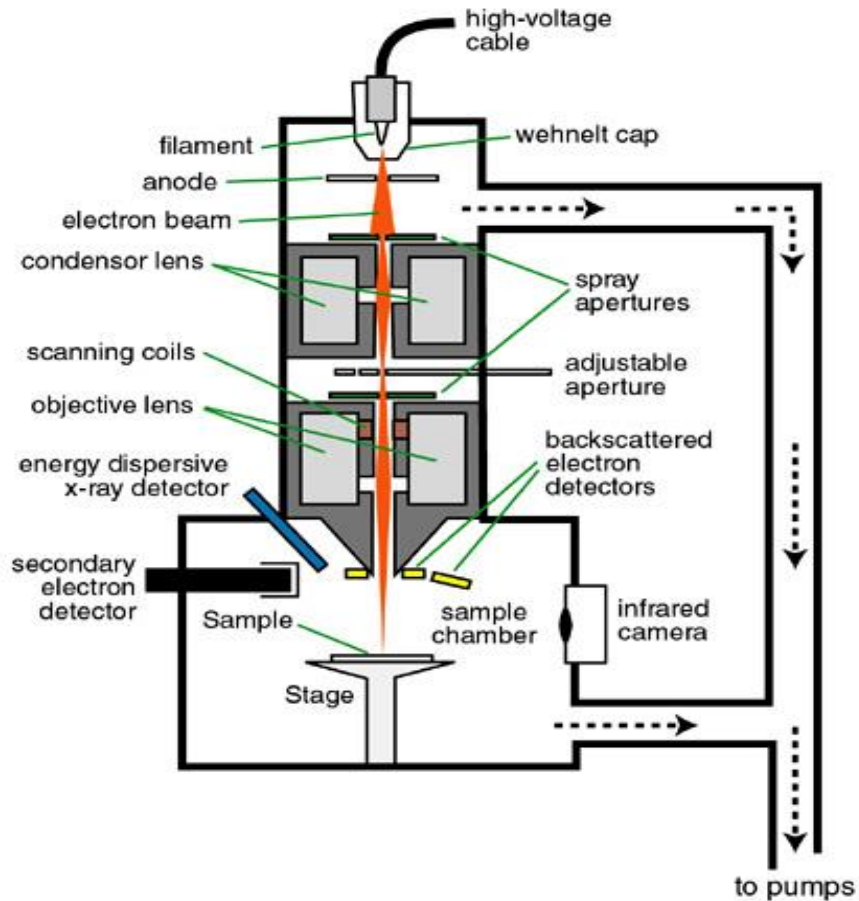
Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam). Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης (ηλεκτρομαγνητικοί φακοί),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

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.

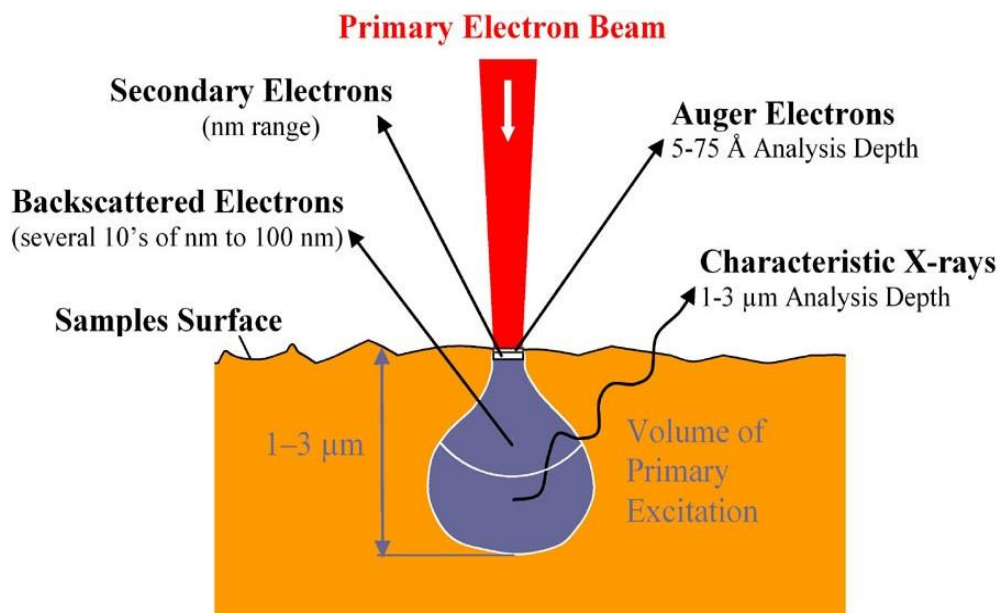
Σύστημα κενού: Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Διαφορετικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών.



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  $180^\circ$  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 εμφανίζουν κάποιες ομοιότητες.

### 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, φωτόνιο το οποίο εκπέμπεται από αποδιέγερση ηλεκτρονίου σε κενή θέση, απορροφάται από άλλο εσωτερικό ηλεκτρόνιο το οποίο εκπέμπεται.

### **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 νανοσωματιδίων ZnO που παρασκευάστηκαν, λήφθηκαν 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)**

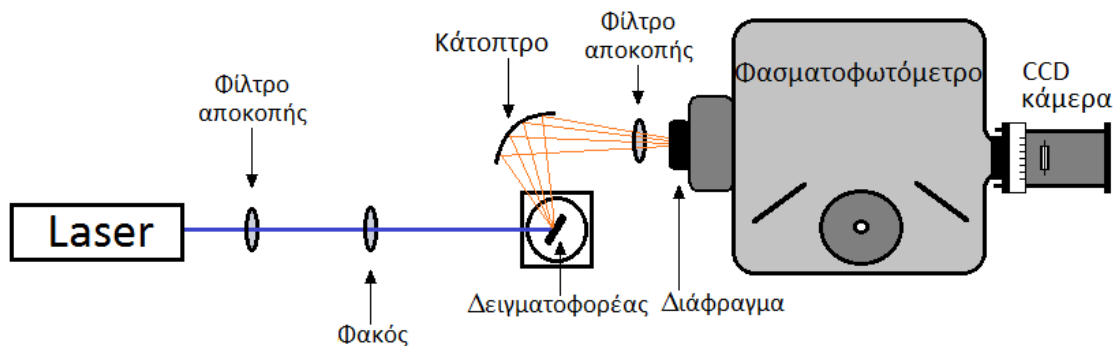
Η φωτοφωταύγεια (PL), είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα υλικό απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και έπειτα επανακτινοβολεί φωτόνια. Υπό το πρίσμα της κβαντομηχανικής, αυτό μπορεί να περιγραφεί ως μία διέγερση σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και στη συνέχεια μία επιστροφή σε μία χαμηλότερη ενεργειακή 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 ημιαγώγιμου κρυστάλλου (δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής). Το σύστημα υφίσταται μια μη ακτινοβολούσα 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 φωτοδιεγείρομενο υλικό. Το φάσμα φωτοφωταύγειας παρέχει τις ενέργειες μετάβασης, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον καθορισμό των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το φάσμα εκπομπής ενός ημιαγώγιμου καθορίζεται και επηρεάζεται όχι μόνο από το ενεργειακό του χάσμα, αλλά συχνά και σε μεγάλο βαθμό, από τις προσμίξεις, τις

συγκεντρώσεις και τις ατέλειές 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 προσδεδεμένα 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. Η διάταξη PL, που χρησιμοποιήθηκε 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 φωτός που συλλέγεται. Σε όλες τις μετρήσεις που έγιναν στην παρούσα μελέτη η ρύθμισή του ήταν στα 500  $\mu\text{m}$ . 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  $\lambda=325$  nm που αντιστοιχεί σε φωτόνια  $\sim 3.82$  eV. Καθώς το ZnO που μελετήθηκε έχει  $E_g$  μικρότερο από αυτή την ενέργεια και έτσι είναι δυνατή διέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Το φασματοφωτόμετρο είναι το μοντέλο “iHR320” της εταιρείας HORIBA-JOBIN

ΥVON. 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  $\lambda$  της ακτινοβολίας. Οι ακτίνες X αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 - 10Å (1 Angstrom = 0.1 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 1Å και είναι ίσες μεταξύ.

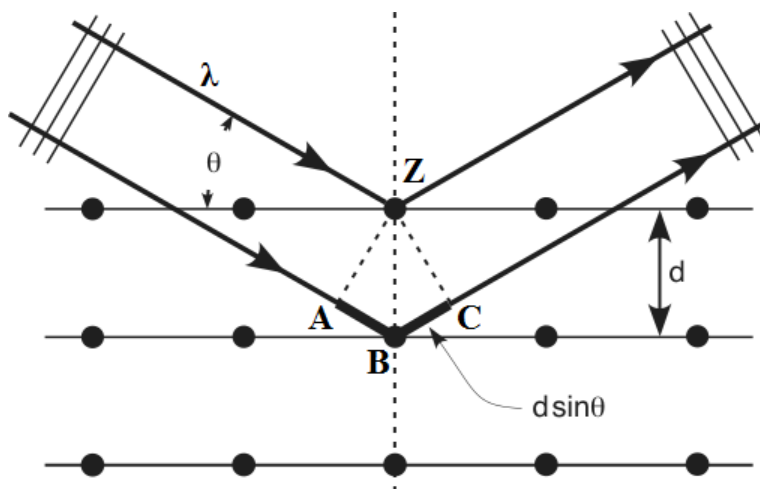
Οι ακτίνες X θεωρούμενες κύματα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προσκρούουν σε άτομα του πλέγματος του κρυστάλλου (και κυρίως στα ηλεκτρόνια τους). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται δευτερογενή σφαιρικά κύματα προερχόμενα από τα άτομα ίδιου μήκους κύματος και φάσεως με την προσπίπτουσα δέσμη (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,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων X,  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης τους στον κρύσταλλο και  $n$  ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3... 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 συμβάλλουν 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



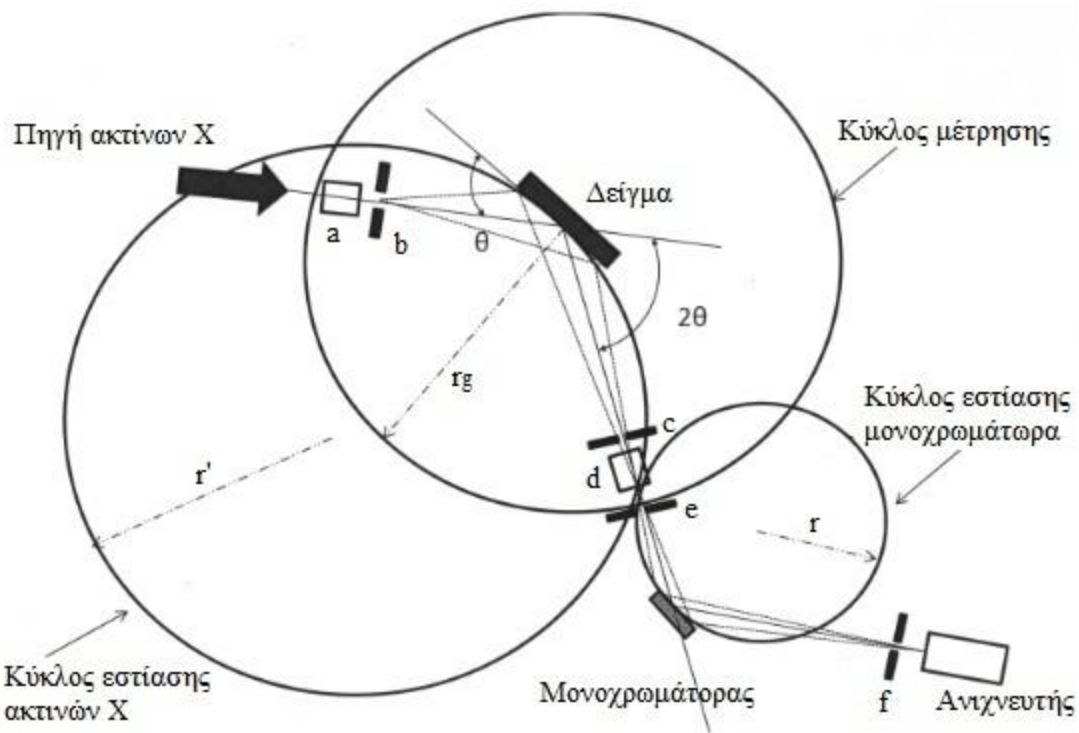
δεύτερη ακτίνα θα διανύσει επιπλέον απόσταση ίση με  $AB + AC$  θα πρέπει  $n\lambda = AB + BC$ . Αλλά,  $AB = d\sin\theta$  και  $AB = BC$  οπότε τελικά:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ .



Εικόνα 2.21: Ανάκλαση Bragg από κρυσταλλικά επίπεδα.

Στην πράξη με τη βοήθεια της σχέσης Bragg έχοντας μετρήσει την γωνία  $\theta$  για την οποία το αποτέλεσμα της περίθλασης εμφανίζεται ως μέγιστο και για γνωστό μήκος κύματος  $\lambda$ , 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/ $\theta$ -ανιχνευτής/ $2\theta$  (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 μονοχρωμάτων και επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος και στη συνέχεια προσπίπτουν στο δείγμα. 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  $\theta$ , ενώ ο πακτωμένος σε βραχίονα ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία  $2\theta$ , 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.



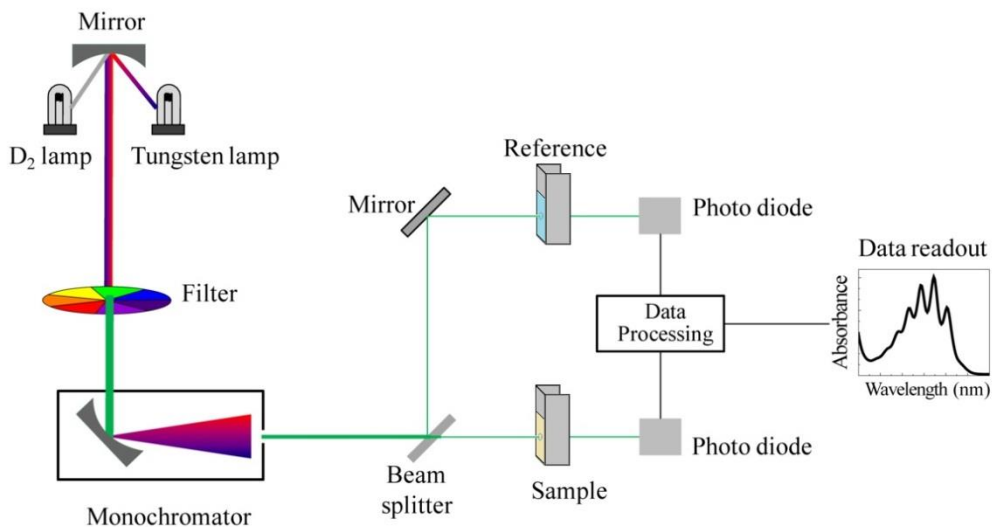
Εικόνα 2.22: Σχηματική αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης περιθλασιμετρίας ακτίνων X.

#### 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 φασματοσκοπία 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 (Vis 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.

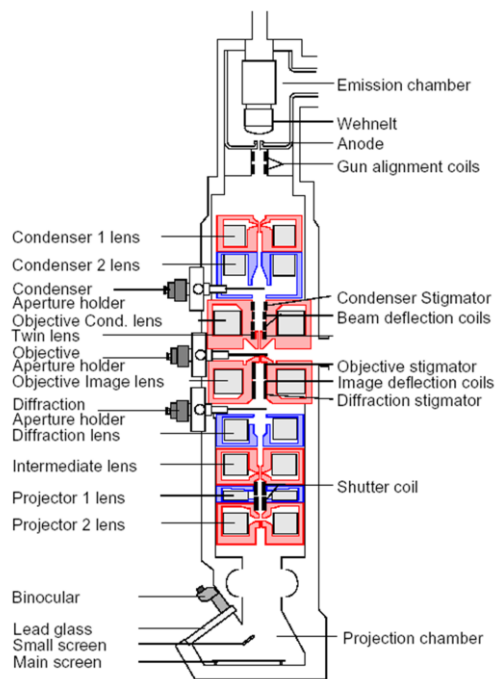
Από την εικόνα 2.23 διαπιστώνεται ότι ένα φασματοφωτόμετρο απορρόφησης UV-Vis αποτελείται από τα εξής μέρη: Δύο φωτεινές πηγές: λαμπτήρας δευτερίου ( $D_2$  lamp) για το υπεριώδες και λαμπτήρας βολφραμίου (Tungsten lamp) για το ορατό. Τα κάτοπτρα (Mirrors) που κατευθύνουν την δέσμη του φωτός. Τον μονοχρωμάτορα (monochromator) για την επιλογή των μηκών κύματος. Ο μονοχρωμάτορας (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, φωτολχνίες 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 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  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης και  $E$  η ενέργεια των φωτονίων. Το προκύπτον γράφημα εμφανίζει ένα διακριτό γραμμικό τμήμα το

οποίο υποδηλώνει την έναρξη της απορρόφησης. Εκτελώντας λοιπόν σε αυτή την περιοχή μια γραμμική προσέγγιση και διαιρώντας από την ευθεία που προέκυψε την τετμημένη με την κλίση, προκύπτει το οπτικό χάσμα του ημιαγωγού.

### 2.3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

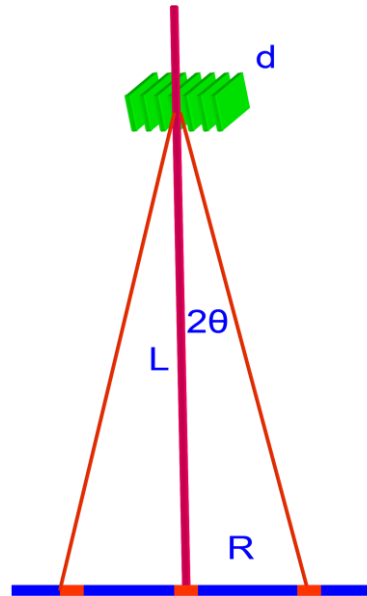
Στο Σχήμα 21 παρουσιάζονται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και η φωτογραφία ενός Philips CM20 TEM.



Σχήμα 2.24.: Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και φωτογραφία ενός FEI CM20 TEM

Αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μία τάση 100-200kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.

Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας ενός TEM θα πρέπει να ανατρέξουμε στους μηχανισμούς ελαστικής σκέδασης και συγκεκριμένα για κρυσταλλικά δείγματα στο νόμο του Bragg. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται σχηματικά η περίθλαση των ηλεκτρονίων της δέσμης από μία ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος.

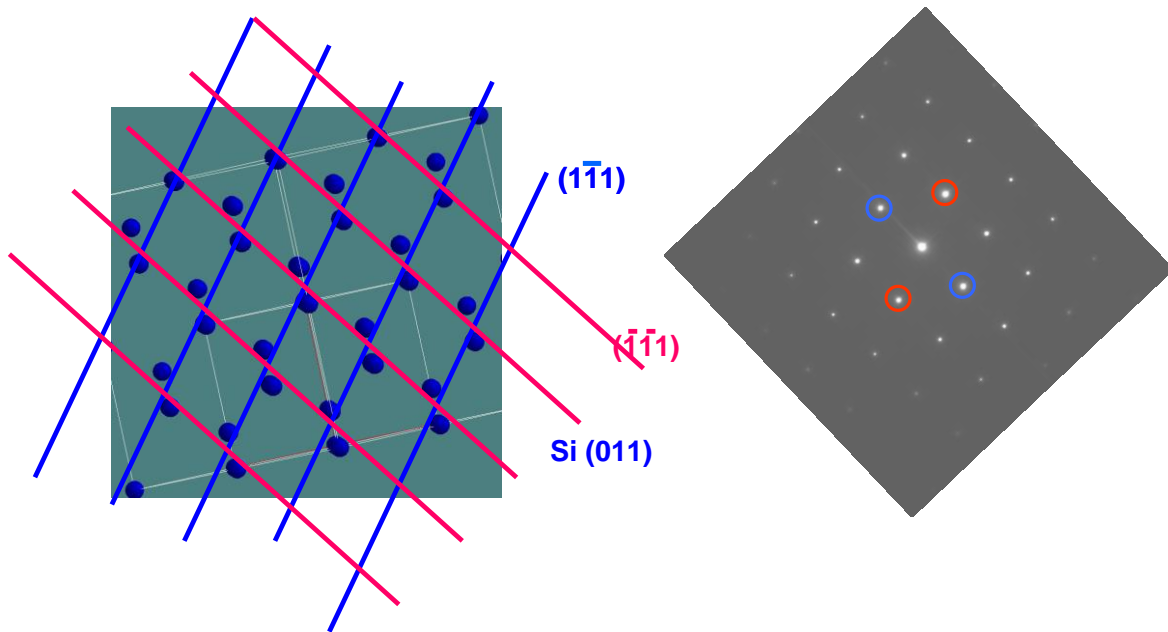


Σχήμα 2.25: Σχηματική περίθλαση Bragg  
στο TEM

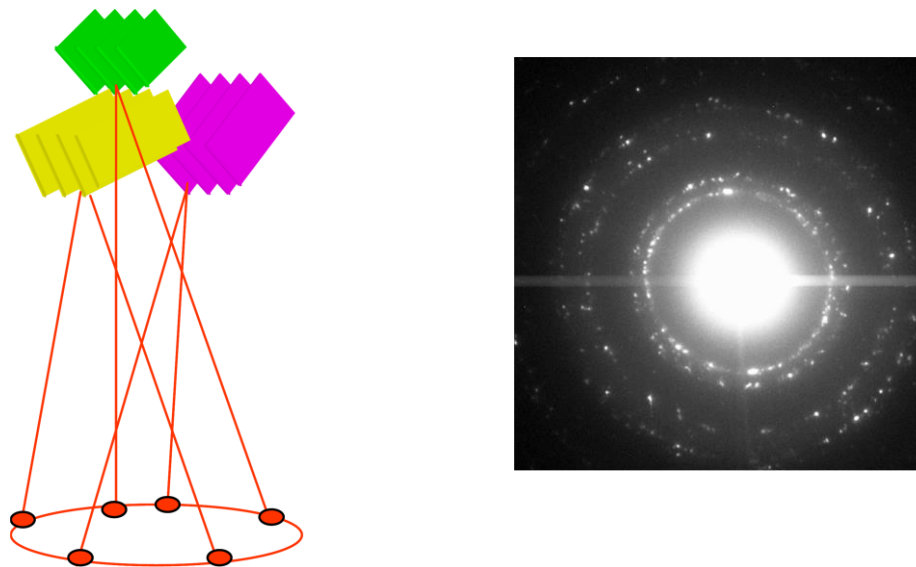
Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία  $2\theta$  και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση  $R$  από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Η γωνία σκέδασης είναι πολύ μικρή ( $\sim mrad$ ) και κατά συνέπεια  $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$ , οπότε η σχέση γίνεται:

$$Rd = \lambda L$$

Γνωρίζοντας το μήκος  $L$ , το μ.κ. των ηλεκτρονίων  $\lambda$  και μετρώντας την απόσταση  $R$  από την παραπάνω σχέση είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση  $d$  των επιπέδων του υλικού. Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται μια σχηματική παράσταση ενός μονοκρυστάλλου  $Si$ , όπως φαίνεται παράλληλα με την διεύθυνση  $[011]$  και η αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων λόγω των επιπέδων  $\{1-11\}$  και  $\{-1-11\}$  του  $Si$ . Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής με διαστάσεις μερικά nm ενός υλικού ή την σχετική διάταξη διαφορετικών δομών μέσα σε ένα υλικό. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους εφόσον ομοειδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό όπως φαίνεται στο Σχήμα 24



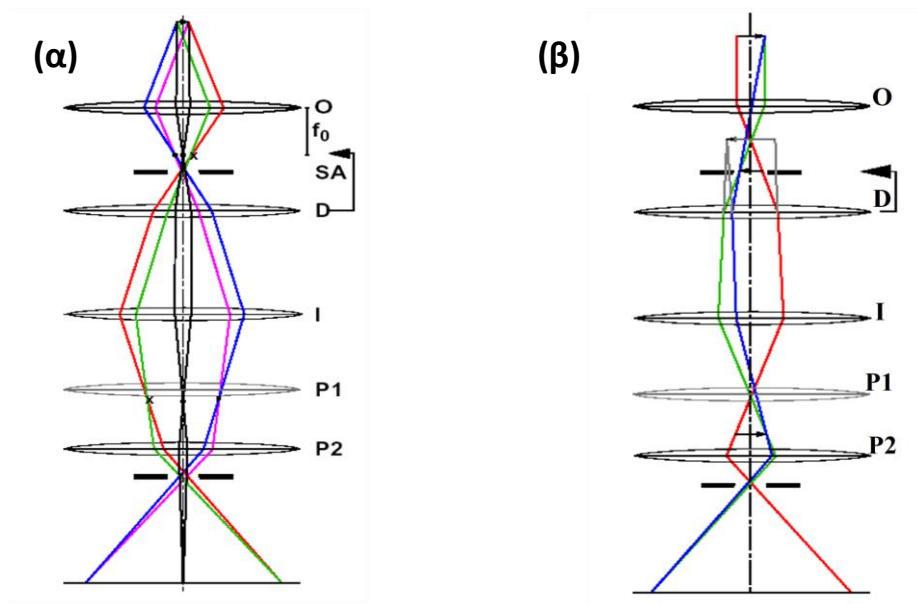
Σχήμα 26α: Σχηματική αναπαράσταση μονοκρυστάλλου Si και αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων



Σχήμα 2.26β: Σχηματισμός εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων από πολυκρυσταλλικό υλικό

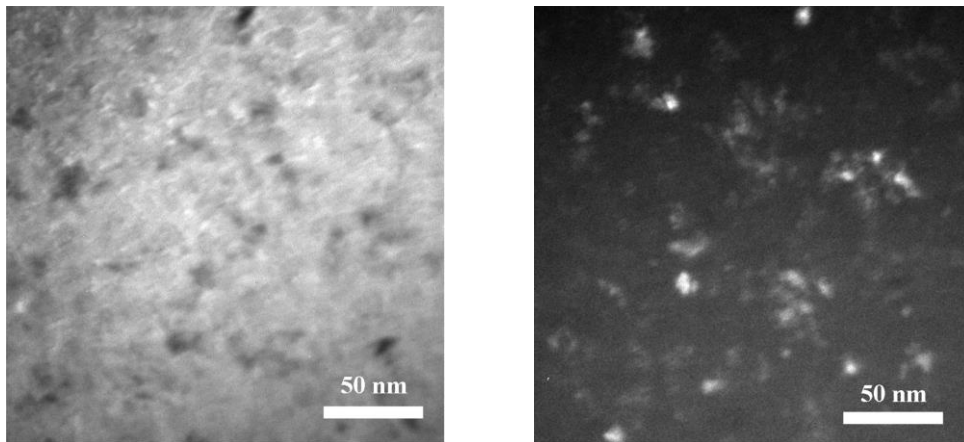
Για το σχηματισμό εικόνας περίθλασης εστιάζουμε τον ενδιάμεσο φακό στο πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού και επιλέγουμε την περιοχή του δείγματος που θέλουμε να αναλύσουμε με το διάφραγμα επιλογής περιοχής όπως φαίνεται στο Σχήμα α. Εάν ο ενδιάμεσος φακός εστιαστεί στο επίπεδο ειδώλου του αντικειμενικού φακού τότε παίρνουμε εικόνα του ειδώλου του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 25β. Σημειωτέον ότι με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού

επιλέγουμε αν και ποιά από τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί σκέδαση συμμετέχουν στην δημιουργία της εικόνας.



Σχήμα 2.27: Σχηματικό διάγραμμα των ηλεκτρονίων της δέσμης κατά τη λήψη (α) εικόνας περίθλασης και (β) εικόνας φωτεινού πεδίου στο TEM

Το κοντράστ σε μία εικόνα φωτεινού πεδίου οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος. Σκουρόχρωμες παρουσιάζονται οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρότερα. Σε ένα δείγμα που αποτελείται από διάφορα στοιχεία οι περιοχές που περιέχουν τα βαρύτερα στοιχεία σκεδάζουν εντονότερα τα ηλεκτρόνια και φαίνονται πιο σκούρες. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το δείγμα έχει διαφορετικά πάχη. Σε ένα κρυσταλλικό δείγμα η σκέδαση Bragg είναι ο πύο σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση κοντράστ γιατί είναι δυνατό με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού να αποκλείσουμε ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να συνεισφέρουν στην εικόνα. Στο Σχήμα 26α παρουσιάζεται μια εικόνα φωτεινού πεδίου ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος Si. Οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg φαίνονται σκούροι. Αν αντίθετα με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε μόνο στα ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να σχηματίσουν εικόνα, η οποία ομομάζεται εικόνα σκοτεινού πεδίου, τότε φωτεινοί φαίνονται οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη περίθλασης, Σχήμα 26β.



Σχήμα 2.28: Εικόνα (α) φωτεινού και (β) σκοτεινού πεδίου πολυκρυσταλλικού Si.

Η διακριτική ικανότητα του TEM δίνεται από την σχέση

$$r=1.21 \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$$

όπου  $\lambda$  το μ.κ. των ηλεκτρονίων της δέσμης και  $C_s$  η σφαιρική εκτροπή του αντικειμενικού φακού. Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0.15-0.35nm.



### 3. Πειραματικό Μέρος

Σε αυτή την ενότητα θα παρατεθούν όλες οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν προκειμένου να παρασκευασθούν τα υπό μελέτη δείγματα νανοσωματιδίων ZnO καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό τους.

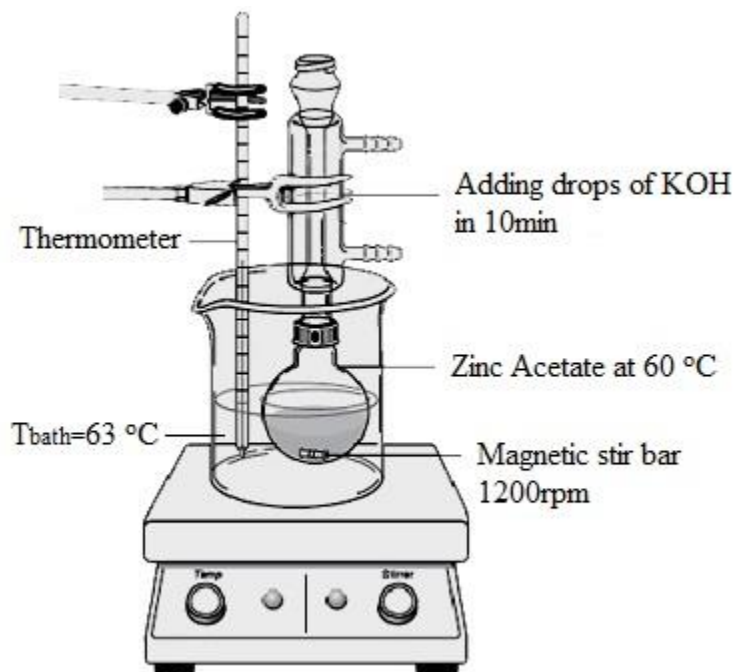
Πιο συγκεκριμένα θα αναφερθούμε στην χημική μέθοδο παρασκευής του αιωρήματος νανοσωματιδίων που χρησιμοποιήθηκε <sup>[7]</sup>, για τρεις διαφορετικές κατηγορίες νανοσωματιδίων. Μέσου μεγέθους περίπου 3,5-4,5 nm, μέσου μεγέθους 6,5-7,5 nm και τέλος μέσου μεγέθους 3,5-4,5 nm και ντοπαρισμένα με αλουμίνιο (Al). Στη συνέχεια θα παρατεθεί η μέθοδος καθαρισμού των υποστρωμάτων και η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων. Θα αναφερθούν οι θερμικές διεργασίες τις οποίες πέρασαν τα δείγματα και τέλος θα γίνει ανάλυση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού τους.

#### 3.1 Παρασκευή αιωρήματος νανοσωματιδίων

##### 3.1.1 Νανοσωματίδια μεγέθους 3,5 nm (N21)

- **Βήμα 1.** Παρασκευή δυο διαλυμάτων
  1. 2,65 gr διενυδατωμένου οξικού ψευδαργύρου ( $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ ) (zinc acetate dihydrate) (14,4 mmol) σε 125ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη διάλυση του.
  2. 1.48g καυστικού καλίου (KOH) (26,4 mmol) σε 65ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση όπως παραπάνω.
- **Βήμα 2.** Τοποθέτηση του διαλύματος 1 σε τρίστομη φιάλη και εντός θερμού λουτρού στους 63 °C και αναμονή έως ότου το διάλυμα φτάσει στους 60 °C. Το σύστημα αναδεύεται πάνω σε μαγνητική θερμαινόμενη πλακά. Αναπαράσταση του συστήματος φαίνεται παρακάτω (εικόνα 3.12).
- **Βήμα 3.** Σταδιακό άδειασμα του διαλύματος 2. στην τρίστομη φιάλη, σε διάστημα περίπου 10 λεπτών. Αυτό επιτεύχθηκε με την χρήση προχοϊδας με στρόφιγγα για έλεγχο της ροής. Κατά την διάρκεια αυτού του βήματος παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα 5 λεπτά το διάλυμα γίνεται θολό αλλά μετά από περίπου αλλά 5 λεπτά επιστρέφει σε διαυγή μορφή. Αυτό οφείλεται στον αρχική δημιουργία και συσσωμάτωση υδροξειδίου του ψευδάργυρου, το οποίο όμως στη συνέχεια διαλύεται σταδιακά και δημιουργούνται τα νανοσωματίδια του ZnO.
- **Βήμα 4.** Ύστερα από 1h και 15min τα νανοσωματίδια αρχίζουν να καθιζάνουν και το διάλυμα γίνεται θολό. Αφήνουμε για περίπου 2h παντα σε θερμοκρασία 60 °C με γρήγορη ανάδευση.
- **Βήμα 5.** Αφαιρούμε την φιάλη του διαλύματος από το θερμό λουτρό, ενώ σταματάμε την ανάδευση και αφαιρούμε την μπάρα ανάδευσης, επιτρέποντας στα σχηματισμένα σωματίδια να καθιζάνουν στον πυθμένα της φιάλης για άλλες 2h.

Στη συνέχεια ακολουθείται μια διαδικασία πλύσεων και φυγοκέντρησης προκειμένου να διαχωριστούν τα νανοσωματίδια από τα κατάλοιπα της αντίδρασης.



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης για την παρασκευή διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO.

### Στάδιο φυγοκέντρησης:

- 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 φυγοκέντρησης 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 45ml καθαρής μεθανόλης, τα αναδεύουμε καλά με το χέρι και τα τοποθετούμε σε λουτρό υπερήχων για 10min 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 ποσότητα χλωροφορμίου. Αναδεύουμε και προσθέτουμε στη συνέχεια 25ml καθαρής μεθανόλης.
- Αδειάζουμε το περιεχόμενο κάθε φιαλιδίου σε μία ογκομετρική φιάλη. Το ημιδιαφανές, ελαφρώς γαλακτερό **αιώρημα των νανοσωματιδίων ZnO** είναι πλέον έτοιμο.

### 3.1.2 Νανοσωματίδια μεγέθους 7 nm (N22)

- **Βήμα 1.** Παρασκευή δυο διαλυμάτων
  1. 5,99 gr διενυδατωμένου οξικού ψευδαργύρου ( $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ ) (zinc acetate dihydrate) (28,80 mmol) σε 125ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση στις 800rpm σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη διάλυση του
  2. 2,69g καυστικού καλίου (KOH) (32,80 mmol) σε 65ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση όπως παραπάνω.
- Τα **βήματα 2-5** παραμένουν ίδια με την **μέθοδο 1** καθώς και η διαδικασία των πλύσεων.

### 3.1.3 Νανοσωματίδια μεγέθους 3,5 nm με προσμίξεις αλουμινίου 1% (NA9)

Στην παρούσα διαδικασία αντικαταστήσαμε μέρος του διενυδατωμένου οξικού ψευδαργύρου ( $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ ) (zinc acetate dihydrate) με ακετυλακετονικό αλουμίνιο ( $Al(C_5H_7O_2)_3$ ), προκειμένου να ενσωματωθούν στην δομή των νανοσωματιδίων ενδόθετα άτομα αλουμινίου σε αναλογία 1%. Το ποσοστό 1 at% επιλέχθηκε καθότι στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε αυτό το ποσοστό προσμίξεων αλουμινίου το  $ZnO$  παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας.

- **Βήμα 1** Παρασκευή δυο τελικών διαλυμάτων με την κάτωθι διαδικασία:
  - i. 2,615 gr διενυδατωμένου οξικού ψευδαργύρου ( $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ ) (zinc acetate dihydrate) (14,25 mmol) σε 100ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση στις 800rpm σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη διάλυση του
  - ii. 0,047 gr ακετυλακετονικό αλουμίνιο ( $Al(C_5H_7O_2)_3$ ) (Aluminum Acetylacetonate) (0,114 mmol) σε 25ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση στις 800rpm σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη διάλυση του
  1. Ανάδευση του διαλύματος i & ii σε κοινό δοχείο για άλλα 30 min σε θερμοκρασία δωματίου προκειμένου να έχουμε 125 ml διαλύματος.
  2. 1.48g καυστικού καλίου (KOH) (26,4 mmol) σε 65ml καθαρής μεθανόλης. Ανάδευση όπως παραπάνω.
- Στη συνέχεια ακολουθούνται τα **βήματα 2-5** της **μεθόδου 1** καθώς και η διαδικασία των πλύσεων.

### 3.2 Παρασκευή δειγμάτων

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν οι διαδικασίες οι οποίες ακολουθήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων του ZnO. Παρασκευάστηκαν δυο ειδών δείγματα, λεπτά υμένια με την μέθοδο της περιστροφικής επίστρωσης (spin coating) πάνω σε γυάλινα υποστρώματα και πολύ παχιά υμένια που ως υπόστρωμα τους χρησιμοποιήθηκε οξειδωμένο πυρίτιο.

Αναλυτικότερα, τα γυάλινα υποστρώματα με διαστάσεις 2,5 mm x 5 mm και πάχος 0,5 mm είναι κατασκευασμένα από βοριοπυριτικό γυαλί από την Delta Technologies Inc. Τα γυαλιά αυτά, κόβονταν στην μέση προκειμένου να δημιουργηθούν πλακίδια 2,5 mm x 2,5 mm και στην συνέχεια γινόταν προσεκτικός καθαρισμός τους και τέλος γινόταν η περιστροφική επίστρωση.

Ο σχολαστικός καθαρισμός των γυάλινων υποστρωμάτων αποτέλεσε ένα βήμα ιδιαίτερης σημασίας για τη μετέπειτα εναπόθεση λεπτών υμενίων ZnO. Όσο πιο σχολαστικά καθαρισμένα ήταν τα υποστρώματα, τόσο μεγαλύτερη ομοιογένεια και συνοχή είχαν τα υμένια. Σημειώνουμε, επίσης, ότι σε όλη τη διάρκεια του καθαρισμού, χρησιμοποιούνταν 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. Επιπρόσθετα, οτιδήποτε έρχονταν σε επαφή με τα υποστρώματα, π.χ. λαβίδες ή ποτήρια ζέσεως μέσα στα οποία γίνονταν ο καθαρισμός, φροντίζαμε πρωτίστως να έχουν καθαριστεί και αυτά (απεσταγμένο νερό, καθαρή ακετόνη, καθαρή αιθυλική αλκοόλη).

Τα στάδια που ακολουθήθηκαν κατά τον καθαρισμό είναι τα εξής:

- Αρχικά, σε ένα ποτήρι ζέσεως, παρασκευαζόταν ένα αλκαλικό υδατικό διάλυμα (απεσταγμένο νερό + 2% v/v Hellmanex).
- Εν συνεχεία, τοποθετούνταν μέσα στο διάλυμα μία ειδική βάση από Teflon με πέντε γυάλινα υποστρώματα και το ποτήρι ζέσεως εμβαπτιζόταν σε λουτρό υπερήχων για τράντα λεπτά.
- Μετά από τριάντα λεπτά, η βάση με τα δείγματα ξεπλενόταν σχολαστικά με άφθονο απεσταγμένο νερό και τοποθετούνταν πάλι σε καθαρό ποτήρι ζέσεως με απεσταγμένο νερό. Ακολουθούσε λουτρό υπερήχων για πέντε λεπτά. Το συγκεκριμένο βήμα γίνεται δύο φορές.
- Έπειτα, η βάση με τα δείγματα τοποθετούνταν πάλι σε καθαρό ποτήρι ζέσεως με καθαρή ακετόνη. Και πάλι ακολουθούσε λουτρό υπερήχων για δέκα λεπτά.
- Σε αυτό το βήμα επαναλαμβανόταν η προηγούμενη διαδικασία, χρησιμοποιώντας όμως τώρα καθαρή IPA (2-προπανόλη).
- Τέλος, με τη χρήση υδροβολέα ξεπλένοταν σχολαστικά το κάθε υπόστρωμα ξεχωριστά με απεσταγμένο νερό και στέγνωσε χρησιμοποιώντας ροή αζώτου με πίεση.

Μετά τον σχολαστικό καθαρισμό, ακολουθούσε **περιστροφική επίστρωση** με τα κάτωθι βήματα:

- Με χρήση σταγονόμετρου, ποσότητα αιωρήματος νανοσωματιδίων, τοποθετούνταν πάνω στο υπόστρωμα μέχρις ότου να καλυφθούν τα  $\frac{3}{4}$  της επιφάνειας.
- Στη συνέχεια περιστρεφόταν με την χρήση διάταξης (spin coater) με 2000 rpm για 120 sec.
- Έπειτα γινόταν άμεση ανόπτηση στους 80 °C για 10 min προκειμένου να στεγνώσει τελείως ο διαλύτης.
- Αυτή η αλληλουχία ακολουθούνταν 6 φορές.
- Τέλος, τα δείγματα ανοπτήονταν με διάφορες διαδικασίες που θα παρατεθούν στη συνέχεια.

Όσον αφορά τη μέθοδο παρασκευής δειγμάτων με υπόστρωμα πυριτίου, το δισκίο οξειδωμένου πυριτίου κοβόταν με τέτοιο τρόπο ώστε να υποστρώματα να ήταν διαστάσεων 1 cm x 1 cm περίπου. Καθαρισμός δεν χρειαζόταν καθότι η επιφάνεια είναι καθαρισμένη από το εργοστάσιο παρασκευής. Τα βήματα που ακολουθούνταν ήταν τα εξής:

- Με χρήση σταγονόμετρου, ποσότητα αιωρήματος νανοσωματιδίων, τοποθετούνταν πάνω στο υπόστρωμα μέχρις ότου να καλυφθεί πλήρως η επιφάνεια.
- Αφηνόταν να στεγνώσει ο διαλύτης για 10 min.
- Στη συνέχεια ανοπτήονταν στους 80°C για 10 min προκειμένου να στεγνώσει τελείως ο διαλύτης.
- Η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν 4 φορές.
- Τέλος, τα δείγματα ανοπτήονταν με διάφορες διαδικασίες που θα παρατεθούν στη συνέχεια.

### 3.3 Θερμική επεξεργασία δειγμάτων

Στη συνέχεια της διαδικασίας παρασκευής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν ανοπτήσεις σε διάφορες θερμοκρασίες με βασικούς σκοπούς την αφαίρεση των οργανικών κατάλοιπων και την καλύτερη κρυστάλλωση του υλικού. Ακολουθήθηκαν δυο ειδών ανοπτήσεις, σε **περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα** και **υπό κενό** προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση του οξυγόνου.

Οι θερμοκρασίες στις οποίες ανοπτήθηκαν τα δείγματα ήταν οι: **200°C**, **300°C**, **400°C**, **600°C** αντίστοιχα. Τα δείγματα τοποθετούνταν εντός του κλιβάνου σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα η συσκευή τίθετο σε λειτουργία. Η θερμοκρασία ανέβαινε με πολύ αργό ρυθμό (2,5 °C/min) προκειμένου να αποφευχθεί η ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων στο υλικό και για να μην εξατμίζονταν τα εναπομείναντα οργανικά κατάλοιπα με γοργούς ρυθμούς το οποίο θα είχε ως αποτέλεσμα της αύξηση της αταξίας του υμενίου. Τα δείγματα ανοπτήονταν στις επιθυμητές θερμοκρασίες για 60 min και στην συνέχεια αφήνονταν να ψυχθούν με αργό ρυθμό έως ότου φθάσουν την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για την διαδικασία ανόπτησης υπό **ατμόσφαιρα κενού**, παρεμβλήθηκαν κάποια βήματα στην ανωτέρω διαδικασία. Συγκεκριμένα, τα δείγματα τοποθετούνταν εντός του κλιβάνου σε ατμόσφαιρα αργού (ροή αργού με ρυθμό 1 lt/min). Στη συνέχεια γινόταν άνοδος της θερμοκρασίας με αργό ρυθμό (2,5 °C/min) μέχρι να φτάσει στους 200°C οπότε και αφηνόταν για 60 min. Στόχος αυτού του βήματος ήταν η εξάτμιση των οργανικών κατάλοιπων χωρίς την περαιτέρω εισαγωγή οξυγόνου στη δομή του ZnO. Έπειτα, σε θερμοκρασία 200 °C, γινόταν άντληση της ατμόσφαιρας αργού με την χρήση μιας τουρμπομοριακής αντλίας κενού. Όταν η πίεση έφτανε στην τάξη του  $10^{-3}$  torr συνεχιζόταν η αύξηση της θερμοκρασίας (2,5 °C/min) μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία οπότε τα δείγματα ανάπτονταν για 60 min. Στη συνέχεια γινόταν ψύξη με σταθερό αργό ρυθμό και τέλος, σε θερμοκρασία δωματίου,

εξομοιώνονταν και η πίεση με την ατμοσφαιρική. Η διαδικασία ανοπτήσεων υπό κενό είχε ως στόχο, πέραν από την καλύτερη κρυστάλλωση του υλικού, την πρόληψη πρόσληψης οξυγόνου από δείγματα.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως δεν έχει γίνει ανόπτηση στους 600 °C στα δείγματα με γυάλινο υπόστρωμα λόγω της αδυναμίας του υποστρώματος να αντέξει σε υψηλές θερμοκρασίες.

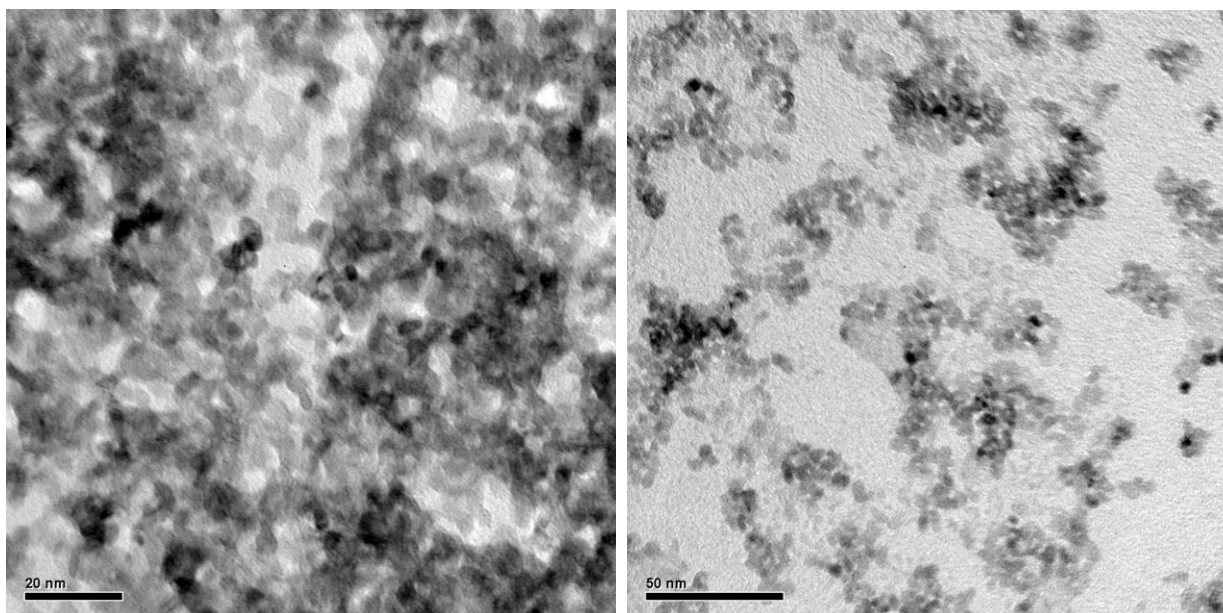
## 4. Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στην παρούσα ενότητα θα παρουσιασθούν αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα νανοσωματιδίων ZnO. Θα παρατεθούν οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL), οπτικής απορρόφησης και απορρόφησης υπεριώδους (UV-Vis) και περιθλασημετρίας ακτίνων X (XRD) για κάθε δείγμα. Θα παρουσιασθούν επίσης εικόνες κάθετης τομής των δειγμάτων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και εικόνες των νανοσωματιδίων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM).

### 4.1 Νανοσωματίδια μεγέθους 3,5 nm (N21)

Ξεκινώντας, παραθέτουμε τα αποτελέσματα των απλών νανοσωματιδίων ZnO χωρίς προσθήκη αλουμίνιου με μέσο μέγεθος σωματιδίου 3,5 nm. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με τα ονόματα των δειγμάτων και τις θερμικές διεργασίες που υπέστη το κάθε ένα καθώς και τις μετρήσεις που αντιστοιχούν σε κάθε δείγμα

N21	Ατμοσφαιρικός αερας (Air)		Ατμόσφαιρα κενού (Vac)	
Δείγμα Θ.Ανοπ	UV-Vis	PL & XRD	UV-Vis	PL & XRD
20 °C (RT)	SC-67c	N21-01	SC-67C	N21-01
200 °C	SC-68b	N21-07	SC-67d	N21-04
300 °C	SC-68a	N21-05	SC-67a	N21-02
400 °C	SC-68d	N21-06	SC-67b	N21-03
600 °C	-	N21-600	-	-

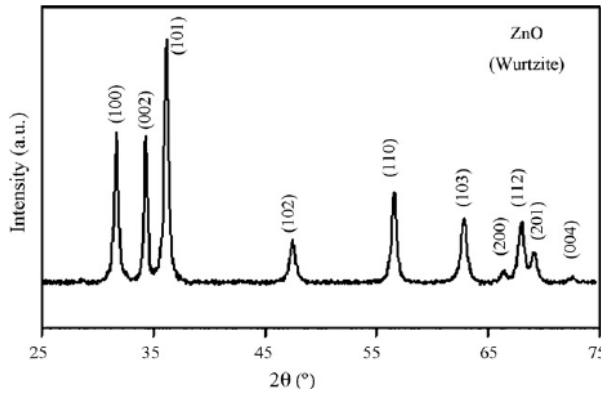


εικόνα 4.1 α: Ενδεικτικές φωτογραφίες TEM των δειγμάτων N21 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

Στην εικ. 4.1.α φαίνονται τυπικές εικόνες TEM φωτεινού πεδίου, στις οποίες φαίνονται τα νανοσωματίδια N21 που παρασκευάστηκαν.

Το σχήμα τους ήταν κυρίως σφαιρικό η ελλειψοειδές και από μετρήσεις που έγιναν με το λογισμικό του μικροσκοπίου εκτιμήθηκε το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων N<sub>2</sub>i και βρέθηκε ότι είναι 3,5-4 nm σε διάμετρο (εικ. 4.1 και 4.1.β)

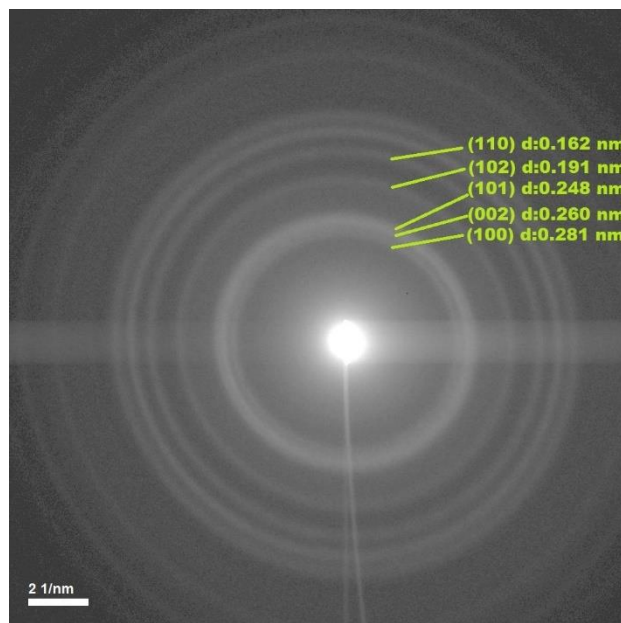
Στην εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων φαίνονται οι δακτύλιοι περίθλασης και οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων στα οποία αντιστοιχούν. Συγκρίνοντας με την πρότυπη καρτέλα XRD (36-1451 Zincite, πίνακας & εικ. 4.1.β) <sup>[17]</sup> συμπεραίνεται πως οι μετρούμενες πλεγματικές αποστάσεις αντιστοιχούν στο ZnO σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X.



Εικόνα 4.1.β: Πρότυπη καρτέλα XRD (36-1451) του ZnO στην οποία φαίνονται οι δείκτες Miller

(hkl)	D (nm)
100	0.2814
002	0.2603
101	0.2456
102	0.1911
110	0.1624
103	0.1477
200	0.1407
112	0.1378
201	0.1358
004	0.1302

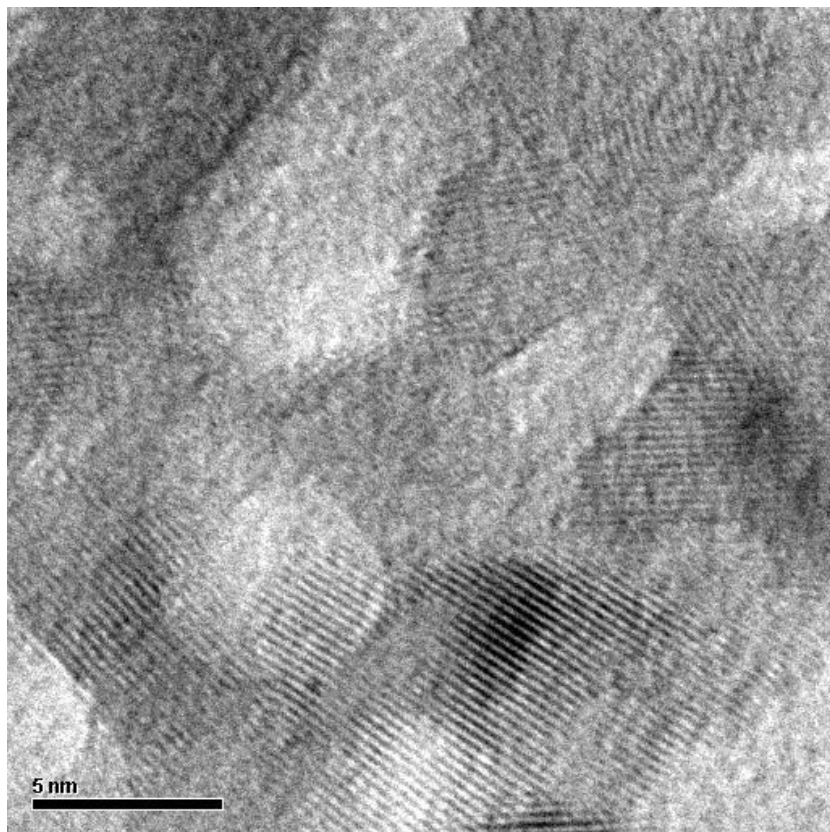
Πίνακας 4.1.β: Πλεγματικές αποστάσεις του ZnO όπως προκύπτουν από την καρτέλα 36-1451



εικόνα 4.1.γ: Ενδεικτική φωτογραφία περίθλασης ηλεκτρονίων από το TEM στο οποίο σημειώνονται οι δακτύλιοι που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα του ZnO

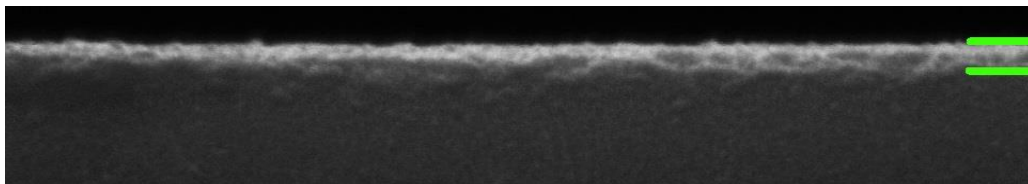


Στην εικ. 4.2 φαίνεται η εικόνα υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRTEM) στην οποία εμφανίζονται τα (002) πλεγματικά επίπεδα των νανοσωματιδίων ZnO που αντιστοιχούν σε  $d=0.260\text{nm}$ .



Εικόνα 4.2: Εικόνα TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας ενός εκ των δειγμάτων του N21 στο οποίο παρατηρούνται τα (002) κρυσταλλικά επίπεδα των νανοσωματιδίων

Με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) έγινε έλεγχος των υμενίων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της περιστροφικής επίστρωσης (δείγματα με κωδικό SC-xxx) καθώς και στοιχειακή ανάλυση των νανοσωματιδίων με ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ακτινών X που παράγονται από το δείγμα κατά την εξέταση του στο SEM. Τα υμένια όπως φαίνεται στην εικόνα κάθετης τομής παρακάτω είναι ομοιόμορφα με πάχος περίπου 50 nm και τραχύτητα της τάξης των 10 nm

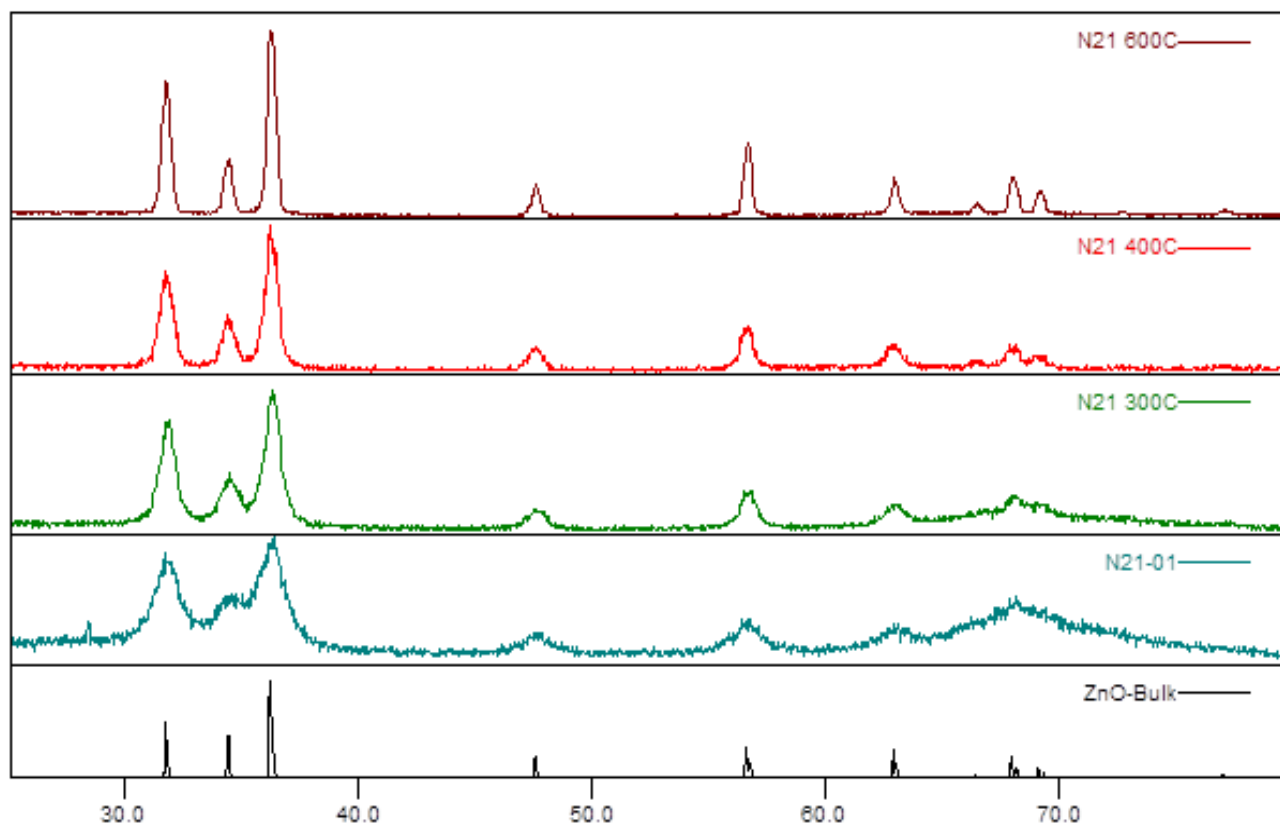


Εικόνα 4.3: Ενδεικτική φωτογραφία SEM κάθετης τομής των δειγμάτων με τα γυάλινα υποστρώματα (SC-xxx)

Στη συνέχεια παρατίθενται οι μετρήσεις XRD, PL & απορρόφησης UV-Vis των δειγμάτων που είχαν ανοπτηθεί σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (AIR).

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) που έγιναν στα δείγματα του N21 (AIR).

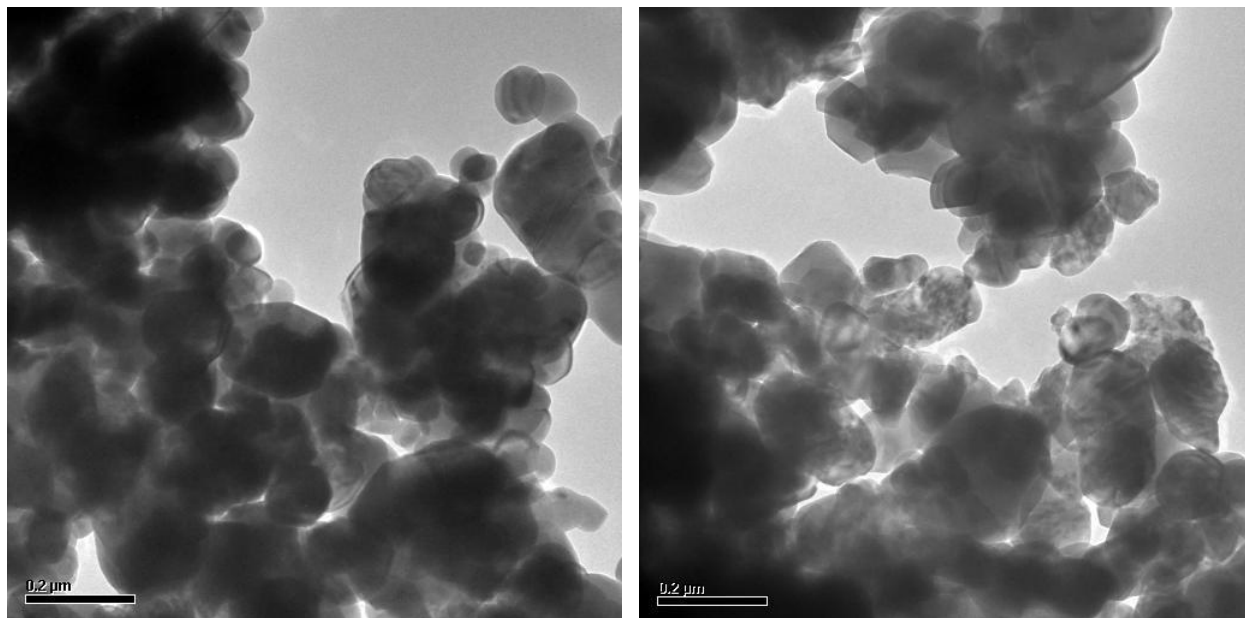
Όπως φαίνεται από τις μετρήσεις, τα δείγματα, ταυτοποιούνται ως πολυκρυσταλλικό ZnO καθώς οι κορυφές της περιθλασιμετρίας όλων των δειγμάτων αντιστοιχούν στις κορυφές της πρότυπης καρτέλας (36-1451 Zincite, syn). Είναι φανερό επίσης ότι, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων, αφού οι κορυφές γίνονται πιο στενές και έχουν μεγαλύτερη ένταση. Αυτό οφείλεται στην ελάττωση των εσωτερικών ατελειών όπως εξαρμόσεις και εσωτερικές τάσεις -που λόγω της μεθόδου παρασκευής των νανοσωματιδίων υπάρχουν σε μεγάλο βαθμό- και στην αύξηση των κόκκων - κρυσταλλιτών, λόγω της θέρμανσης. Όσο πιο έντονα τα φαινόμενα της θέρμανσης τόσο πιο κρυσταλλικό το δείγμα, όπως φαίνεται από το N21-600, ανοπτημένο σε θερμοκρασία 600 °C το οποίο είναι παρεμφερές με πολυκρυσταλλικό ZnO της καρτέλας. Με την εφαρμογή της μεθόδου Rietveld στις καμπύλες XRD προέκυψαν προσεγγιστικά τα μέσα μεγέθη των κρυσταλλιτών ZnO των δειγμάτων <sup>[21]</sup>. Τα αποτελέσματα είναι 7 nm για τα μη ανοπτημένα και 9 nm, 9nm, 15 nm και 30 nm. για θερμοκρασίες ανόπτησης 200 °C, 300 °C 400 °C και 600 °C αντίστοιχα



Εικόνα 4.4: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X των νανοσωματιδίων N21 ανοπτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης προκαλεί την αύξηση του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών ZnO.

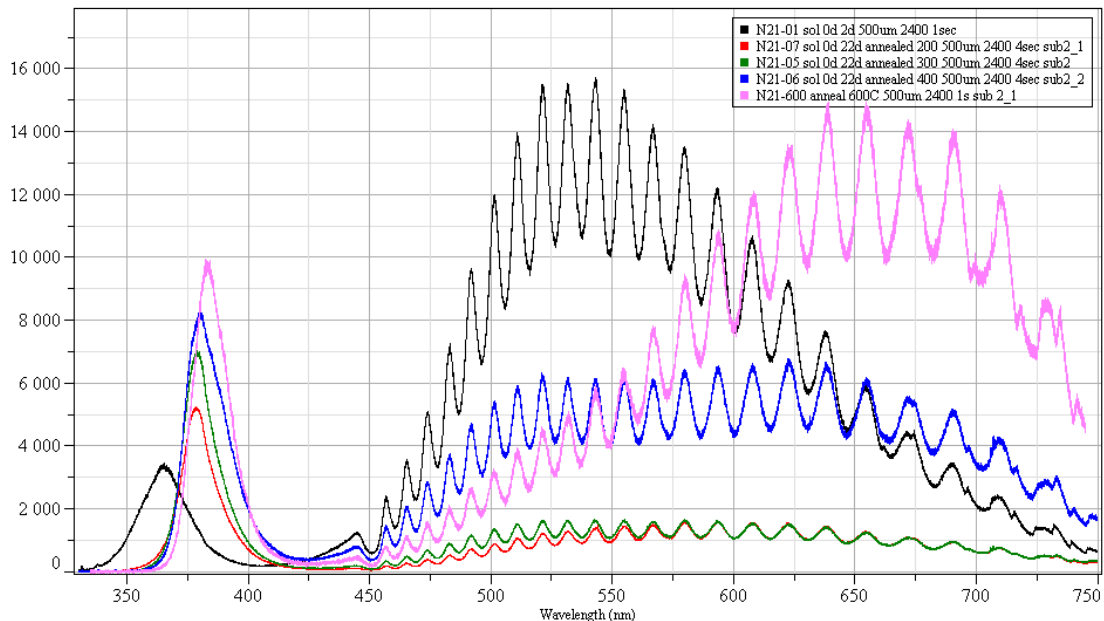
Χάρην πληρότητας έγιναν μετρήσεις στο TEM των δειγμάτων που ανοπτήθηκαν στους 600 °C προκειμένου να εκτιμηθεί το μέγεθος και το σχήμα των κρυσταλλιτών. Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται ενδεικτικές περιοχές των δειγμάτων.



Εικόνα 4.5 : Φωτογραφία TEM τυπικών περιοχών του δείγματος N21-600 ανοπτημένο στους 600 °C

Το μέγεθος των κρυστάλλων όπως είναι εμφανές, κυμαίνεται από 40 nm μέχρι 300 nm. ενώ είναι εμφανές ότι στα μεγάλα νανοσωματίδια υπάρχουν πολλές κρυσταλλικές ατέλειες όπως σφάλματα επιστοιβάξης (stacking faults) και εξαρμόσεις οι οποίες μειώνουν το ενεργό μέγεθος κρυσταλλίτη που μετράται με την μέθοδο XRD. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα XRD και TEM διαπιστώνουμε ότι υπάρχει απόκλιση μεταξύ των μεγεθών που υπολογίζονται από την μέθοδο XRD και αυτών που μετρούνται άμεσα με το TEM.

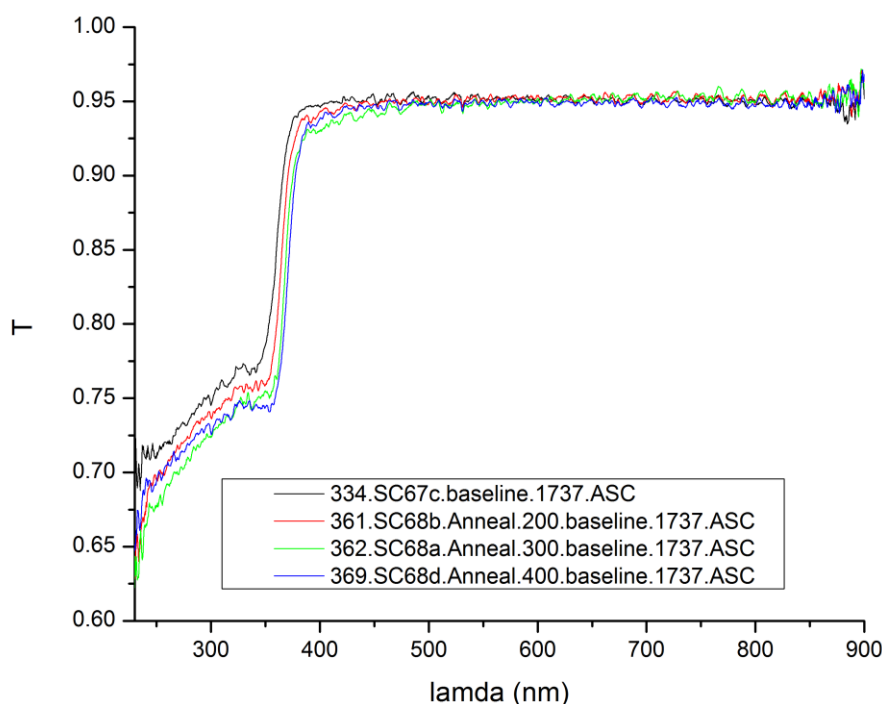
Παρακάτω, παρουσιάζονται οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας των δειγμάτων (AIR) σε κοινό διάγραμμα προκειμένου να φανούν οι αλλαγές που συμβαίνουν στο υλικό, από την σκοπιά των ενεργειακών σταθμών, με την θερμική επεξεργασία. Μια γενική παρατήρηση είναι πως οι κορυφές είναι ευρείες. Αυτό οφείλεται στην εκπομπή από ποικίλες στάθμες εντός της δομής ZnO. Αρχικά, τα δείγματα παρουσιάζουν μια ευρεία κορυφή, στην περιοχή του υπεριώδους, -η εκπομπή του χάσματος του ZnO είναι σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων- επίσης μια αρκετά πιο ευρεία κορυφή εμφανίζεται στην περιοχή του ορατού, στα 500-550 nm που αντιστοιχεί σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) ή άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites)<sup>[4]</sup> καθώς και τα δύο εκπέμπουν στην ίδια περιοχή συχνοτήτων. Επίσης παρατηρείται συνεισφορά στο φάσμα στην περιοχή των 600-700 nm που αντιστοιχεί στην εκπομπή ενδόθετων ατόμων οξυγόνου. Από το διάγραμμα φαίνεται πως, τα νανοσωματίδια χωρίς θερμική επεξεργασία (N21-01) παρουσιάζουν μια μετατόπιση της κορυφής στην περιοχή του υπεριώδους προς μεγαλύτερες ενέργειες -περίπου στα 365 nm (3,395 eV)- σε σχέση με τα ανοπτημένα N21-07 (200 °C), N21-05 (300 °C) και N21-06 (400 °C). Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού (quantum confinement) κατά το οποίο, οι φυσικές ιδιότητες ενός συστήματος επηρεάζονται από το μέγεθός του. Στην περίπτωση των ημιαγωγών, περιορίζοντας το μέγεθος του κρυσταλλίτη σε μεγέθη συγκρίσιμα των ατομικών αποστάσεων (3,5nm στην εν λόγω περίπτωση) αυξάνεται το χάσμα του ημιαγωγού<sup>[8]</sup>. Και αυτό γιατί, οι εξισώσεις Bloch είναι λυμένες για άπειρο κρύσταλλο, αν όμως λυθούν για πεπερασμένο κρύσταλλο, προκύπτει ότι μεγαλώνουν οι αποστάσεις των ενεργειακών επιπέδων και κατά συνέπεια το ενεργειακό χάσμα. Δηλαδή, στο μη ανοπτημένο δείγμα, το κάθε νανοσωματίδιο 3,5 nm αποτελεί ένα κρυσταλλίτη, ενώ μετά την θερμική επεξεργασία τα νανοσωματίδια αρχίζουν να μεγαλώνουν δημιουργώντας μεγαλύτερους κρυστάλλους εξαλείφοντας έτσι το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού. Μελετώντας τώρα, την περιοχή του ορατού φαίνεται πως τα μη ανοπτημένα δείγματα είναι πλούσια σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) ή άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites)<sup>[4],[8]</sup>. Τα ανοπτημένα δείγματα N21-07 (200 °C) και N21-05 (300 °C) είναι φτωχά σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) ή/και άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites) καθώς η αντίστοιχη περιοχή του φάσματος στο ορατό έχει χαμηλή ένταση. Εν συνεχεία, στο ανοπτημένο δείγμα στους 400 °C (N21-06), παρατηρούνται συνεισφορά τόσο εξαιτίας κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου ή/και ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου όσο και εξαιτίας ενδοπλεγματικών θέσεων οξυγόνου<sup>[4]</sup>.



Τέλος, στο δείγμα που είναι ανοπτημένο στους 600 °C είναι φανερή η μεγάλη συνεισφορά των ενδοπλεγματικών θέσεων οξυγόνου στο δείγμα. Αυτό είναι λογική συνέπεια της θερμοκρασίας ανόπτησης σε συνδυασμό με την ατμόσφαιρα οξυγόνου καθώς η θερμοκρασία βοηθά στην διάχυση των ατόμων οξυγόνου εντός του κρυσταλλικού πλέγματος και την κατάληψη των κενών πλεγματικών και ενδοπλεγματικών θέσεων από αυτό.

Ένα μέτρο της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ατέλειες είναι ο λόγος της έντασης της κορυφής του ορατού ως προς την ένταση της κορυφής στο υπεριώδες. Έτσι, παρατηρείται αρχικά, πως στο δείγμα χωρίς θερμική διεργασία υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα σε ατέλειες που όμως ανακατατάσσονται στις προβλεπόμενες θέσεις στον κρύσταλλο στα N21-07 (200 °C) και N21-05 (300 °C) καθιστώντας το ZnO φτωχό σε ατέλειες. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασία ανόπτησης, δηλαδή στους 400 °C (N21-06) και 600 °C (N21-600) έχει σαν συνέπεια την εμφάνιση άλλων ατελειών. Συνοψίζοντας παρατηρούμε ότι ξεκινώντας με δείγμα πλούσιο σε κενές θέσεις οξυγόνου, με την ανόπτηση, καταλήγουμε σε ZnO πλούσιο σε ενδόθετα άτομα οξυγόνου.

Εν συνεχεία στο διάγραμμα της εικ 4.6, παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας UV-Vis για τα δείγματα SC67c, SC68b, SC68a και SC68d ανοπτημένα σε ατμοσφαιρικό αέρα .



Εικόνα 4.6: Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N21 και ανοπτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες σε ατμοσφαιρικό αέρα

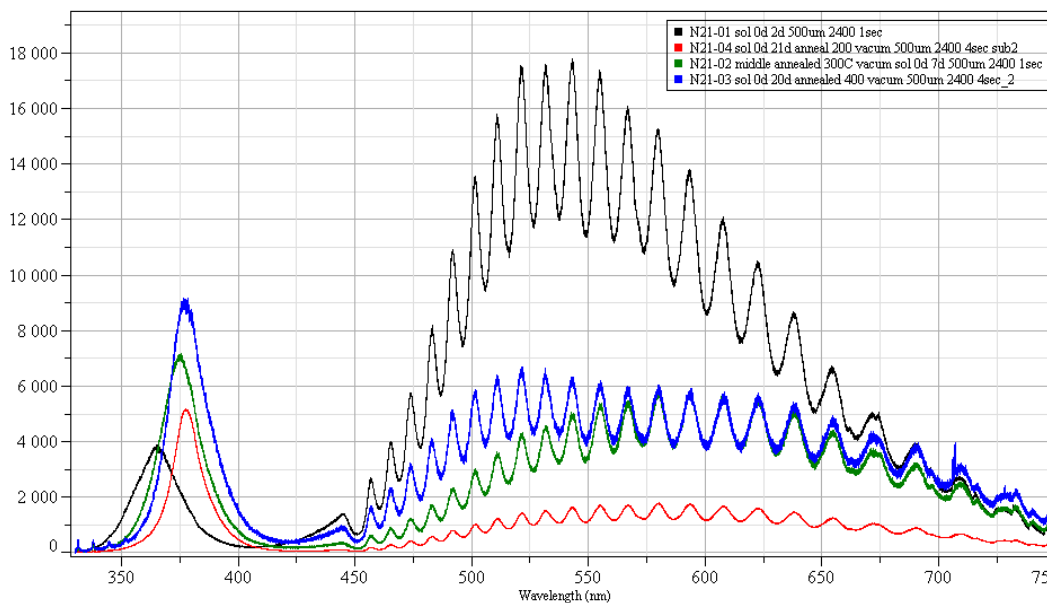
Όπως φαίνεται στην γραφική παράσταση (εικ. 4.6), όλα τα δείγματα είναι σχεδόν διαφανή στην περιοχή του ορατού, μέχρι τα 400 nm και στην συνέχεια, όπως είναι αναμενόμενο, εμφανίζουν συμπεριφορά ημιαγωγού. Δηλαδή, όταν η ακτινοβολία αποκτά ενέργεια αντίστοιχη με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, απορροφάται από τις μεταβάσεις φορέων από την ζώνη σθένους μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας και γύρω από αυτήν (στην περιοχή των 350 nm). Παρατηρείται επίσης μια

μετατόπιση της καμπύλης διαπερατότητας προς μεγαλύτερες ενέργειες όσο μειώνεται η θερμοκρασία ανόπτησης αποτέλεσμα που συνάδει και με τις μετρήσεις PL. Σε παρακάτω μέρος της παρούσας εργασίας θα γίνει και ποσοτική ανάλυση των μετατοπίσεων αυτών καθώς και υπολογισμός της μεταβολής του ενεργειακού χάσματος.

Παρακάτω, παρατίθενται οι μετρήσεις PL & απορρόφησης UV-Vis των δειγμάτων που είχαν ανοπτηθεί σε περιβάλλον κενού (VAC).

Στην εικόνα 4.7 φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων φωτοφωταύγειας στα δείγματα N21 ανοπτημένα σε ατμόσφαιρα κενού. Όπως και στα δείγματα ανοπτημένα σε ατμοσφαιρικό αέρα (AIR). εμφανίζεται η μετατόπιση στις κορυφές της περιοχής του UV λόγω κβαντικού εντοπισμού (confinement).

Όσον αφορά την περιοχή του ορατού, στο δείγμα χωρίς καμία θερμική επεξεργασία (N21-01) φαίνεται μια ευρεία κορυφή, στα 500-550 nm. Από το διάγραμμα φαίνεται πως, τα νανοσωματίδια χωρίς θερμική επεξεργασία είναι πλούσια σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) η άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites) <sup>[4]</sup>καθώς και τα δύο εκπέμπουν στην ίδια περιοχή συχνοτήτων. Το δείγμα ανοπτημένο στους 200 °C φαίνεται να είναι φτωχό σε ενδοπλεγματικές θέσεις οξυγόνου, άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites) και κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies). Ενώ τα δείγματα στους 300 °C και 400 °C,, παρουσιάζουν κυρίως συνεισφορά κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου που φαίνεται από την ευρεία κορυφή στα 500-520 nm. Αυτό οφείλεται στην ατμόσφαιρα κενού στην οποία έγινε η ανόπτηση καθώς δεν υπήρχε μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον προκειμένου να προσροφηθεί από τα δείγματα και να δημιουργήσει καταστάσεις ενδόθετου οξυγόνου στο πλέγμα του ZnO. Κατά συνέπεια, οι κύριες καταστάσεις που δημιουργούνται με την θέρμανση είναι αυτές των κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου η/και ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου.

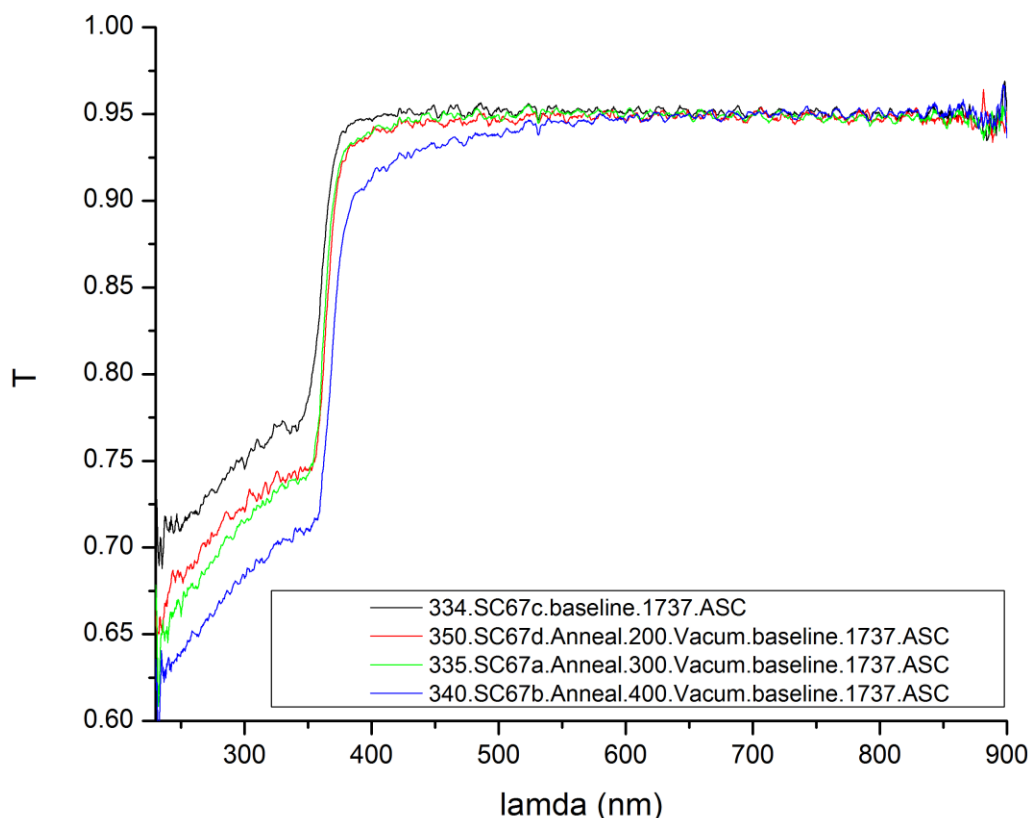


Εικόνα 4.7: Διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N21 σε όλες τις θερμοκρασίες ανόπτησης σε ατμόσφαιρα κενού

Συγκρίνοντας τώρα, τους λόγους των κορυφών, παρατηρείται αρχικά, πως το δείγμα χωρίς θερμική διεργασία υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα σε ατέλειες. Η μεγάλη διαφορά στη συνεισφορά των κενών ενδοπλεγματικών θέσεων οξυγόνου και ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου, μεταξύ των N21-01 (χωρίς θερμική επεξεργασία) και N21-04 (200 °C) οφείλεται στην χαμηλή θερμοκρασία

παρασκευής των νανοσωματιδίων η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την μεγάλη συγκέντρωση κρυσταλλικών ατελειών στα νανοσωματίδια . Με την πρώτη θέρμανση όμως (200 °C), η πλειονότητα των ατελειών αυτών ανακατατάσσεται στις προβλεπόμενες θέσεις στον κρύσταλλο και η συνεισφορά τους στο φάσμα είναι πολύ μικρή. Συνεχίζοντας την θέρμανση όμως, υπάρχει επανεμφάνιση της πιο έντονης εκπομπής στο ορατό συνεπώς η ποσότητα των ατελειών μεγαλώνει σημαντικά στα N21-02 (300 °C) και N21-03 (400 °C).

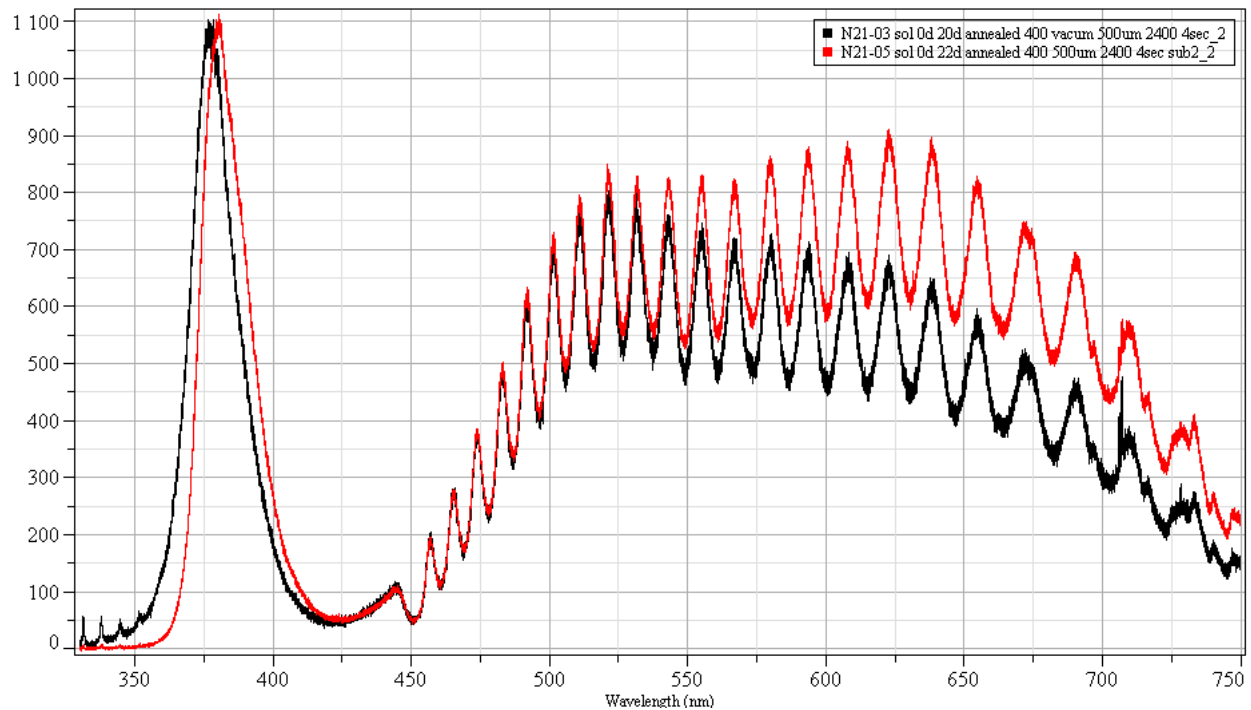
Κάτωθι θα παρατεθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας UV-Vis στα δείγματα SC-67c, SC-67d, SC-67a και SC-67b ανοπτημένα σε ατμόσφαιρα κενού.



Εικόνα 4.8: Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N21 και ανοπτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες σε ατμόσφαιρα κενού

Όπως φαίνεται στην γραφική αναπαράσταση, τα υμένια είναι σχεδόν διαφανή στην περιοχή συχνοτήτων του ορατού. Όπως και παραπάνω, τα δείγματα αρχίζουν να απορροφούν στην περιοχή του UV (γύρω 350 nm) που συμπίπτει ενεργειακά με το χάσμα του ZnO. Παρατηρείται επίσης, μια μετατόπιση της καμπύλης διαπερατότητας προς μεγαλύτερες ενέργειες όσο μειώνεται η θερμοκρασία ανόπτησης αποτέλεσμα που συνάδει και με της μετρήσεις PL. Τέλος στο δείγμα SC-67c (400 °C) παρατηρείται μια περεταίρω απορρόφηση περίπου στα 400 nm. Αυτή οφείλεται κυρίως σε ενδόθετα άτομα ψευδάργυρου (Zinc interstitials) ή και σε κενές πλεγματικές θέσεις ψευδάργυρου (Zinc vacancies), αφού και οι δυο καταστάσεις απορροφούν στην περιοχή αυτή (390 nm και 405 nm αντίστοιχα) [18].

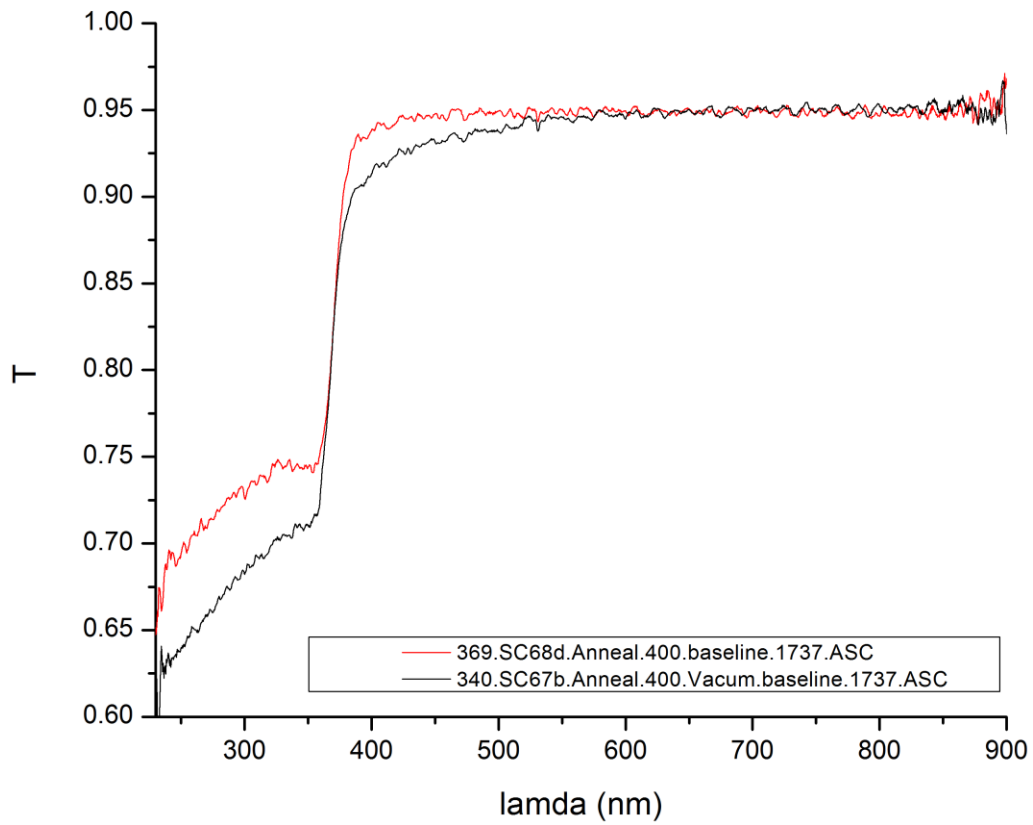
Σε αυτό το σημείο είναι σκόπιμη μια σύγκριση μεταξύ των δυο μεθόδων ανόπτησης. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε είναι οι 400 °C καθώς είναι πιο εμφανείς οι διαφορές.



Εικόνα 4.9: Συγκριτικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N21 ανοπτημένα στους 400 °C σε ατμόσφαιρα κενού και ατμοσφαιρικού αέρα

Από την εικόνα PL από πάνω είναι εμφανές ότι το δείγμα ανοπτημένο στον ατμοσφαιρικό αέρα (κόκκινο) είναι πιο πλούσιο σε ενδόθετα άτομα οξυγόνου (oxygen interstitials) από το δείγμα με την μέθοδο του κενού. Επίσης υπάρχει μια ελαφριά μετατόπιση στην κορυφή στην περιοχή του υπεριώδους μαζί με μια ταυτόχρονη διαπλάτυνση ενδείξεις οι οποίες υποδηλώνουν την δημιουργία καταστάσεων κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO. Τα ίδια αποτελέσματα λαμβανουμε και από το συγκριτικό διάγραμμα των μετρήσεων διαπερατότητας UV-Vis των ανοπτήσεων στους 400 °C.





Εικόνα 4.10: Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N21 ανοπτημένα στους 400 °C σε ατμόσφαιρα κενού και ατμοσφαιρικού αέρα

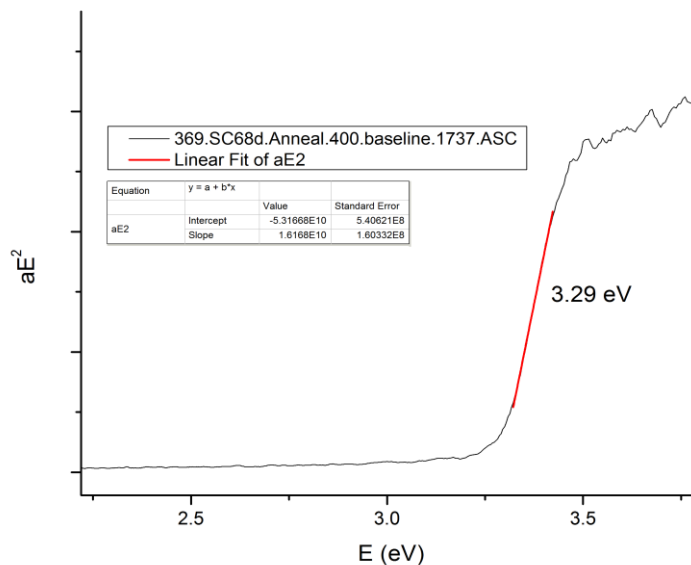
Μια σημαντική πληροφορία που μπορούμε να εξαχθεί από τις μετρήσεις τις οπτικής απορρόφησης είναι το οπτικό χάσμα ενός ημιαγωγού. Αν γίνει η παραδοχή ότι τα δείγματα αποτελούν έναν τέλειο κρύσταλλο ZnO, άμεσου χάσματος, χωρίς ενεργειακές καταστάσεις ανάμεσα στο μέγιστο της ζώνης σθένους και στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει βέβαια, στην περίπτωση αυτή, διότι υπάρχουν ατέλειες στο ZnO, οι οποίες εισάγουν καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Επίσης, μία άλλη σημαντική παραδοχή που γίνεται είναι ότι το στρώμα των νανοσωματιδίων θεωρείται ως συνεχές υμένιο, αγνοώντας κατά συνέπεια τις σκεδάσεις ακτινοβολίας που προκαλεί η σφαιρική μορφολογία των δομών. Με χρήση των παραδοχών αυτών, μπορούμε να εκμεταλλευτούμε την σχέση για τους ημιαγωγούς άμεσου χάσματος που συνδέει τις οπτικές ιδιότητες με την απορροφούμενη ενέργεια [6]

$$\alpha(\hbar\omega) = A \frac{\sqrt{\hbar\omega - E_{gap}}}{\hbar\omega}$$

όπου  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης,  $A$  μια σταθερά αναλογίας  $E_{gap}$  το ενεργειακό χάσμα και  $\hbar\omega$  η ενέργεια της απορροφούμενης ακτινοβολίας. Μετασχηματίζοντας την σχέση:

$$[\alpha(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega]^2 = A^2 \hbar\omega - A^2 E_{gap}$$

Παρατηρώντας ότι είναι γραμμική η σχέση, με την χρήση κατάλληλου προγράμματος, εκτελώντας μια γραμμική παρεμβολή προκύπτει το οπτικό χάσμα του ημιαγωγού αφού  $A^2$  είναι η κλίση (slope) και  $A^2 E_{gap}$  είναι η τετμημένη (interval). Ο συντελεστής απορρόφησης δίνεται από την σχέση :  $\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T)$  με  $d$  το πάχος του υμενίου και  $T$  την διαπερατότητα και η ενέργεια προκύπτει από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Παρατίθεται ενδεικτικά ένα διάγραμμα  $[\alpha E]^2 \sim E$  στην παρακάτω γραφική παράσταση.

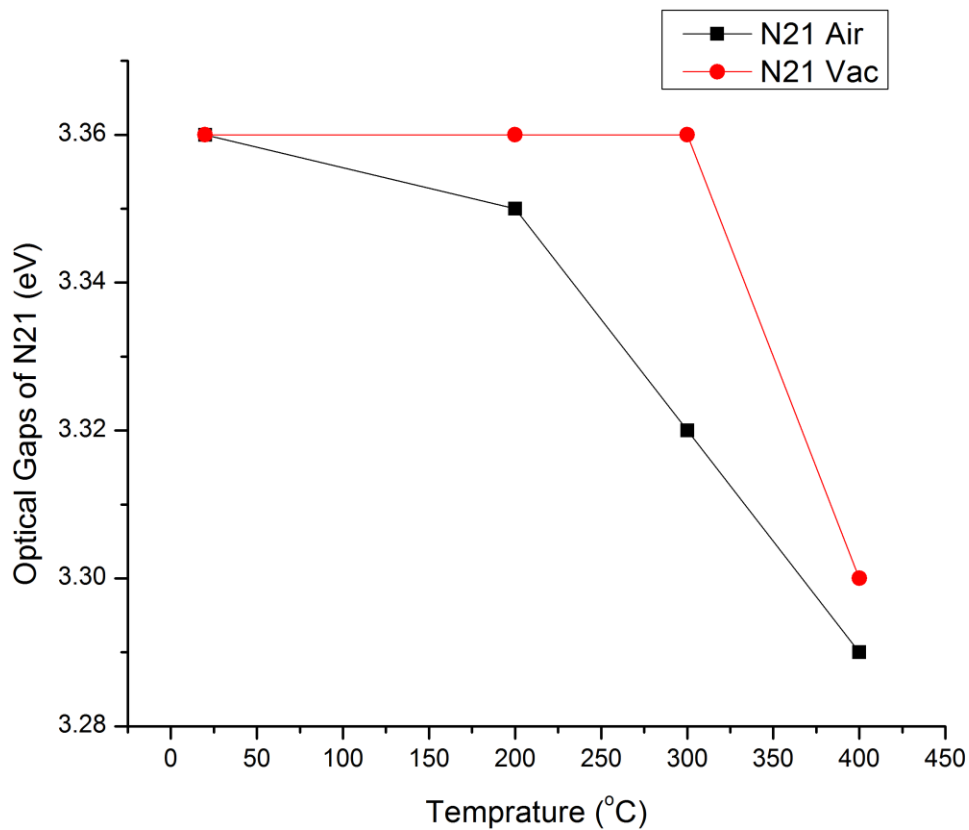


Εικόνα 4.11: Γραφική αναπαράσταση της ποσότητας  $[\alpha E]^2$  συναρτήσει της ενέργειας του δείγματος SC68c

Στη συνέχεια ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας των οπτικών χάσμάτων των δειγμάτων και των αντίστοιχων κορυφών του PL στο UV καθώς επίσης και τα αντίστοιχα γραφήματα συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης.

N21 Gap & PL peak Χάσμα Θ.Ανοπ	Ατμοσφαιρικός αέρας (Air)		Ατμόσφαιρα κενού (Vac)	
	UV-Vis	PL	UV-Vis	PL
20 °C (RT)	3,36 eV	3,395 eV	3,36 eV	3,395 eV
200 °C	3,35 eV	3,278 eV	3,36 eV	3,285 eV
300 °C	3,32 eV	3,272 eV	3,36 eV	3,305 eV
400 °C	3,29 eV	3,257 eV	3,30 eV	3,285 eV
600 °C	-	3,235 eV	-	-

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος υπολογισμού των οπτικών χάσμάτων εισάγει ένα σφάλμα υπολογισμού της τάξης  $\pm 0,03$  eV.



Εικόνα 4.12: Γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών χάσμάτων των νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης

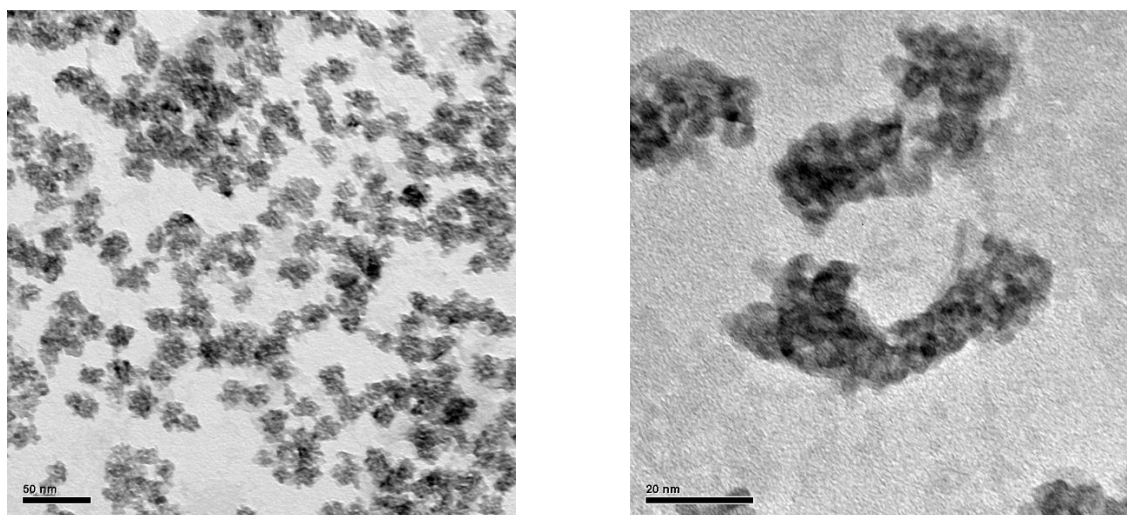
Όπως φαίνεται και από την γραφική παράσταση (εικόνα 4.12), τα οπτικά χάσματα του ZnO καθώς και οι κορυφές των φασμάτων PL, στην περιοχή συχνοτήτων του UV, φθίνουν συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης.

## 4.2 Νανοσωματίδια μεγέθους 3,5 nm με προσμίξεις αλουμινίου 1% (NA9)

Συνεχίζοντας, θα παρατεθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα νανοσωματίδια με την προσθήκη αλουμινίου στην διαδικασία παρασκευής. Ο στόχος αυτής της προσθήκης ήταν η δημιουργία προσμίξεων αλουμινίου οι οποίες εισάγονται στις πλεγματικές θέσεις του Zn βελτιώνοντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων [12][14]. Ο παρακάτω πίνακας περιέχει τα ονόματα των δειγμάτων και τις θερμικές διεργασίες που υπέστη το κάθε ένα απ' αυτά καθώς και τις μετρήσεις που αντιστοιχούν σε κάθε δείγμα.

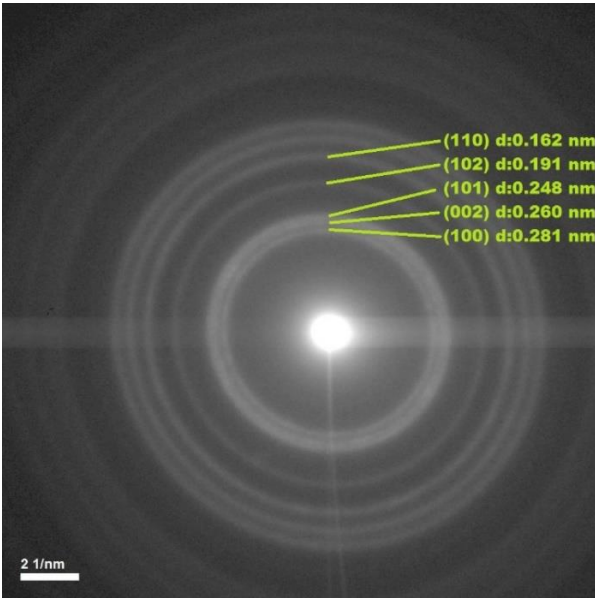
NA9 Δείγμα Θ.Ανοπ	Ατμοσφαιρικός αέρας (Air)		Ατμόσφαιρα κενού (Vac)	
	UV-Vis	PL & XRD	UV-Vis	PL & XRD
20 °C (RT)	SCA-14d	NA9-01	SCA-14d	NA9-01
200 °C	SCA-14b	NA9-07	SCA-13c	NA9-04
300 °C	SCA-13d	NA9-05	SCA-13a	NA9-02
400 °C	SCA-14a	NA9-06	SCA-13b	NA9-03
600 °C	-	NA9-600	-	-

Στην εικόνα TEM (εικόνα 4.13) φαίνονται καθαρά τα νανοσωματίδια ZnO με σφαιρικό ή ελλειψοειδές σχήμα τα οποία, από μετρήσεις με το πρόγραμμα του μικροσκοπίου, προκύπτει ότι έχουν μέσο μέγεθος περίπου 3,5-4 nm. Επιπρόσθετα όμως από την εικόνα σκοτεινού πεδίου (εικ. 4.14β) παρατηρείται ότι παρουσιάζουν πολλαπλές κρυσταλλικές περιοχές στο εσωτερικό του κάθε νανοσωματιδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μέση διάσταση του κρυσταλίτη να διαφέρει από το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων και κατά συνέπεια να επηρεάζονται οι ιδιότητες τους.

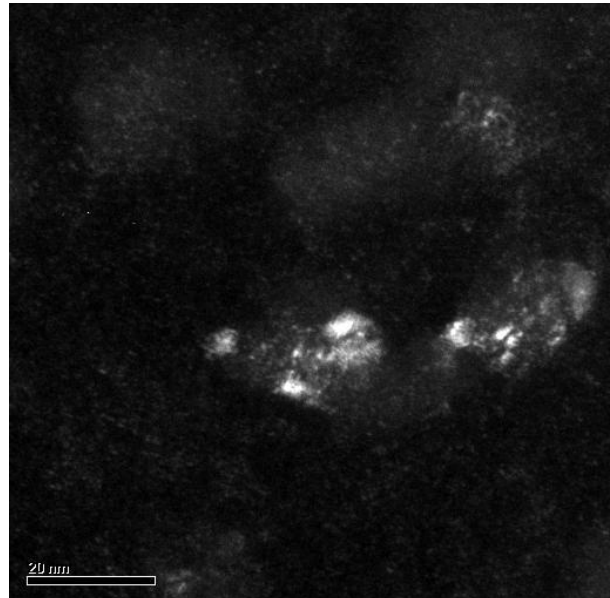


Εικόνα 4.13: Ενδεικτικές φωτογραφίες TEM του δείγματος NA9 σε (α) μέση και (β) μεγάλη μεγέθυνση

Στην εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων φαίνονται οι δακτύλιοι περίθλασης και οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων στα οποία αντιστοιχούν. Συγκρίνοντας με την πρότυπη καρτέλα XRD (36-1451 Zincite, πίνακας & εικ. 4.1.β) συμπεραίνεται πως οι μετρούμενες πλεγματικές αποστάσεις αντιστοιχούν στο ZnO σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X.

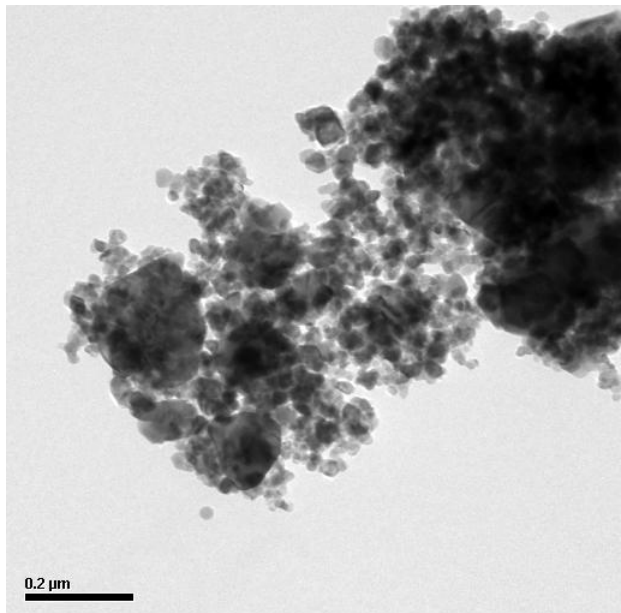
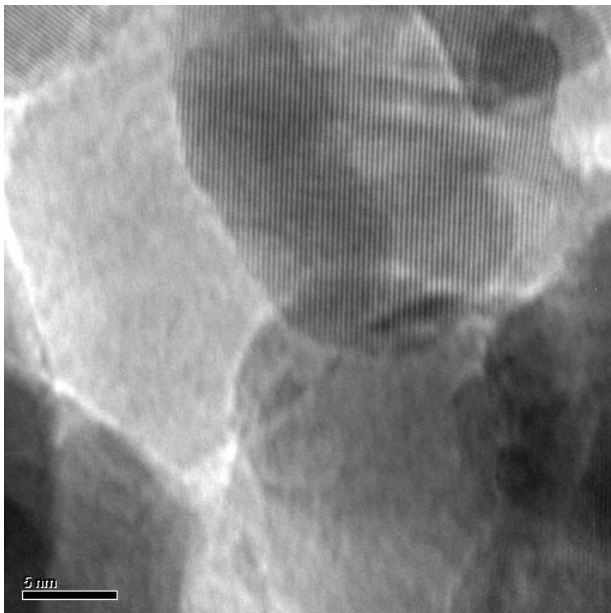


Εικόνα 4.14.α: Ενδεικτική φωτογραφία περίθλασης ηλεκτρονίων των νανοσωματιδίων NA9 από το TEM στο οποίο σημειώνονται οι δακτύλιοι που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα του ZnO



Εικόνα 4.14 β Ενδεικτική φωτογραφία TEM σκοτεινού πεδίου του δείγματος NA9

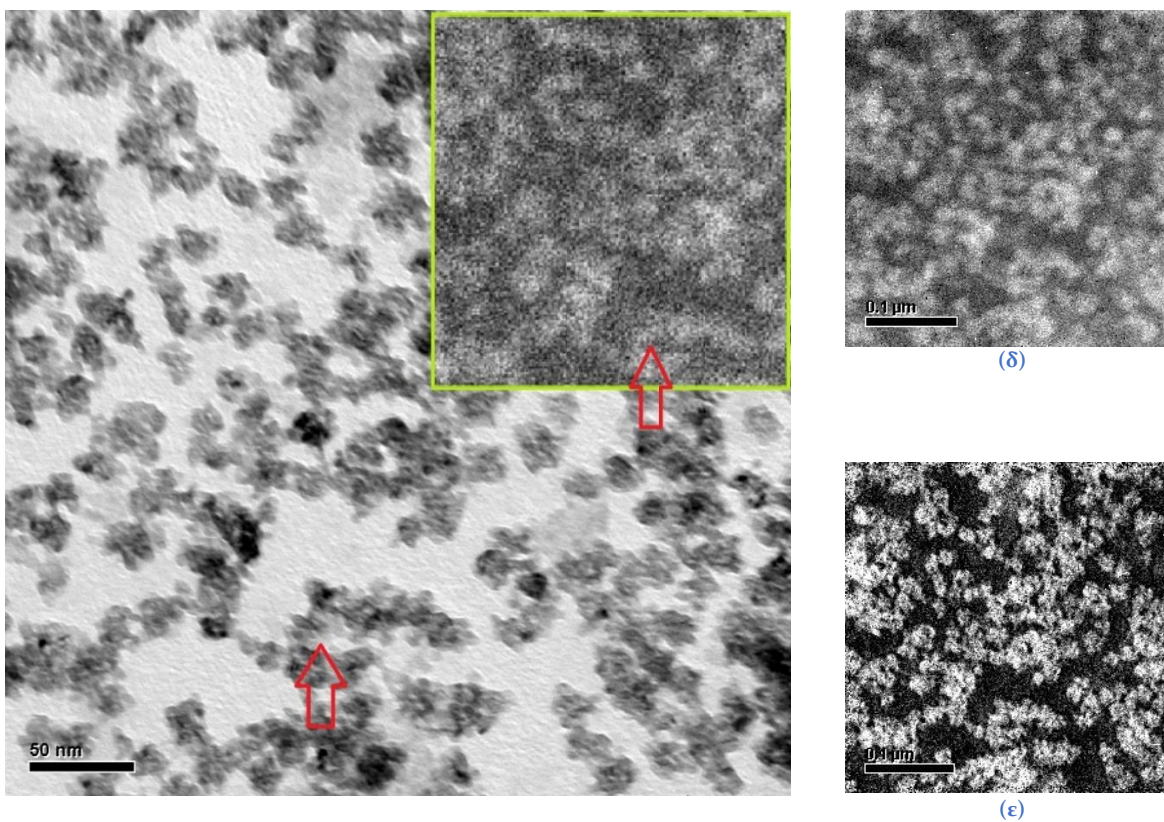
Παρατίθενται επίσης ενδεικτική φωτογραφία TEM (εικ. 4.17 β) των δειγμάτων NA-9 ανοπτημένων στους 600 °C για να διαπιστωθεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών καθώς και φωτογραφία TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας (εικ. 4.17 α) στην οποία φαίνονται τα (002) πλεγματικά επίπεδα.



Εικόνα 4.14: : (γ) Φωτογραφία TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας τυπικών περιοχών του δείγματος NA9-600 ανοπτημένο στους 600 °C και (δ) Φωτογραφία TEM τυπικών περιοχών του δείγματος NA9-600 ανοπτημένο στους 600 °C

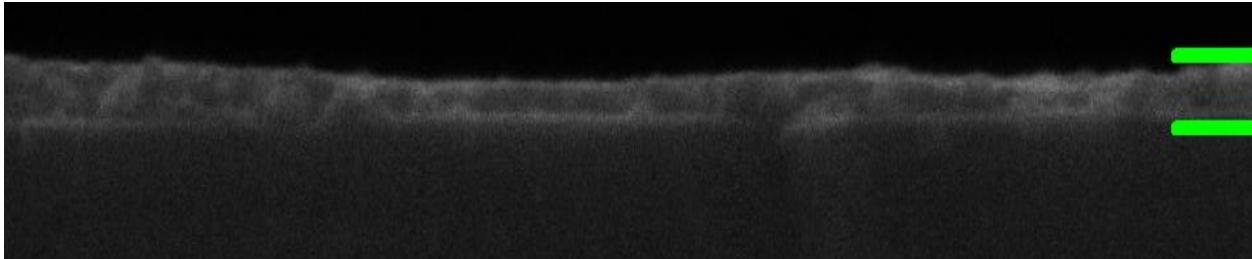
Όπως φαίνεται στις εικόνες οι κόκκοι του υλικού έχουν επανακρυσταλλωθεί με την θέρμανση σε μεγαλύτερα μεγέθη από 20 μέχρι 180 nm. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι δεν υπάρχει ομοιομορφία μεγεθών των κρυσταλλιτών. Μια πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι πως το αλουμίνιο μειώνει την δυνατότητα διάχυσης/κινητικότητας των ατόμων Zn και O.. Άρα με την αύξηση της θερμοκρασίας εμποδίζεται τοπικά η συνένωση νανοσωματιδίων λόγω περιορισμένης κινητικότητας των ατόμων Zn και O και δημιουργούνται μικρότερα σωματίδια ZnO.

Στην συνέχεια παρατίθεται εικόνα TEM (4.17 γ) των νανοσωματιδίων NA9 με ένθετη εικόνα χαρτογράφησης ατόμων αλουμινίου και στο πλάι χάρτες Zn και O αντίστοιχα. Φαίνεται πως το αλουμίνιο εμφανίζεται μόνο στις περιοχές της φωτογραφίας όπου υπάρχουν νανοσωματίδια γεγονός που φανερώνει την ύπαρξη αλουμινίου στη δομή του ZnO. Ενδεικτικά αντιστοιχίζεται μια περιοχή της φωτογραφίας TEM στον χάρτη του αλουμινίου



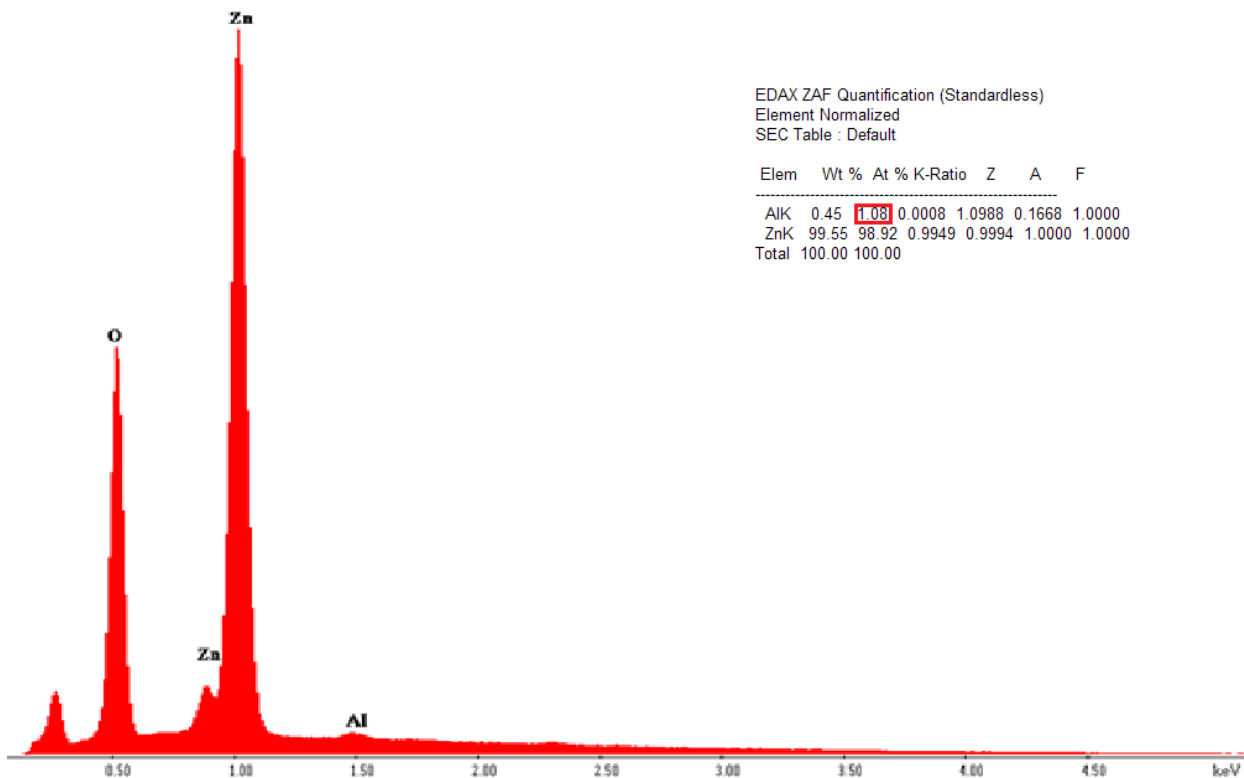
Εικόνα 4.15 γ : Ενδεικτική φωτογραφία TEM του δείγματος NA9 με ένθετο χάρτη αλουμινίου, (δ) χάρτης Zn και (ε) χάρτης οξυγόνου της ίδιας περιοχής.

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) έγινε έλεγχος των λεπτών υμενίων που παρασκευασθήκαν για τις μετρήσεις UV-Vis (δείγματα με κωδικό SCA-xxx) και επίσης έγινε έλεγχος της στοιχειομετρίας με την μέθοδο χαρακτηριστικών ακτίνων X. Όπως φαίνεται στην ενδεικτική εικόνα κάθετης τομής (cross-section)(εικόνα 4.16α), τα υμενία είναι σχετικά ομοιόμορφα με πάχος περίπου 50 nm και τραχύτητα της τάξης των 15 nm.



Εικόνα 4.16α: Ενδεικτική φωτογραφία SEM κάθετης τομής των δειγμάτων σε γυάλινα υποστρώματα (SCA-xxx)

Η μέτρηση EDX που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα χωρίς θερμική διεργασία (εικόνα 4.16β), φανερώνει την ύπαρξη αλουμινίου εντός των δειγμάτων, σε ποσότητα ίση με αυτήν που εισήχθη κατά την παρασκευή. Φαίνεται από τον πίνακα (πίνακας 4.16β) πως το ατομικό αλουμίνιο είναι 1,02 % (At %). Αυτό φανερώνει ότι δεν χάνεται ποσότητα αλουμινίου κατά την διαδικασία παρασκευής ή κατά την διάρκεια των πλύσεων.



Εικόνα & πίνακας 4.16β: Γραφική αναπαράσταση έντασης συναρτήσει της ενέργειας των ακτίνων X και σχετικός πίνακας στοιχειομετρίας

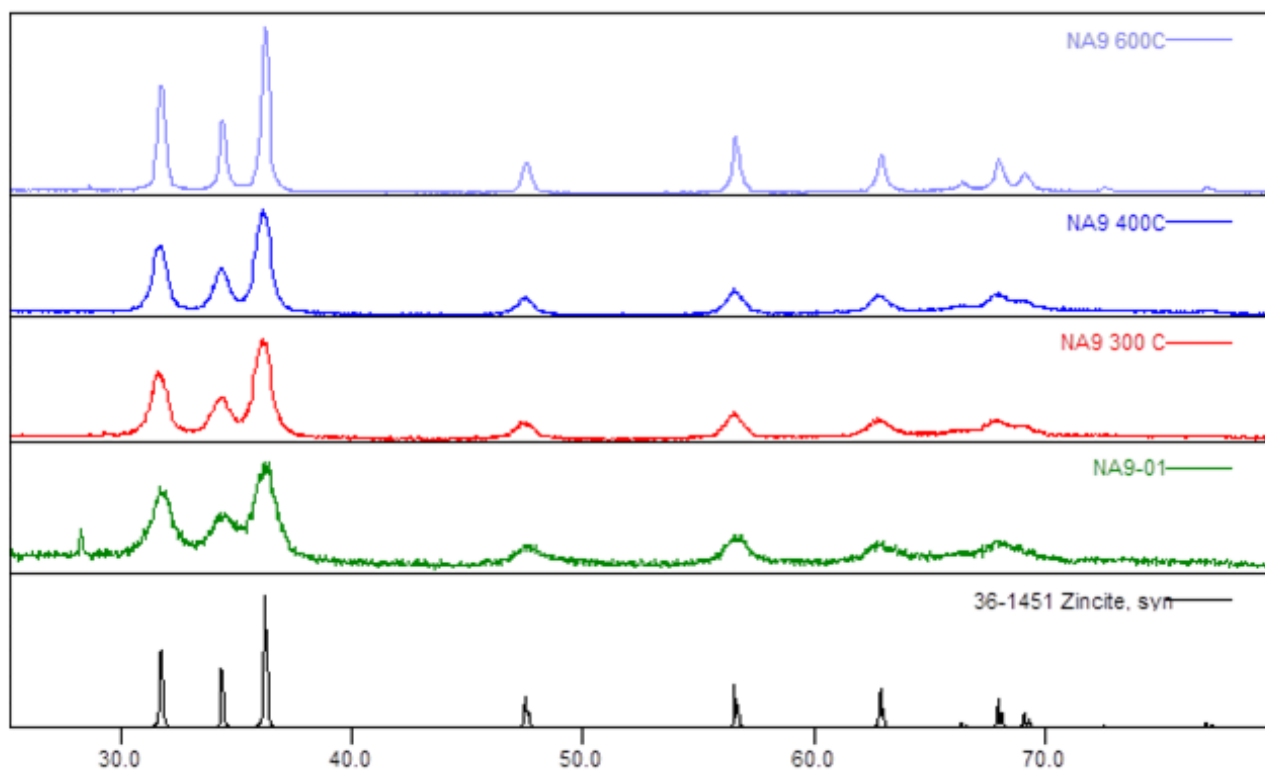


Σημειώνεται, πως η κορυφή περίπου στα 0,25 keV η οποία δεν είναι σημειωμένη, ανήκει στον άνθρακα και οφείλεται στους εναπομείναντες οργανικούς διαλύτες στο δείγμα οι οποίοι όμως απομακρύνονται με τις θερμικές διεργασίες.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) που έγιναν στα δείγματα του NA9 (AIR).

Όπως φαίνεται από τις μετρήσεις, τα δείγματα, ταυτοποιούνται ως πολυκρυσταλλικό ZnO καθώς οι κορυφές της περιθλασιμετρίας όλων των δειγμάτων αντιστοιχούν στις κορυφές της πρότυπης καρτέλας ZnO (36-1451 Zincite, syn)<sup>[17]</sup>. Συνεπώς είναι ξεκάθαρο πως το αλουμίνιο δεν δημιουργεί δευτερογενή φάση εντός του ZnO αλλά ενσωματώνεται στην δομή του καθώς δεν εμφανίζονται περεταίρω κορυφές περιθλασης από άλλα πλεγματικά επίπεδα πέραν του ZnO. Φαίνεται επίσης ότι το αλουμίνιο δεν προκαλεί σοβαρές αλλαγές στις πλεγματικές αποστάσεις της δομής του ZnO καθώς δεν υπάρχουν ορατές μετατοπίσεις των κορυφών του ZnO. Τέλος, είναι φανερό, όπως και στο N21, ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων, αφού οι κορυφές γίνονται πιο στενές και έχουν μεγαλύτερη ένταση.

Όπως και παραπάνω, και σε αυτά τα δείγματα έγινε εφαρμογή της μεθόδου Rietveld προκειμένου να βρεθεί μια εκτίμηση μεγέθους κρυσταλλιτών <sup>[21]</sup>. Τα αποτελέσματα της μεθόδου, για μη ανοπτημένα δείγματα NA9 ήταν 12 nm, ενώ στα ανοπτημένα δείγματα ήταν 8 nm, 7 nm, 12 nm στους 200 °C, 300 °C και 400 °C αντίστοιχα. Όσον αφορά την ανοπτηση στους 600 °C, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών ήταν 34 nm

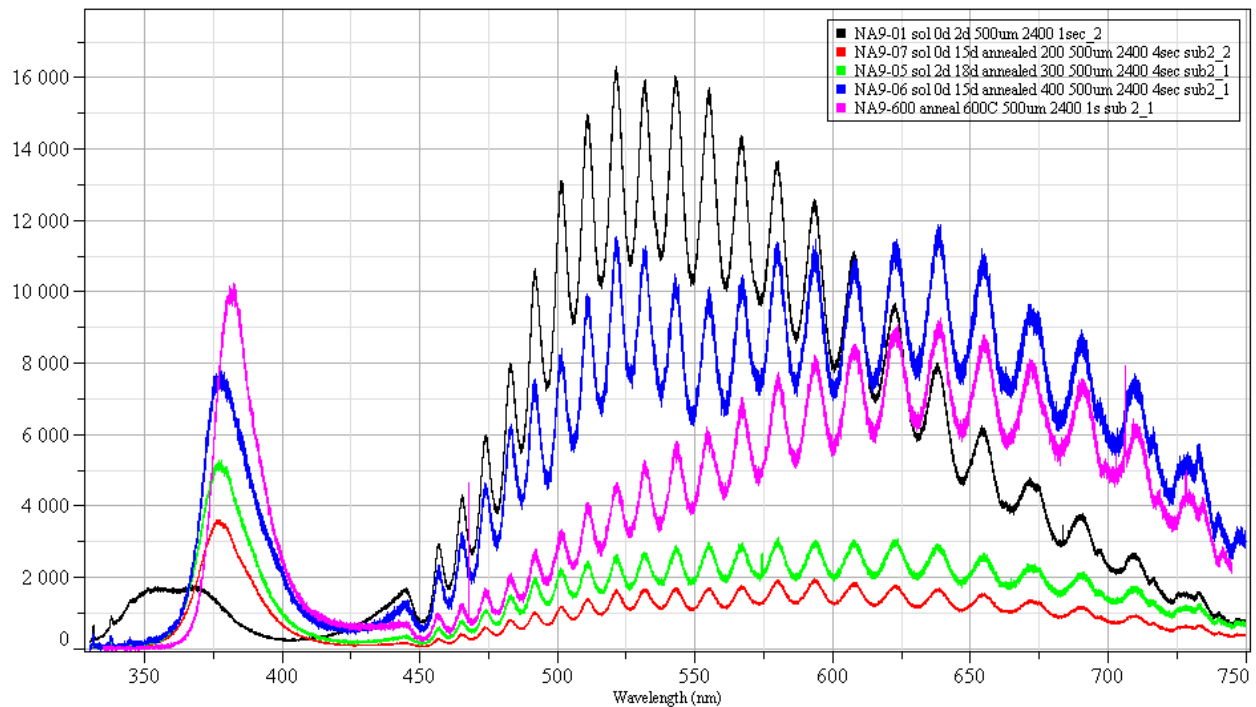


Εικόνα 4.17: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των νανοσωματιδίων NA9 ανοπτημένων στις διάφορες θερμοκρασίες

Συνεχίζοντας, παρουσιάζονται οι μετρήσεις PL που έγιναν στα δείγματα NA9 ανοπτημένα σε ατμόσφαιρα ατμοσφαιρικού αέρα (AIR).

Όπως και στο N21, παρατηρούνται οι κορυφές στην περιοχή του UV οι οποίες μετατοπίζονται προς χαμηλότερες ενέργειες λόγω του φαινομένου του κβαντικού περιορισμού. Η διπλή κορυφή του δείγματος NA9-01 (χωρίς θερμική επεξεργασία) στην περιοχή του UV, μπορεί να οφείλεται σε διωνυμική κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μελέτη με το TEM έδειξε ότι κάποια νανοσωματίδια είναι πολυκρυσταλλικά ενώ κάποια άλλα είναι μονοκρυσταλλοί. Κατά συνέπεια οι μικρότερες κρυσταλλικές περιοχές θα έχουν πιο έντονα φαινόμενα κβαντικού περιορισμού<sup>[8]</sup> εξ' ου και η διπλή κορυφή

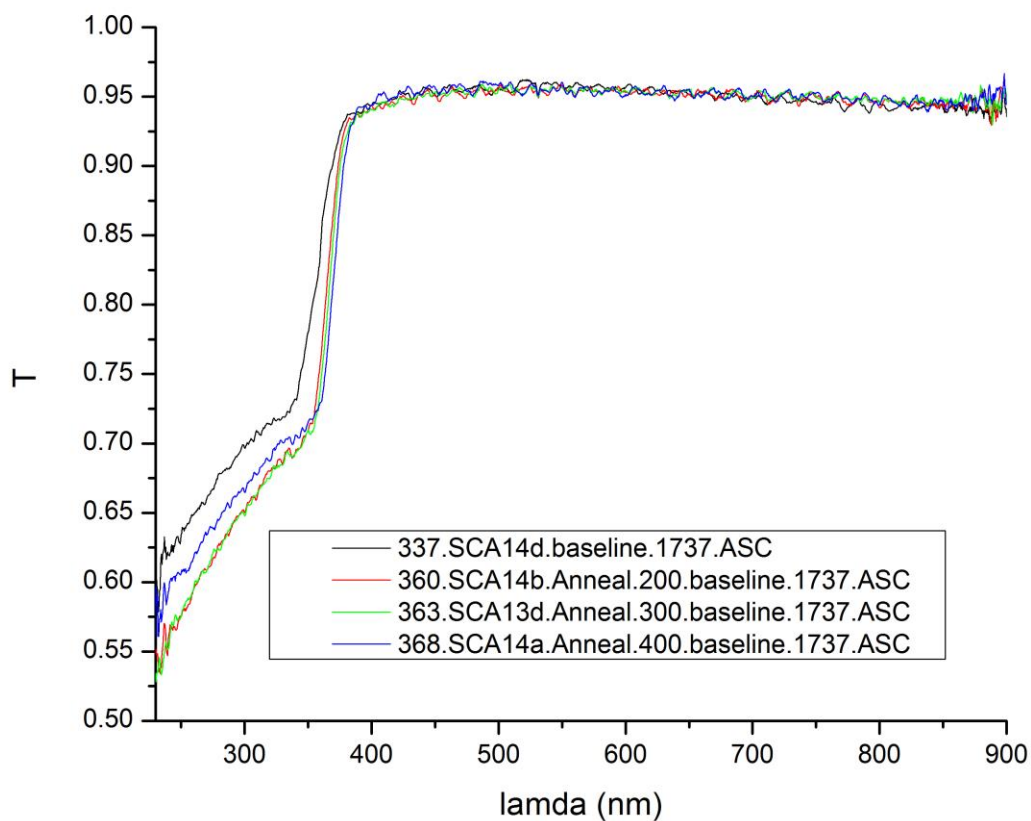
Όσον αφορά την περιοχή συχνοτήτων του ορατού, στο δείγμα χωρίς θερμική επεξεργασία, παρατηρείται μια έντονη συνεισφορά κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου η οποία φαίνεται να εξασθενεί στα NA9-07 και NA9-05 (ανοπτημένα στους 200 °C και 300 °C αντίστοιχα) σε σχέση με την εκπομπή στο υπεριώδες. Τα δείγματα ανοπτημένα στους 400 °C (NA9-06) παρουσιάζουν εντονότερη συνεισφορά στο φάσμα εκπομπής εξ αιτίας των κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου, των άτομων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites) αλλά και των ενδόθετων ατόμων οξυγόνου<sup>[4]</sup>. Τέλος το NA9-600, εμφανίζει έντονη συνεισφορά από τα ενδόθετα άτομα οξυγόνου. Αυτό είναι λογική συνέπεια της θερμοκρασίας ανόπτησης σε συνδυασμό με την ατμόσφαιρα οξυγόνου στην οποία γίνεται, καθώς η θερμοκρασία βοηθά στην διάχυση των ατόμων οξυγόνου εντός του κρυσταλλικού πλέγματος και στην εισαγωγή τους στη δομή του ZnO



Εικόνα 4.18: Διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων NA9 σε διάφορες θερμοκρασίες ανόπτησης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα.

Παρακάτω, παρατίθενται οι μετρήσεις διαπερατότητας UV-Vis των δειγμάτων του  $\text{NA}_9$  (εικόνα 4.19) ανοπτημένα σε ατμοσφαιρικό αέρα. Οι κωδικοί των δειγμάτων είναι: SCA14d, SCA14b, SCA13d και SCA14a. Στις συχνότητες του ορατού φάσματος, τα δείγματα φαίνονται διαφανή καθώς η διαπερατότητα τους ξεπερνά το 95%. Συνεχίζοντας προς την περιοχή του υπεριώδους, εμφανίζεται έντονη απορρόφηση καθώς η ενέργεια της ακτινοβολίας της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πλησιάζει την ενέργεια του χάσματος του  $\text{ZnO}$ .

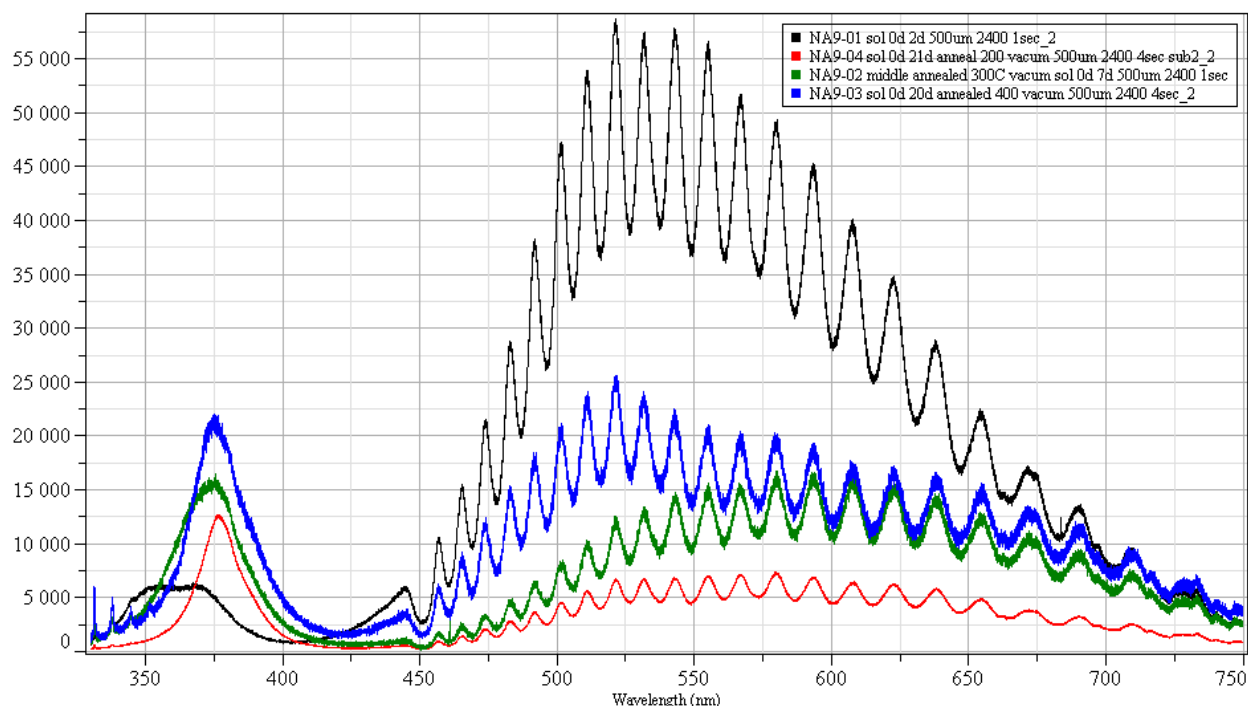
Παρατηρείται μια μετατόπιση των φασμάτων στην περιοχή πάνω από τα 400 nm προς μεγαλύτερες ενέργειες όσο η θερμοκρασία ανόπτησης μειώνεται με ταυτόχρονη αλλαγή και της κλίσης των γραφικών παραστάσεων. Οι αλλαγές αυτές οφείλονται στο φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού, κατά το οποίο αυξάνει και το χάσμα του  $\text{ZnO}$  [8]. Η ποσοτικοποίηση των μεγεθών θα γίνει με ανάλυση των δεδομένων παρακάτω.



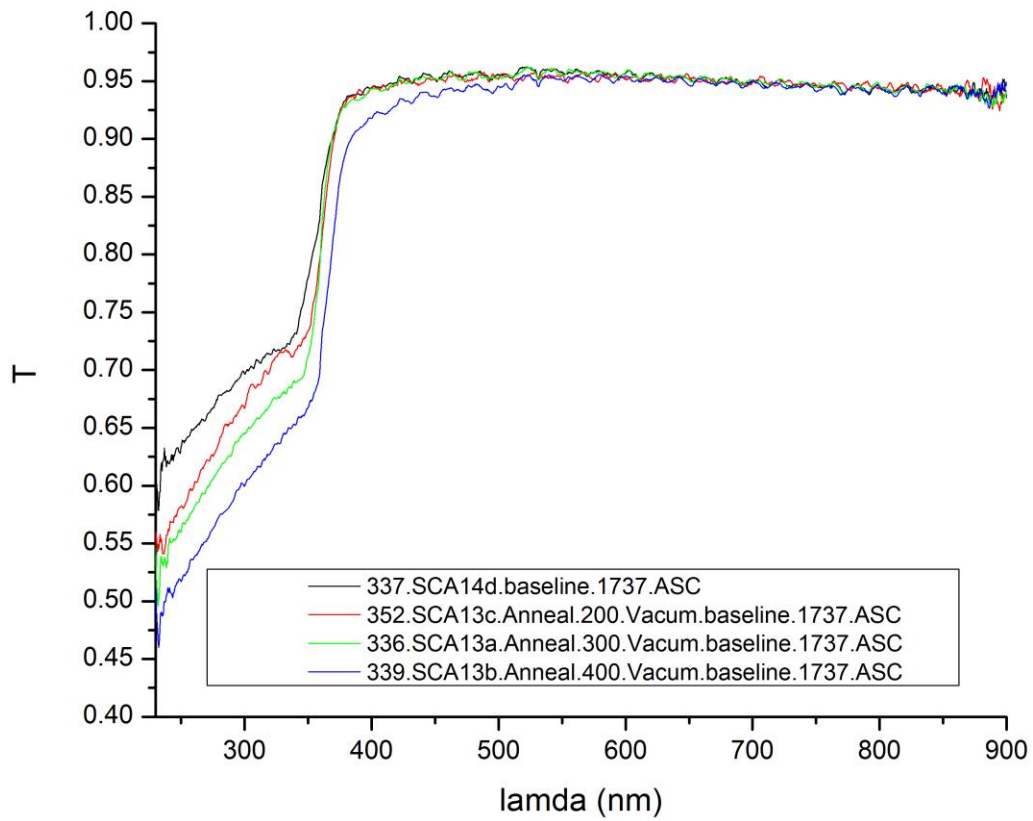
εικόνα 4.19: Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων (μη ανοπτημένου και ανοπτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα) παρασκευασμένων με το αιώρημα  $\text{NA}_9$ .

Συνεχίζοντας, θα συζητηθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων PL & απορρόφησης UV-Vis των δειγμάτων του NA9 που είχαν ανοπτηθεί σε περιβάλλον κενού (VAC).

Στην εικόνα (4.20) φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων φωτοφωταύγειας στα δείγματα ανοπτημένα υπό κενό. Όπως και στα δείγματα του NA9 ανοπτημένα σε ατμοσφαιρικό αέρα εμφανίζονται οι αναμενόμενες κορυφές στην περιοχή του UV οι οποίες μετατοπίζονται λόγω κβαντικού περιορισμού προς υψηλότερες ενέργειες [8]. Οι μικρές διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στο δείγμα NA9-02(300 °C) οφείλονται σε εκπομπή πρόσθετων καταστάσεων ή σε κατάλοιπα οργανικών διαλυτών. Μελετώντας την περιοχή συχνοτήτων του ορατού, φαίνεται πως, τα νανοσωματίδια χωρίς θερμική επεξεργασία είναι πλούσια σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) η άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites) [4] καθώς και τα δύο εκπέμπουν στην ίδια περιοχή συχνοτήτων. Το δείγμα ανοπτημένο στους 200 °C εμφανίζει τις κορυφές στο ορατό, με πιο έντονη συνεισφορά, όμως ενδοπλεγματικών ατόμων οξυγόνου. Ενώ το δείγμα στους 400 °C, παρουσιάζει κυρίως συνεισφορά κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου ή/και άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου που φαίνεται από την ευρεία κορυφή στα 500-550 nm [4]. Αυτό οφείλεται στο κενό στο οποίο έγινε η ανόπτηση. Δεν υπήρχε μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον προκειμένου να προσροφηθεί από τα δείγματα και να δημιουργήσει καταστάσεις ενδόθετου οξυγόνου στο πλέγμα του ZnO. Κατά συνέπεια, οι κύριες καταστάσεις που δημιουργούνται με την θέρμανση είναι αυτές των κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου [4].



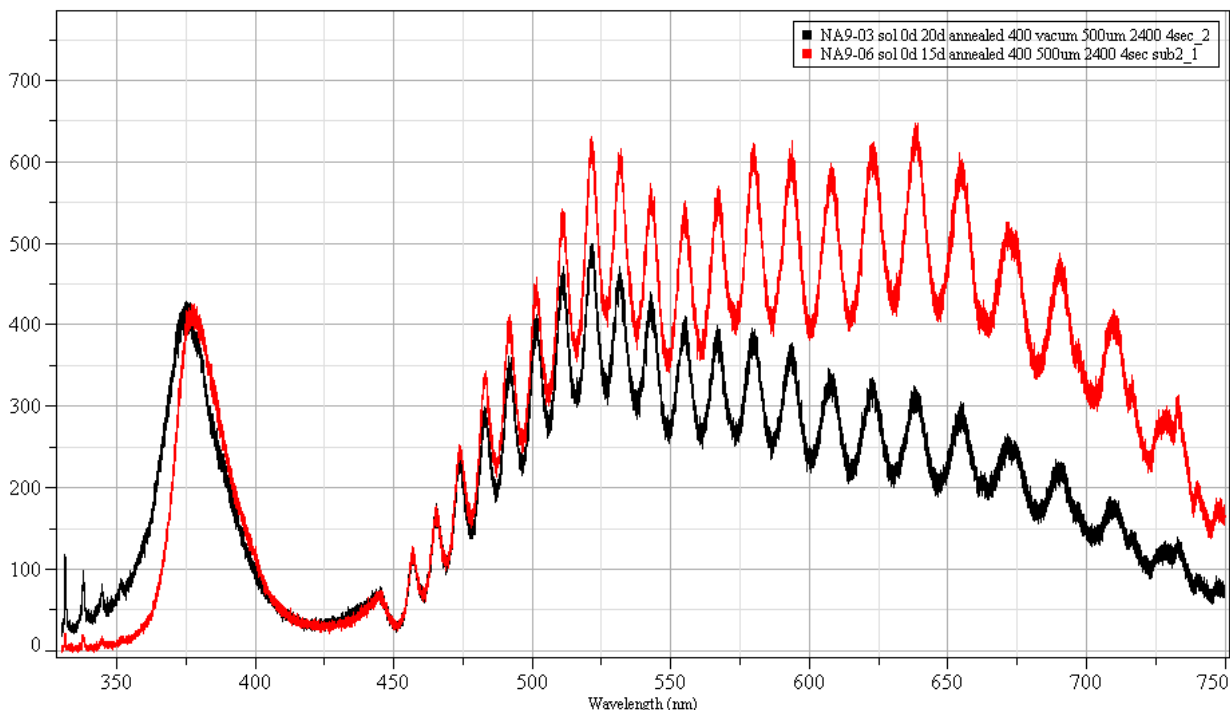
Εικόνα 4.20: Διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων NA9 σε όλες τις θερμοκρασίες ανόπτησης σε ατμόσφαιρα κενού.



Εικόνα 4.21: Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N<sub>2</sub> και ανοπτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες σε περιβάλλον κενού.

Στην εικόνα 4.21, φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας UV-Vis στα SCA14d, SCA13c, SCA13a και SCA13b ανοπτημένα υπό κενό. Στο ορατό φάσμα του φωτός, τα δείγματα φαίνονται διαφανή καθώς η διαπερατότητα τους είναι της τάξης του 95%. Συνεχίζοντας προς την περιοχή του υπεριώδους, εμφανίζεται έντονη απορρόφηση των δειγμάτων καθώς η ενέργεια της ακτινοβολίας της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πλησιάζει την ενέργεια του χάσματος του παρασκευασμένου ZnO. Η μέτρηση του δείγματος SCA13b (400 °C) αρχίζει να απορροφά περίπου από τα 520 nm το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιας κατάστασης εντός του χάσματος του ZnO. Τέλος παρατηρείται μια μετατόπιση των φασμάτων στην περιοχή πάνω από τα 400 nm προς μεγαλύτερες ενέργειες με την μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης ,κατά τα γνωστά, λόγω κβαντικού περιορισμού [8].

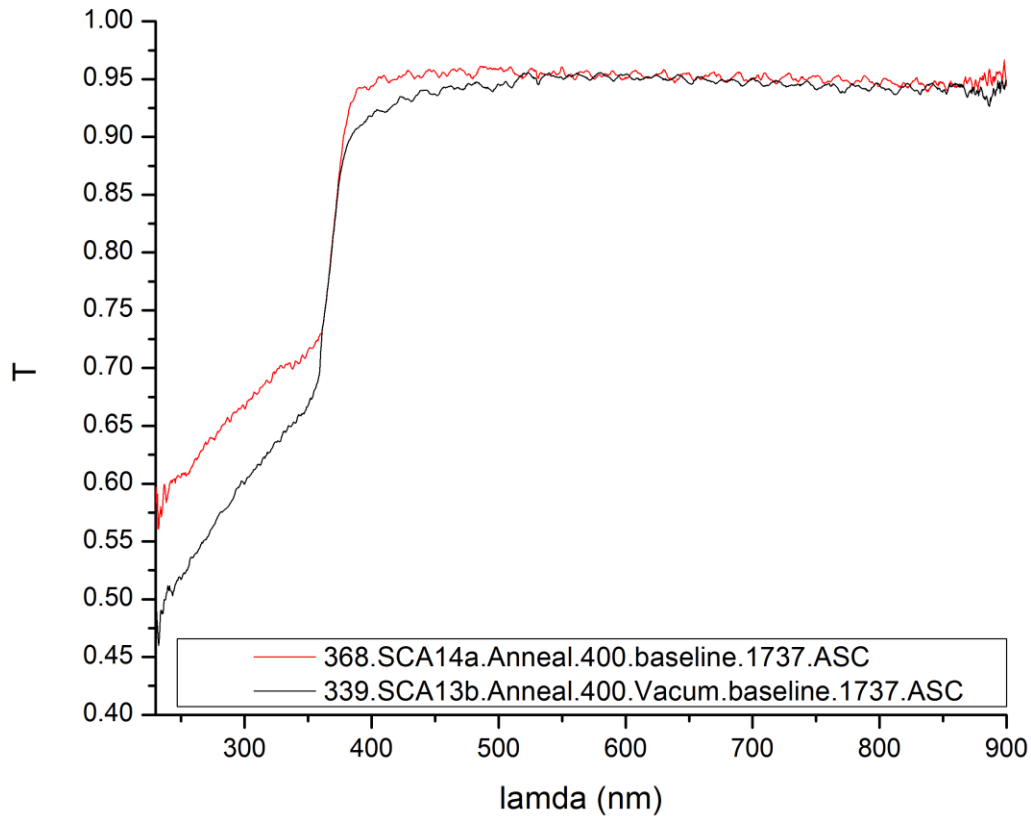
Σε αυτό το σημείο, θεωρείται σκόπιμη μια σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων κενού και αέρα προκειμένου να γίνουν καλύτερα αντιληπτές διαφορές που προκλήθηκαν από τις δυο μεθόδους ανόπτησης. Επιλέχθηκε ως θερμοκρασία οι 400 °C καθότι είναι πιο αντιληπτές οι διαφορές λόγω της υψηλής θερμοκρασίας.



Εικόνα 4.22: Συγκριτικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων NA9 ανοπτημένα στους 400 °C σε ατμόσφαιρα κενού και ατμοσφαιρικού αέρα

Η κύρια παρατήρηση είναι η σημαντική διαφορά των δυο δειγμάτων στην περιεκτικότητά τους σε καταστάσεις οξυγόνου. Συγκεκριμένα, στο NA9-06 (400 °C AIR) στην περιοχή του ορατού, φαίνονται 3 κορυφές. Στα 520-530 nm υπάρχει συνεισφορά των κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies) η ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites) και στα 630-650 nm εμφανίζεται η κορυφή των ενδόθετων ατόμων οξυγόνου (oxygen interstitials). Αντίθετα, στο NA9-03 (400 °C VAC), λόγω του κενού κατά την ανόπτηση, δεν υπάρχει σημαντική συνεισφορά ενδόθετων ατόμων οξυγόνου, ενώ εμφανίζεται η κορυφή των κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου ή των ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου. Αυτό αποτελεί λογική συνέπεια αφού η χαμηλή

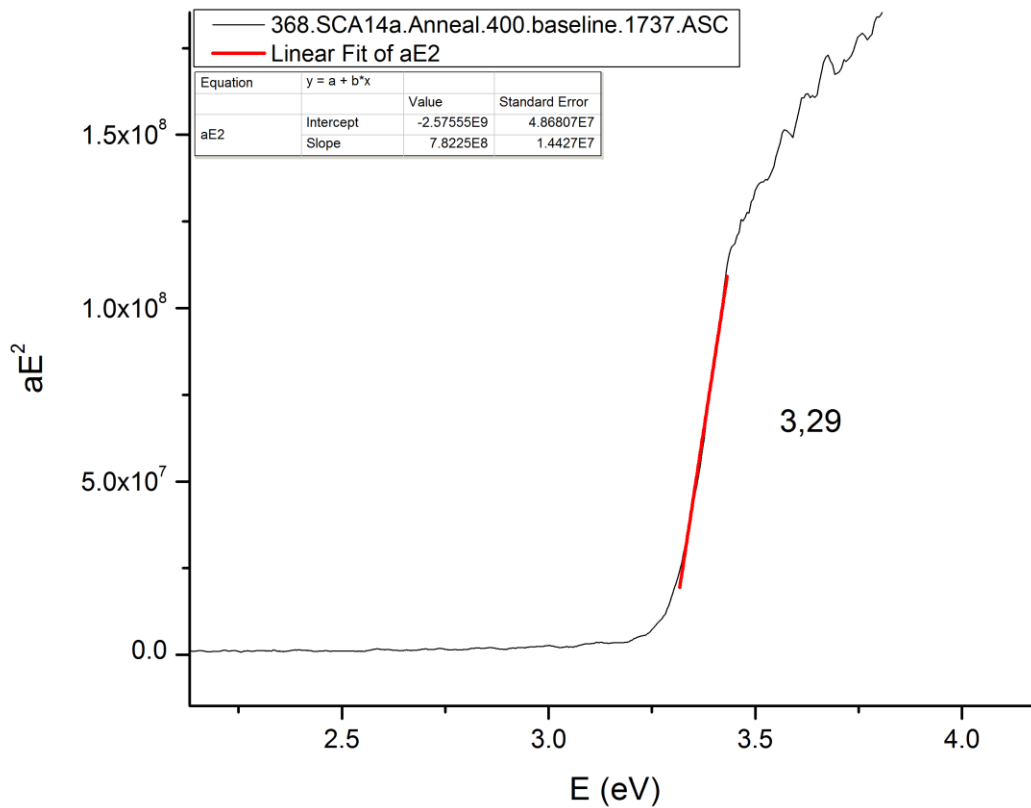
συγκέντρωσή οξυγόνου στον φούρνο δεν ευνοεί την δημιουργία ενδόθετων καταστάσεων ατόμων οξυγόνου.



Εικόνα 4.23: Συγκριτικό διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N21 ανοπτημένα στους 400 °C σε ατμόσφαιρα κενού και ατμοσφαιρικού αέρα.

Όπως φαίνεται στις μετρήσεις UV-Vis (εικόνα 4.23) το δείγμα ανοπτημένο σε κενό εμφανίζει στην περιοχή των 400-500 nm μεγαλύτερη απορρόφηση περίπου κατά 3% ενώ σε μικρότερα μήκη κύματος εμφανίζει μεγαλύτερη απορρόφηση περίπου κατά 10%. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη διαθεσιμότητα του οξυγόνου κατά την διάρκεια διαφορετικών συνθηκών ανόπτησης γεγονός που συνάδει με τον αυξημένο αριθμό καταστάσεων στην περιοχή συχνοτήτων μικροτερων από 375 nm όπως προκύπτει και από τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας (της εικόνας 4.22)

Για να κλείσει η ενότητα των δειγμάτων NA9, όπως και στα δείγματα N21 παραπάνω, εφαρμόστηκε η μέθοδος εύρεσης των οπτικών χάσμάτων [6]. Τυπικά παρατίθεται εικόνα με τον υπολογισμό οπτικού χάσματος ενός εκ των δειγμάτων (SCA14a ανοιχθέντος στους 400 °C) καθώς και συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα της μεθόδου και τις κορυφές των φασμάτων PL στην περιοχή του υπεριώδους

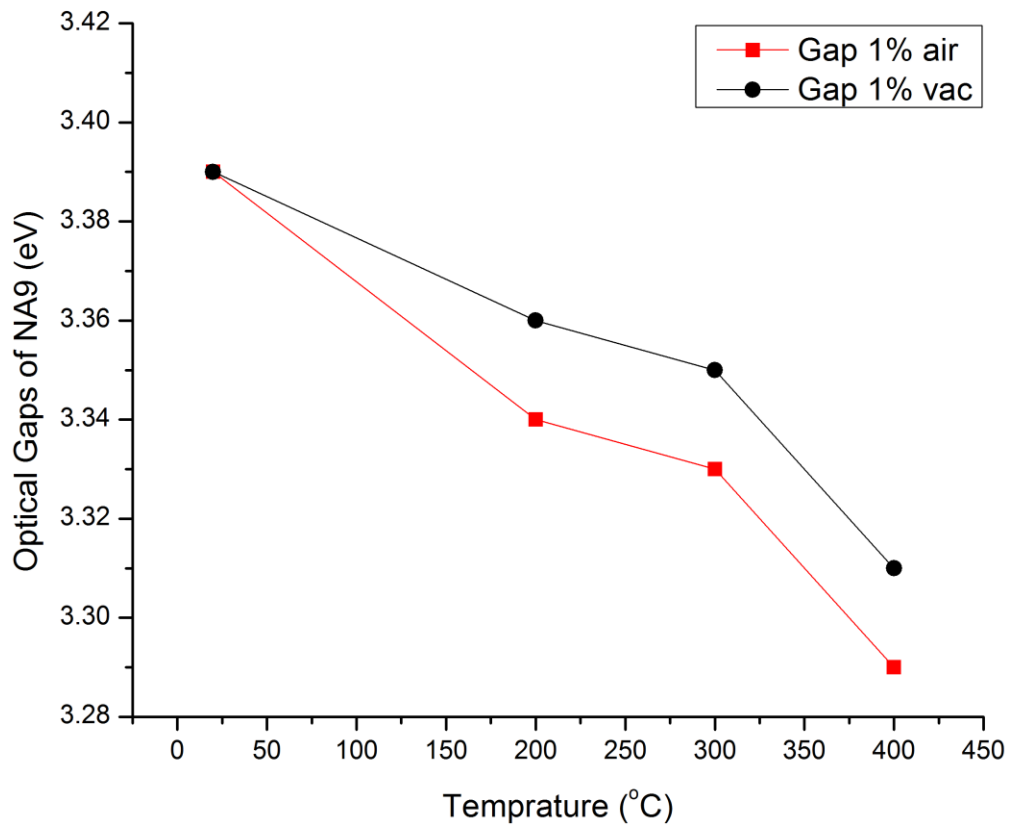


Εικόνα4.24: : Γραφική αναπαράσταση της ποσότητας  $[\alpha E]^2$  συναρτήσει της ενέργειας του δείγματος SCA14a

NA9	Ατμοσφαιρικός αέρας (Air)		Ατμόσφαιρα κενού (Vac)	
Δείγμα Θ.Ανοπ.	UV-Vis optical Gap	PL peak	UV-Vis optical gap	PL peak
20 °C (RT)	3,39	3.367	3.39	3.367
200 °C	3,34	3.295	3.36	3.292
300 °C	3,33	3.285	3.35	3.328
400 °C	3,29	3.295	3.31	3.301
600 °C	-	3.245	-	-

Πίνακας 4.24



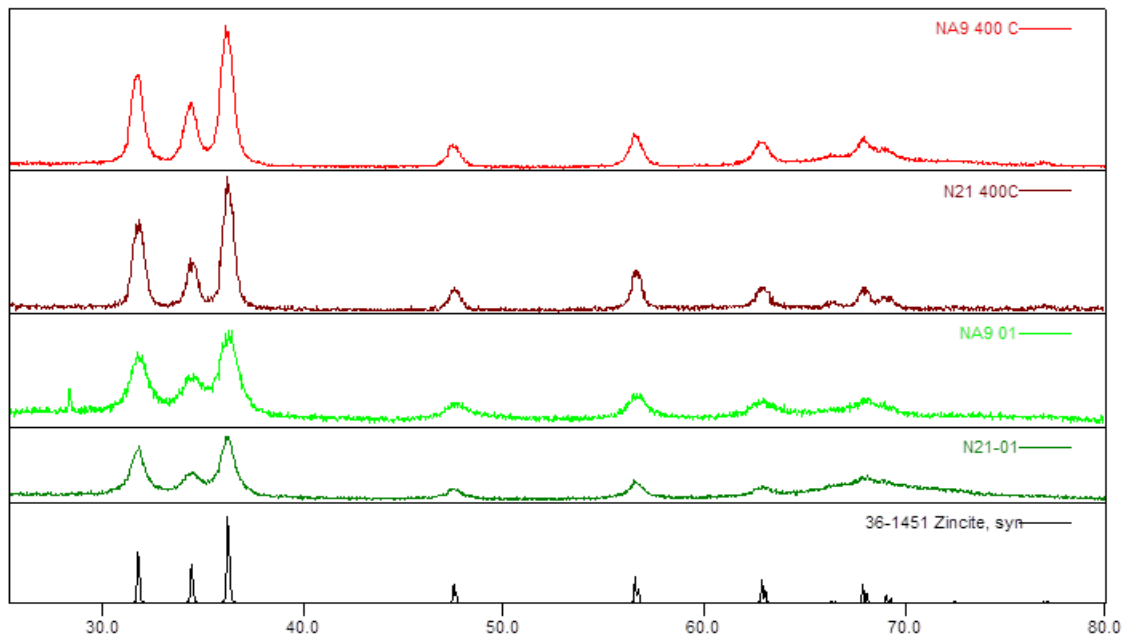


Εικόνα 4.25: Γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών χάσμάτων των νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, παρατηρούνται αλλαγές στα χάσματα των νανοσωματιδίων ZnO οι οποίες οφείλονται στο μέγεθος τους.

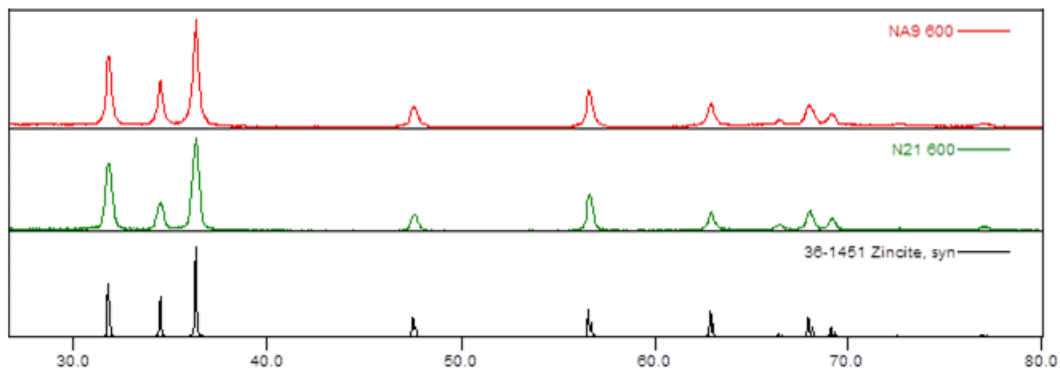
### 4.3 Σύγκριση Νανοσωματιδίων N21 και NA9

Έχοντας παραθέσει τις μετρήσεις των δυο ειδών δειγμάτων, N21 μέσου μεγέθους 3,5 nm και NA9 μέσου μεγέθους 3,7 nm με προσμίξεις αλουμινίου 1%, στην παρούσα ενότητα θα συζητηθούν οι κύριες διαφορές που εντοπίζονται μεταξύ των δύο ειδών δειγμάτων. Ο σκοπός της ενότητας αυτής είναι να διερευνηθούν οι αλλαγές που προκαλούνται λόγω της εισαγωγής των ατόμων του αλουμινίου στην δομή. Παρατίθενται οι μετρήσεις XRD PL & διαπερατότητας UV-Vis σε ποικίλες θερμοκρασίες ανόπτησης.



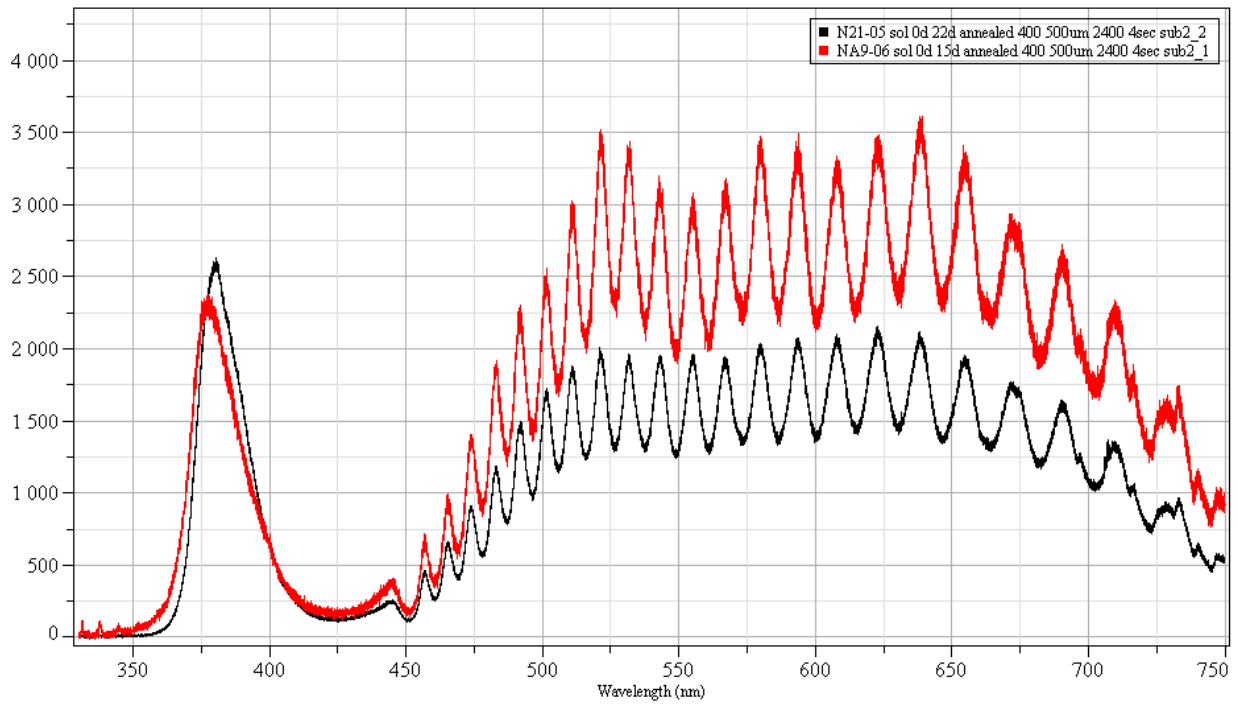
Εικόνα 4.26: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασημετρίας ακτίνων X των νανοσωματιδίων N21 & NA9 χωρίς θερμική επεξεργασία και ανοπτημένων στους 400 °C

Συνοψίζονται οι μετρήσεις XRD για τα δείγματα χωρίς θερμική επεξεργασία και για τα δείγματα ανοπτημένα στο 400 °C στη γραφική παράσταση από πάνω (Εικ. 4.26). Φαίνεται πως παρά την εισαγωγή του αλουμινίου δεν αλλάζει η κρυσταλλική δομή των νανοσωματιδίων καθώς εμφανίζεται η ίδια μορφολογία στις κορυφές σε όλες τις καμπύλες και επίσης διατηρούνται και τα σχετικά ύψη των κορυφών. Το ίδιο συμβαίνει και στη θερμοκρασία 600 °C, όπως φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 4.27)

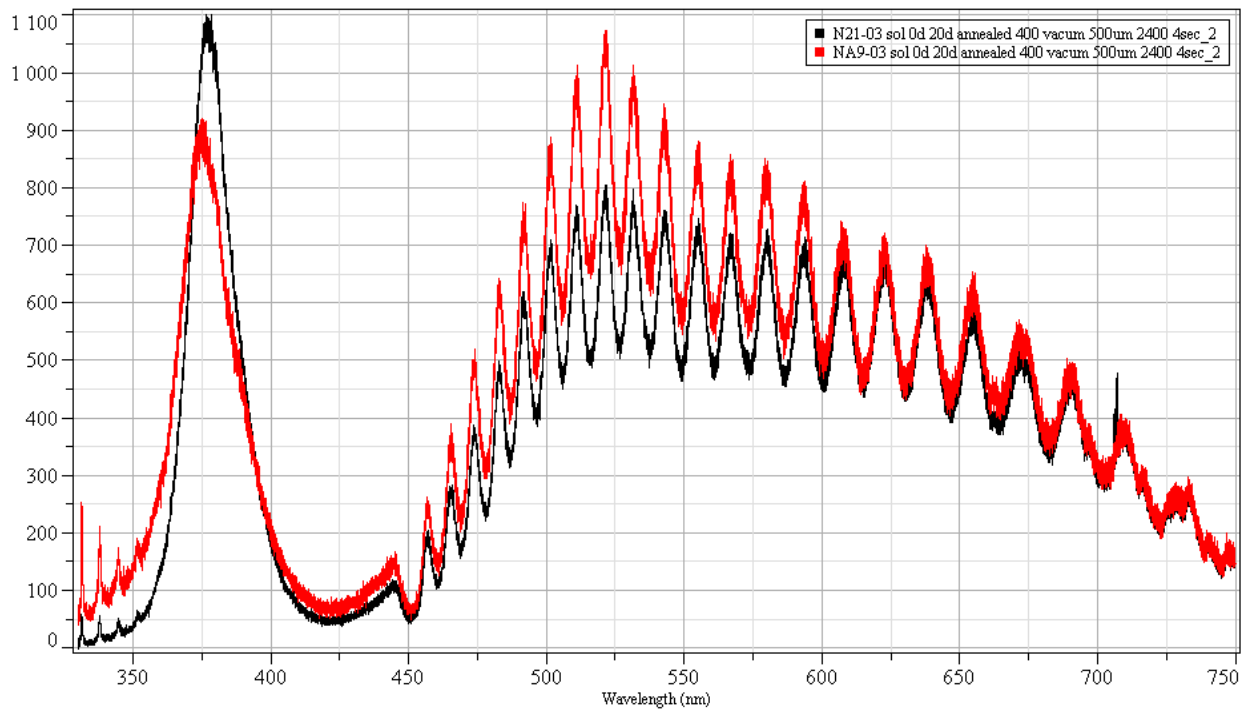


Εικόνα 4.27: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασημετρίας ακτίνων X των νανοσωματιδίων N21 & NA9 ανοπτημένων στους 600 °C

Στη συνέχεια παρατίθενται τα συγκριτικά αποτελέσματα των μετρήσεων PL των δειγμάτων.



Εικόνα 4.28: Συγκριτικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N21 & NA9 ανοπτημένων στους 400 °C περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα

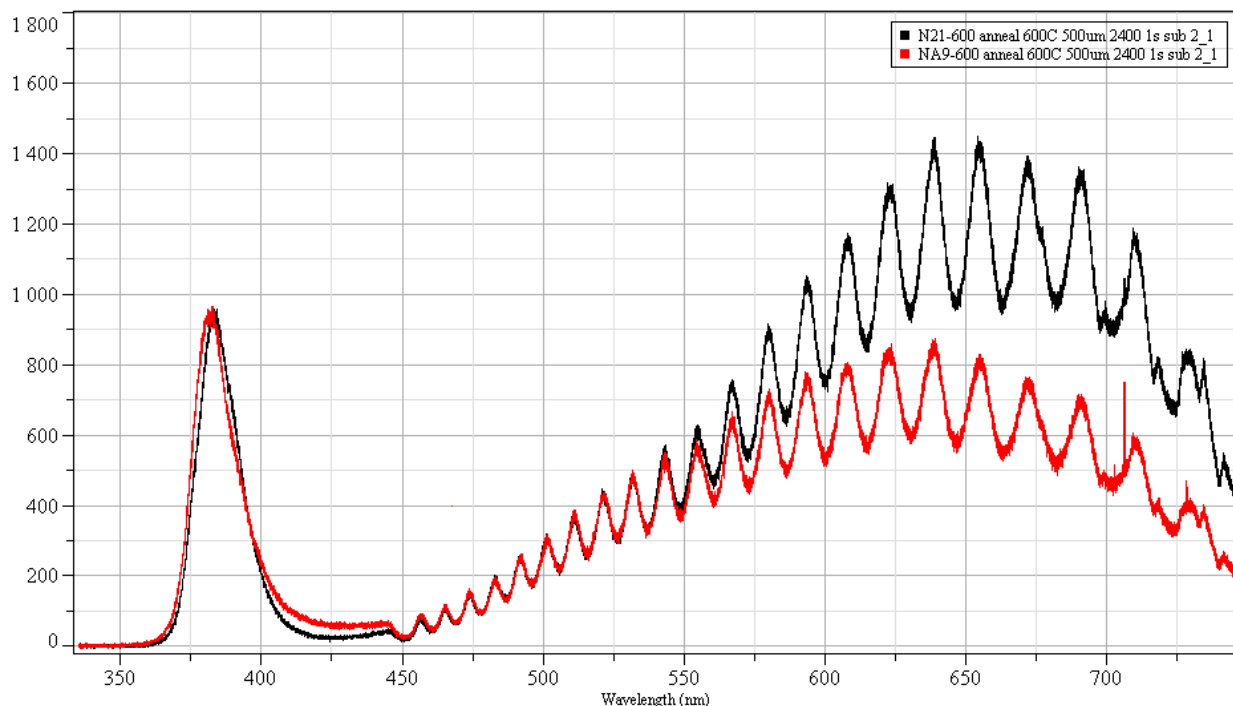


Εικόνα 4.29: Συγκριτικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N21 & NA9 ανοπτημένων στους 400 °C περιβάλλον κενού

Από τα διαγράμματα μετρήσεων PL, στα δείγματα ανοπτημένα στους 400 °C, η κύρια διαφορά που παρατηρείται, είναι ότι ο λόγος των εντάσεων του φάσματος, στις περιοχές υπεριώδους-ορατού είναι αντίστροφος μεταξύ των δειγμάτων N21 και NA9, τόσο στα δείγματα που έχουν ανοπτηθεί σε κενό όσο και σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στις καταστάσεις που εκπέμπουν στο ορατό φαίνεται αυξημένη η ένταση των δειγμάτων ντοπαρισμένων με αλουμίνιο. Σαν σημείο αναφοράς λαμβάνονται τα ύψη των κορυφών των δειγμάτων στο UV. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα ανοπτημένα σε ατμόσφαιρα αέρα (Εικ. 4.28), τόσο τα ενδόθετα άτομα οξυγόνου (~ 640 nm) όσο και τα άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (ή κενές θέσεις οξυγόνου) (~ 525 nm) εμφανίζουν μεγαλύτερη ένταση -σε σχέση με την ένταση του φάσματος της περιοχής του υπεριώδους- στο δείγμα NA9. Αντίστοιχά, στα δείγματα ανοπτημένα σε κενό, η κορυφή των των ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (ή κενών θέσεων οξυγόνου) είναι υψηλότερη στα NA9.

Όσον αφορά τις κορυφές στην περιοχή του υπεριώδους, παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση των κορυφών στα NA9 προς μεγαλύτερες ενέργειες. Αυτό οφείλεται στην εισαγωγή του αλουμίνιου στη δομή του ZnO που έχει ως αποτέλεσμα της δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας. Η στάθμη αυτή είναι κατειλημμένη από φορείς πλειονότητας (ηλεκτρόνια). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια από την ακτινοβολία laser, όταν αποδιεγείρονται δεν μπορούν να καταλάβουν τις κατώτερες στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας αφού είναι κατειλημμένες και «πέφτουν» στην ζώνη σθένους αποδίδοντας φωτόνια μεγαλύτερης ενέργειας, εξ ου και αυτή η μεταφορά στις κορυφές του UV.

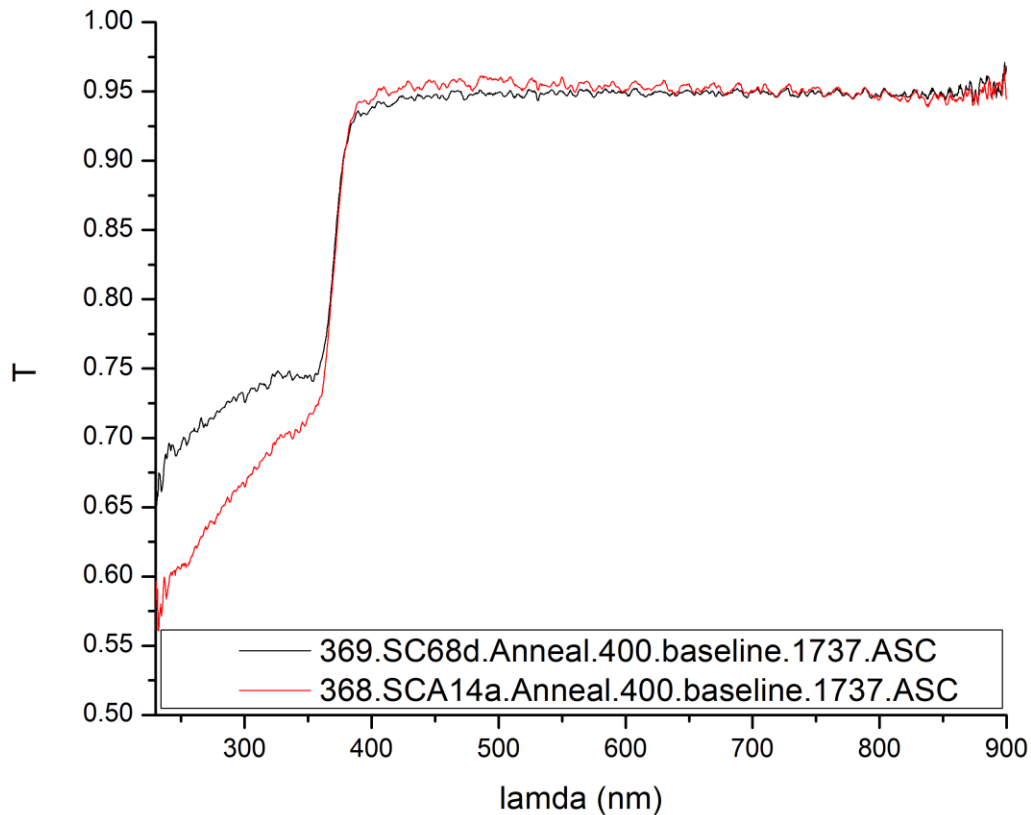
Συνεχίζοντας, βλέπουμε την σύγκριση δειγμάτων ανοπτημένων στους 600 °C. Παρατηρείται μια αντίθετη συμπεριφορά στην περιοχή του ορατού, συγκριτικά με τα ανοπτημένα δείγματα στους 400 °C. Δηλαδή, το N21 παρουσιάζει αυξημένο λόγο σχετικών εντάσεων του φάσματος ενδόθετων ατόμων οξυγόνου-υπεριώδους σε σχέση με το NA9 όπως φαίνεται στην εικόνα 4.30.



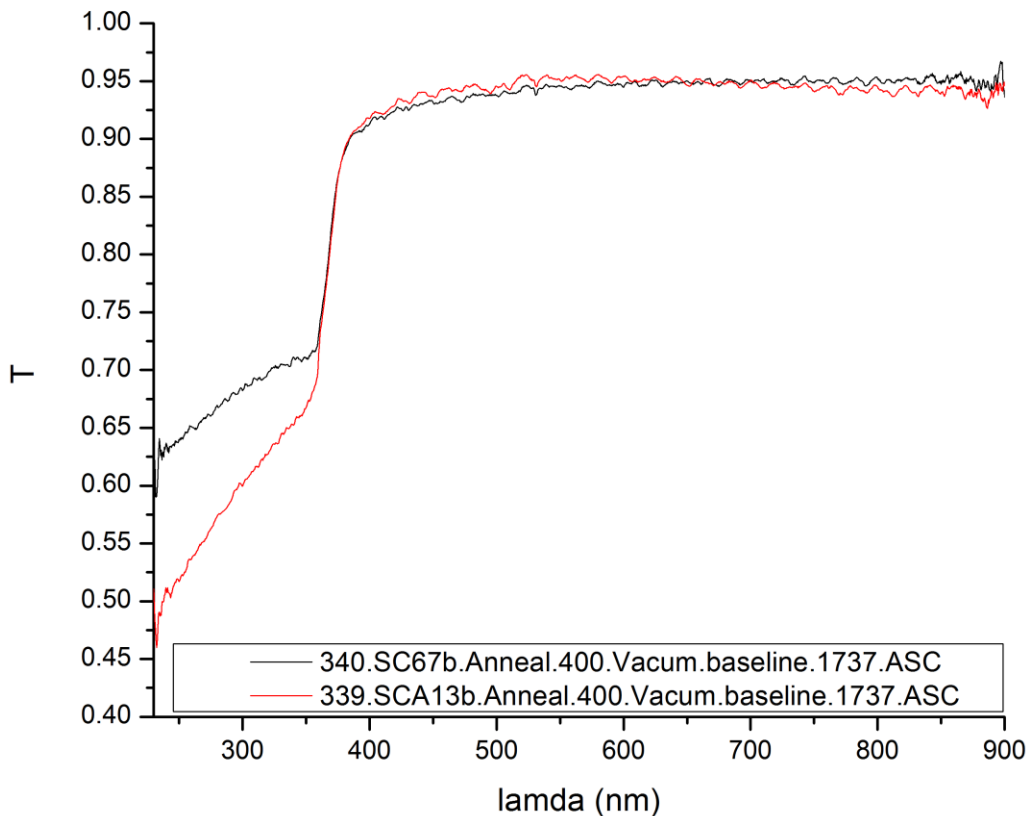
Εικόνα 4.30: Συγκριτικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N21 & NA9 ανοπτημένων στους 600 °C σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα

Από αυτό λοιπόν μπορεί να συμπεραθεί πως, ενώ αρχικά και μέχρι τουλάχιστον τους 400 °C τα δείγματα του ΝΑ9 είναι πιο πλούσια σε ατέλειες, τελικά σε μεγάλες θερμοκρασίες τα Ν21 έχουν μεγαλύτερη δυνατότητα προσρόφησης και ενσωμάτωσης οξυγόνου στη δομή του ΖnO.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι μετρήσεις διαπερατότητας UV-Vis των δειγμάτων του Ν21 και ΝΑ9 ανοπτημένα στους 400 °C και με τις δύο μεθόδους σε κοινά διαγράμματα.



Εικόνα 4.31: Συγκριτικό Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα Ν21 και των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα ΝΑ9 ανοπτημένα στους 400 °C σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα



Εικόνα 4.32: Συγκριτικό Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N21 και των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα NA9 ανοπτημένα στους 400 °C σε περιβάλλον κενού

Τα παραπάνω διαγράμματα UV-Vis συμφωνούν με τα διαγράμματα PL, όσον αφορά την δημιουργία καταστάσεων λόγω του αλουμινίου στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Αυτό φαίνεται από την αυξημένη απορρόφηση που εμφανίζουν τα δείγματα SCA13b και SCA14a γύρω από την περιοχή του υπεριώδους. Όπως αναφέρθηκε, τα εκπεμπόμενα φωτόνια χρειάζεται να έχουν μεγαλύτερη ενέργεια στα δείγματα με το αλουμίνιο σε σχέση με τα δείγματα N21 (παρασκευασμένα χωρίς αλουμίνιο) για να απορροφηθούν κατά τη μεταπήδηση ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας

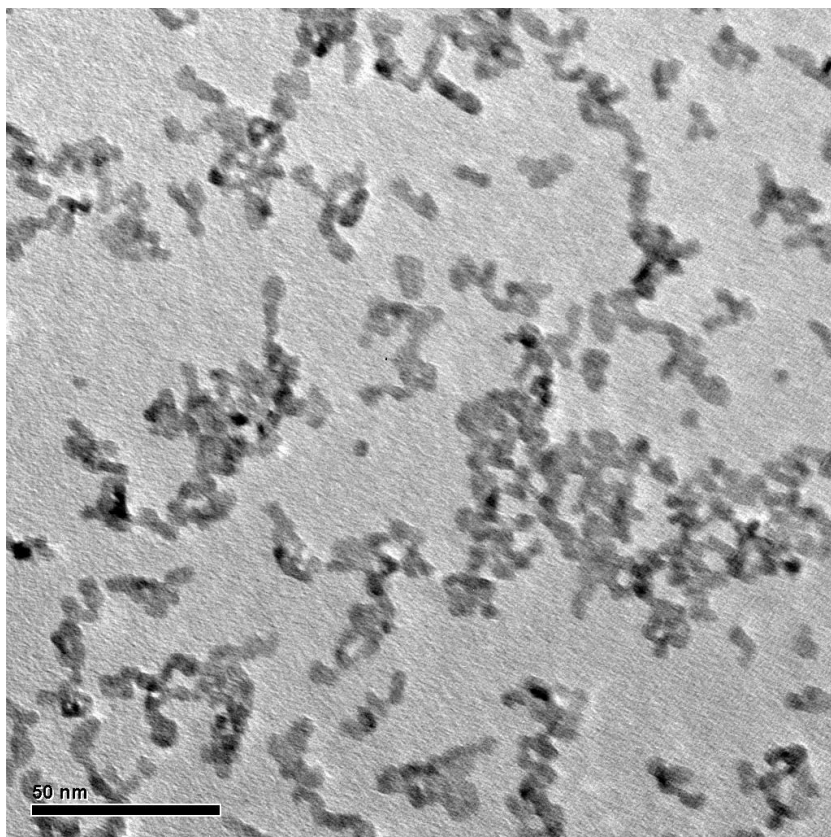
Συνοψίζοντας, είναι φανερό πως **το αλουμίνιο ενσωματώνεται στην δομή του ZnO** χωρίς να σχηματίζει κάποια δευτερογενή κρυσταλλική φάση, δημιουργεί καινούριες ενεργειακές καταστάσεις προσφέροντας έτσι ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Αυτό το συμπέρασμα, ενισχύεται από την αύξηση της αγωγιμότητας των υμενίων κατά ένα παράγοντα  $10^2$  με την εισαγωγή του αλουμινίου. Από ηλεκτρικές μετρήσεις δυο που πραγματοποιήθηκαν στα ανοπτημένα δείγματα στους 600 °C προέκυψε πως τα N21 εμφανίζουν **τιμή ειδικής αντίστασης** της τάξης των  $10^4$  ( $\Omega/\text{cm}$ ) ενώ τα NA9, της τάξης των  $10^2$  ( $\Omega/\text{cm}$ ).

#### 4.4 Νανοσωματίδια μεγέθους 7 nm (N22)

Στην παρούσα ενότητα θα παρουσιασθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD, PL και διαπερατότητας UV-Vis που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα N22 μέσου μεγέθους 7 nm χωρίς την προσθήκη αλουμινίου στη διαδικασία παρασκευής. Κάτωθι παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας με τα ονόματα των δειγμάτων και τις θερμικές διεργασίες και μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε δείγμα.

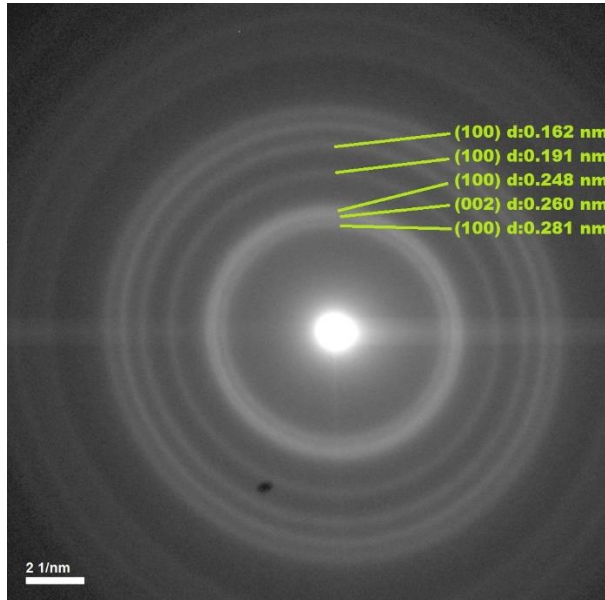
N22 Δείγμα Θ.Ανοπ	Ατμοσφαιρικός αερας (Air)		Ατμόσφαιρα κενού (Vac)	
	UV-Vis	PL & XRD	UV-Vis	PL & XRD
20 °C (RT)	SC69b	N22-02	SC69b	N22-02
200 °C	SC70a	N22-05	SC69c	N22-03
300 °C	SC70c	N22-04	SC69d	N22-07
400 °C	SC70b	N22-06	SC69a	N22-03
600 °C	-	N22-600	-	-

Όπως φαίνεται από την εικόνα TEM (Εικ. 4.33), τα νανοσωματίδια ZnO έχουν σφαιρικό ή ελλειψοειδές σχήμα που, από μετρήσεις με το πρόγραμμα του μικροσκοπίου, προκύπτει ότι έχουν μέσο μέγεθος περίπου 7 nm.

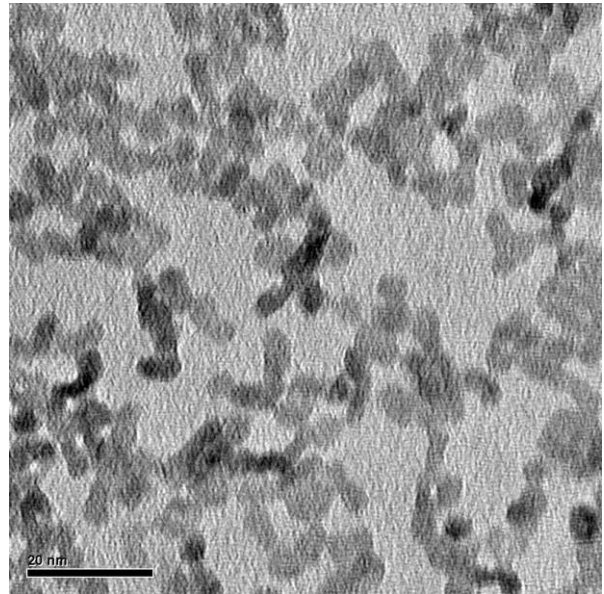


Εικόνα 4.33: Ενδεικτική φωτογραφία TEM των δειγμάτων N22

Στην εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων φαίνονται οι δακτύλιοι περίθλασης και οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων στα οποία αντιστοιχούν. Συγκρίνοντας με την πρότυπη καρτέλα XRD <sup>[17]</sup> (36-1451 Zincite, πίνακας & εικ. 4.1.β) συμπεραίνεται πως οι μετρούμενες πλεγματικές αποστάσεις αντιστοιχούν στο ZnO σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X.

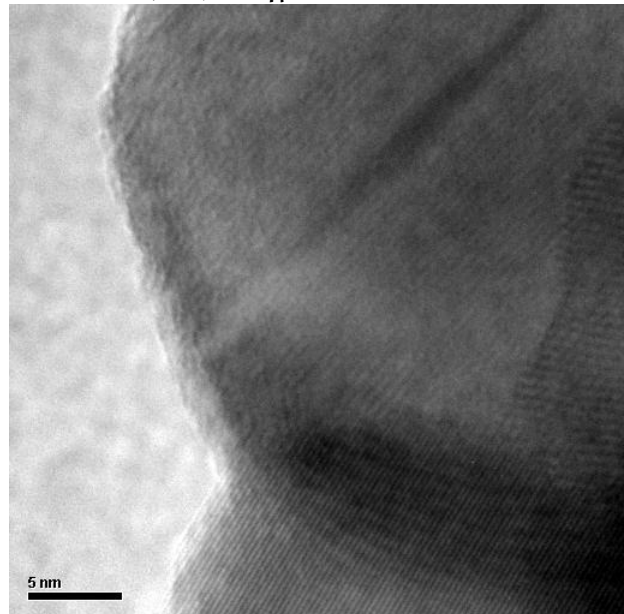
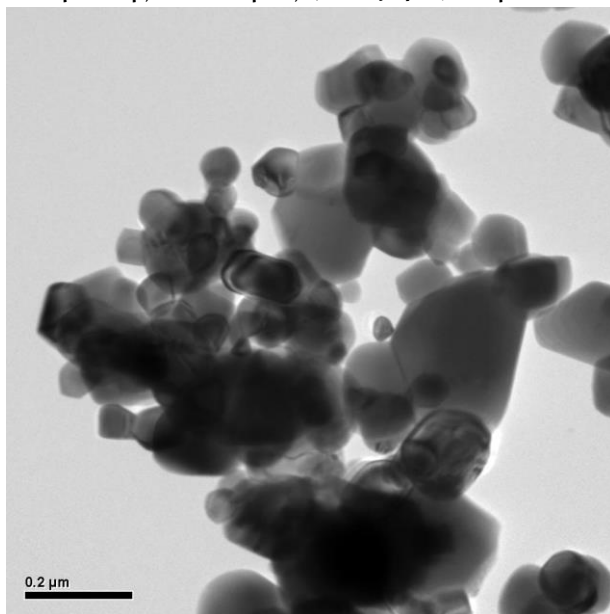


Εικόνα 4.34.α: Ενδεικτική φωτογραφία περίθλασης ηλεκτρονίων των νανοσωματιδίων N22 από το TEM στο οποίο σημειώνονται οι δακτύλιοι που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα του ZnO



Εικόνα 4.34 β Ενδεικτική φωτογραφία TEM φωτεινού πεδίου του δείγματος N22

Παρατίθενται επίσης ενδεικτική φωτογραφία TEM (εικ. 4.17 β) των δειγμάτων NA-9 ανοπτημένων στους 600 °C για να διαπιστωθεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών καθώς και φωτογραφία TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας (εικ. 4.17 α) στην οποία φαίνονται τα (002) πλεγματικά επίπεδα. .

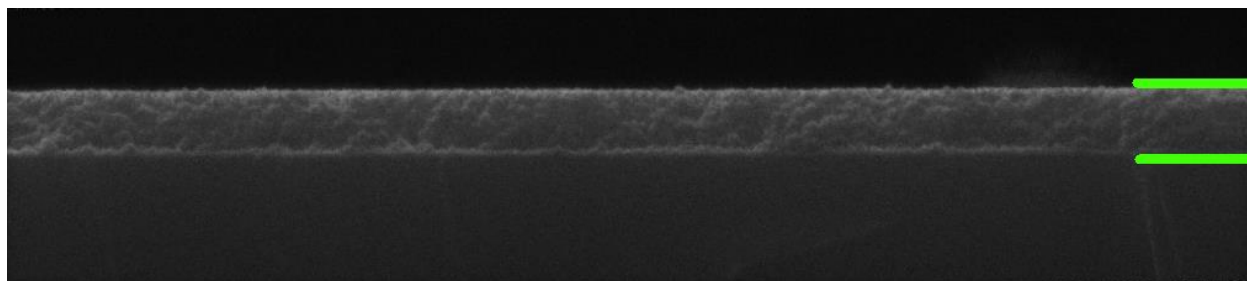


Εικόνα 4.35: : (γ) Φωτογραφία TEM τυπικών περιοχών του δείγματος NA9-600 ανοπτημένο στους 600 °C. (δ) Φωτογραφία TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας τυπικών περιοχών του δείγματος N22-600 ανοπτημένο στους 600 °C



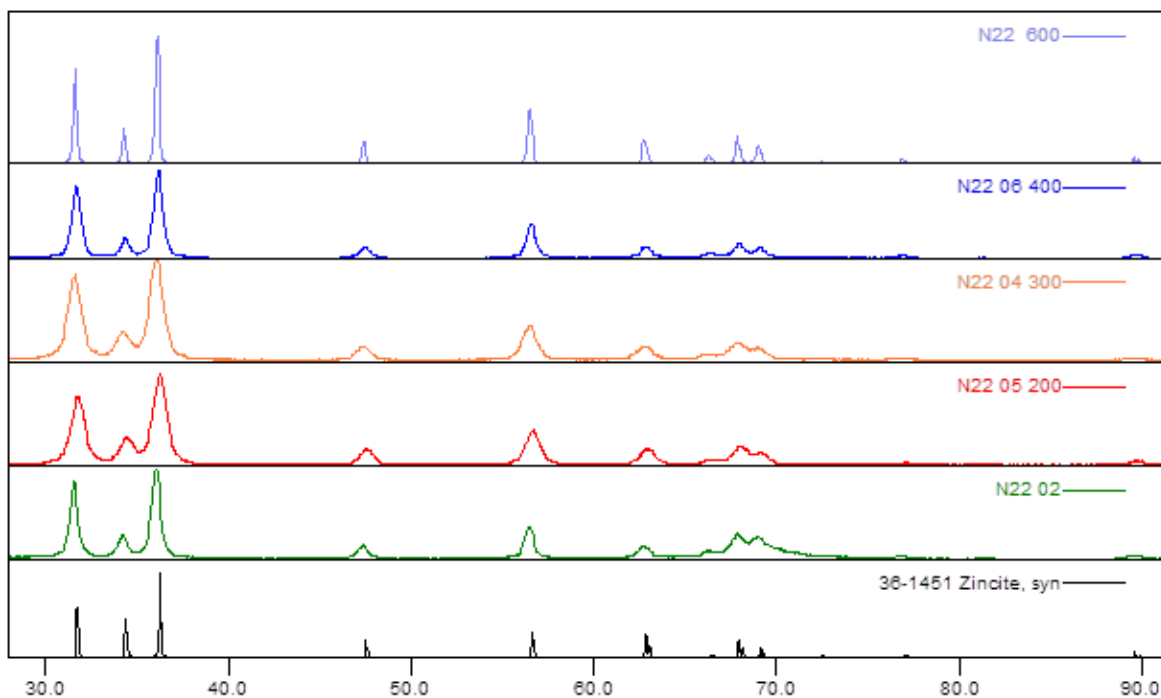
Το μέγεθος των κρυστάλλων όπως είναι εμφανές, κυμαίνεται από 80 nm μέχρι 300 nm. ενώ είναι εμφανές ότι στα μεγάλα νανοσωματίδια υπάρχουν πολλές κρυσταλλικές ατέλειες όπως σφάλματα επιστοιβάξης (stacking faults) και εξαρμόσεις οι οποίες μειώνουν το ενεργό μέγεθος κρυσταλλίτη που μετράται με την μέθοδο XRD. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα XRD ( ανάλυση παρακάτω) και TEM διαπιστώνουμε ότι υπάρχει απόκλιση μεταξύ των μεγεθών που υπολογίζονται από την μέθοδο XRD και αυτών που μετρούνται άμεσα με το TEM

Ο έλεγχος για ομοιομορφία των λεπτών υμενίων που κατασκευάστηκαν για τις μετρήσεις διαπερατότητας UV-Vis (δείγματα με κωδικό SC-xxx), έγινε με διερεύνηση κάθετων τομών των δειγμάτων με το SEM όπως φαίνεται από την ενδεικτική εικόνα (Εικ. 4.35 δ). Διαπιστώθηκε πως τα νανοσωματίδια δημιουργούν παχιά υμένα πολύ καλής ομοιομορφίας πάχους 260 nm με μικρή τραχύτητα.



Εικόνα 4.35 (δ): Ενδεικτική φωτογραφία SEM κάθετης τομής των δειγμάτων με τα γυάλινα υποστρώματα (SC-xxx)

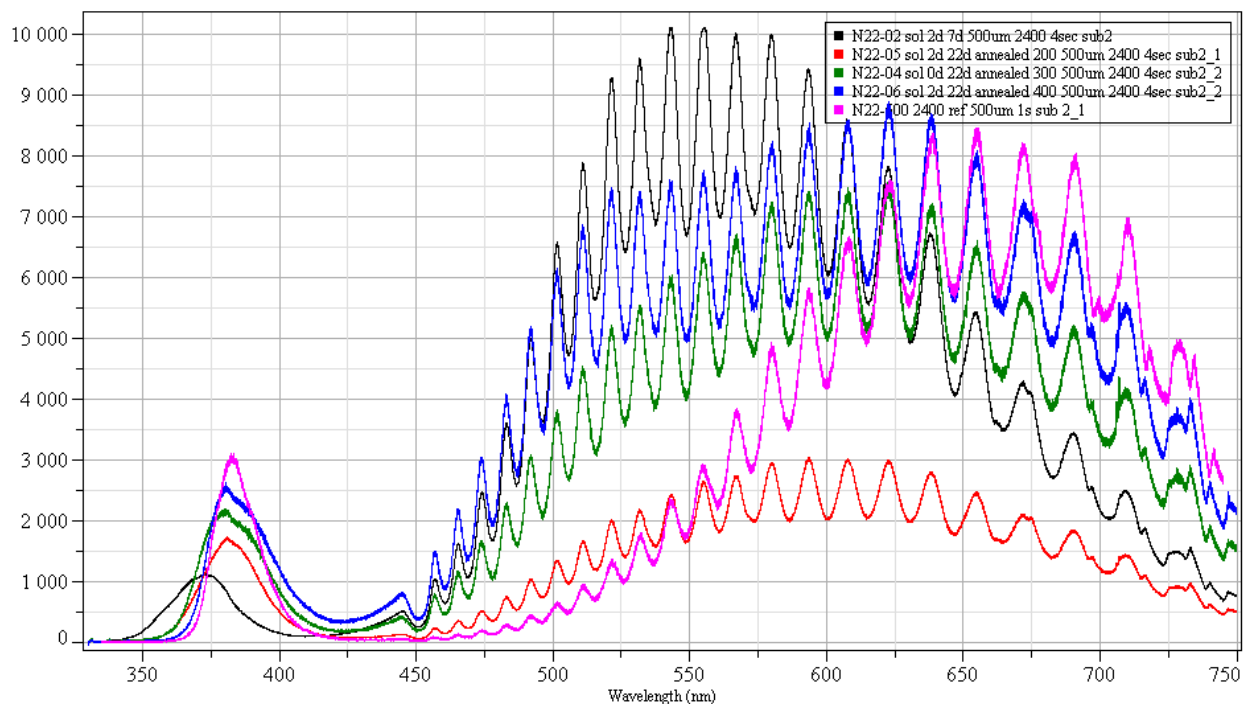
Συνεχίζοντας, παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα (εικ. 4.36) οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) που έγιναν στα δείγματα του N22.



Εικόνα 4.36: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των νανοσωματιδίων N22 ανοπτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες

Όπως φαίνεται, τα δείγματα ταυτοποιούνται ως πολυκρυσταλλικό ZnO και ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας απόκτησης. Με εφαρμογή της μεθόδου Rietveld <sup>[21]</sup> προέκυψαν εκτιμήσεις του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Για το δείγμα χωρίς θερμικές διεργασίες, το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν 15 nm. Ενώ για τις θερμοκρασίες 200 °C, 300 °C και 400 °C ήταν αντίστοιχά 10 nm, 10 nm και 15 nm. Τέλος το δείγμα στην υψηλή θερμοκρασία (600 °C) έδωσε αποτέλεσμα 180 nm.

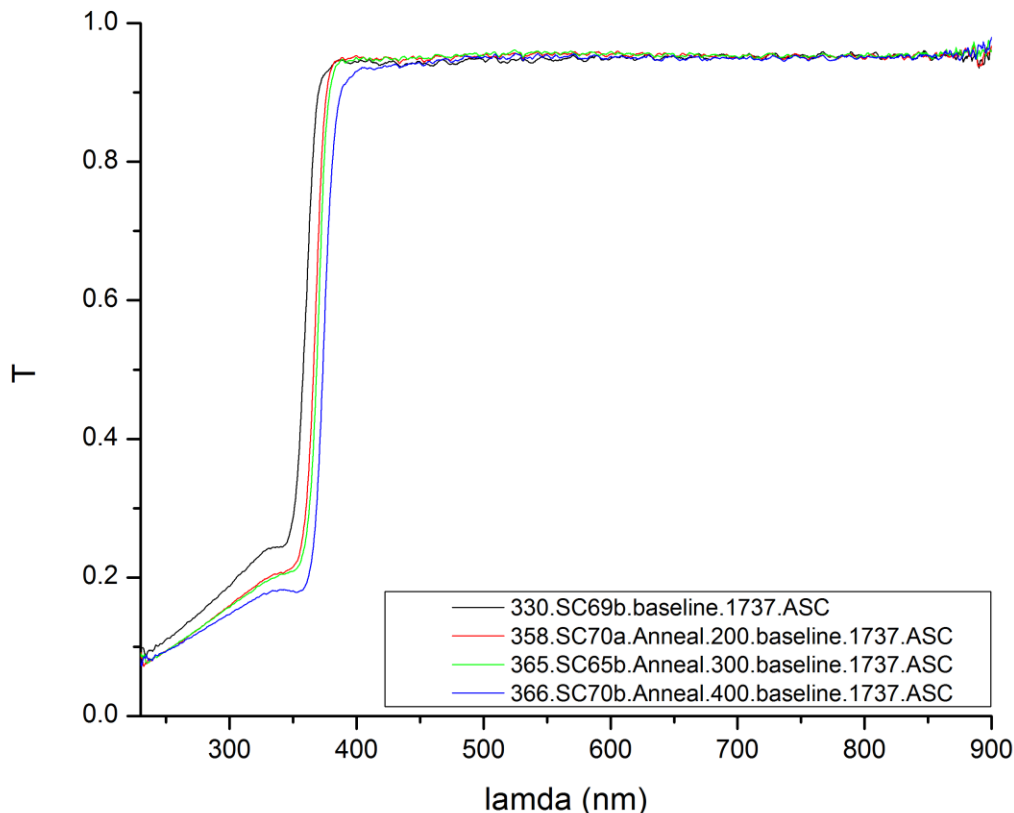
Συνεχίζοντας, παρουσιάζονται οι μετρήσεις PL που έγιναν στα δείγματα N22 ανοπτημένα σε ατμόσφαιρα ατμοσφαιρικού αέρα (AIR).



Εικόνα 4.37: Διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N22 σε όλες τις θερμοκρασίες ανόπτησης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα

Από την εικόνα των μετρήσεων PL (Εικ. 4.37) παρατηρείται μια ευρεία κορυφή στην περιοχή του UV σε όλα τα δείγματα. Αυτή η κορυφή μετατοπίζεται με την μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης, προς μεγαλύτερες ενέργειες, λόγω του κβαντικού περιορισμού, όπως και στα άλλα είδη δειγμάτων. Επίσης τα N22 έχουν έντονη εκπομπή στο ορατό φάσμα. Συγκεκριμένα στο μη ανοπτημένο δείγμα (N22-02) όπου εμφανίζεται έντονη συνεισφορά ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου ή κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (στά 525-575 nm) [4]. Το N22-05 (200 °C) εμφανίζει πιο περιορισμένη συνεισφορά ενδοχασματικών καταστάσεων με κύρια συνεισφορά αυτή των ενδοπλεγματικών θέσεων οξυγόνου. Τα δείγματα ανοπτημένα στους 300 °C και 400 °C εμφανίζουν ξανά αυξημένη εκπομπή, τόσο ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (ή κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου) όσο και ενδοπλεγμικών θέσεων οξυγόνου (635-665 nm) [4]. Τέλος το δείγμα που ανοπτήθηκε στους 600 °C παρουσιάζει εντονότερη συνεισφορά στο φάσμα οφειλόμενη σε ενδοπλεγματικές θέσεις οξυγόνου. Όπως και στα παραπάνω είδη δειγμάτων ακολουθείται το ίδιο μοτίβο, δηλαδή αρχικά υπάρχει μεγάλη πυκνότητα ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (ή κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου) που όμως ανακατατάσσονται με την θέρμανση (200 °C) επιστρέφοντας στις προκαθορισμένες θέσεις τους. Με περαιτέρω θέρμανση, τα άτομα του κρυστάλλου αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να μετακινηθούν από τις θέσεις τους και αναδιατάσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ενώ, τελικά, στη υψηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης, η δυνατότητα διάχυσης και προσρόφησης του οξυγόνου είναι αρκετή ώστε να καταληφθούν οι κενές θέσεις και να δημιουργηθούν κυρίως ατέλειες ενδοπλεγματικού οξυγόνου.

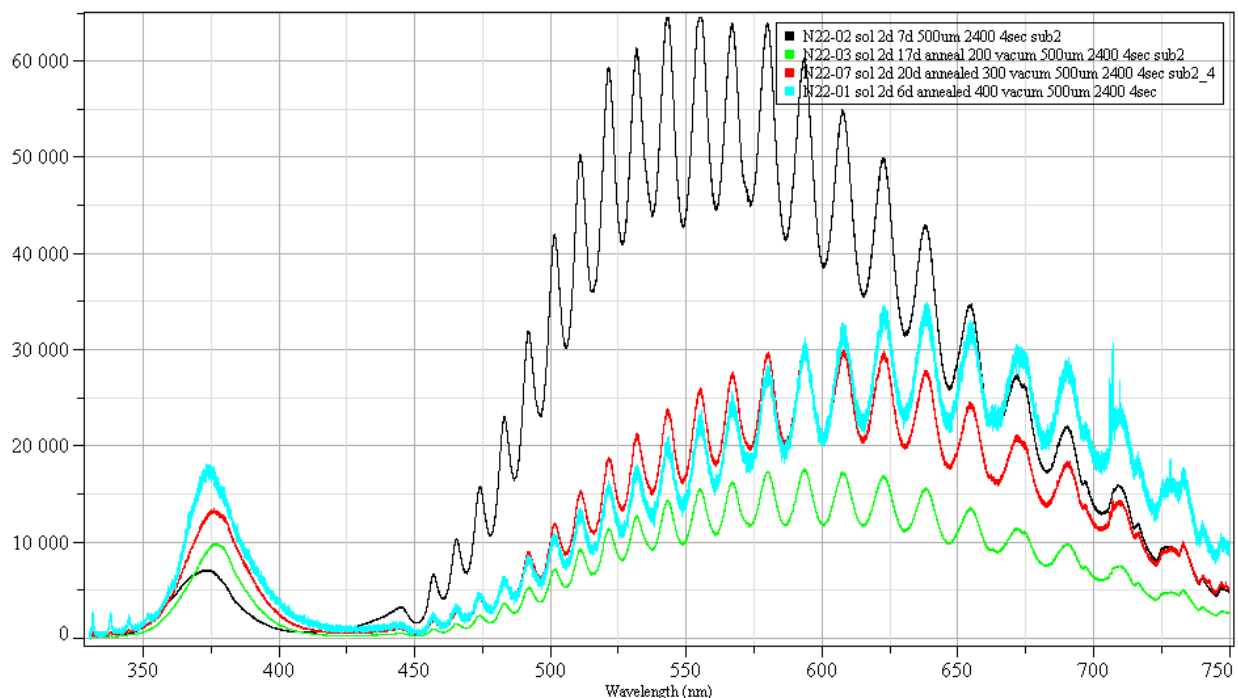
Εν συνεχεία, στο παρακάτω διάγραμμα (Εικ.4.38), παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας UV-Vis για τα δείγματα SC69b, SC70a, SC70c και SC70b ανοιπημένα σε ατμοσφαιρικό αέρα .



Εικόνα 4.38: Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N<sub>22</sub> και ανοιπημένων σε διάφορες θερμοκρασίες σε ατμοσφαιρικό αέρα

Όπως φαίνεται στην γραφική παράσταση, όλα τα δείγματα είναι σχεδόν διαφανή στην περιοχή του ορατού, μέχρι τα 400 nm και στην συνέχεια ,όπως είναι αναμενόμενο, γύρω από την περιοχή ενεργειών του χάσματος του ZnO αρχίζουν να απορροφούν. Η μετατόπιση της καμπύλης διαπερατότητας με την μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης, οφείλεται, στην μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων, δηλαδή στο φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού.

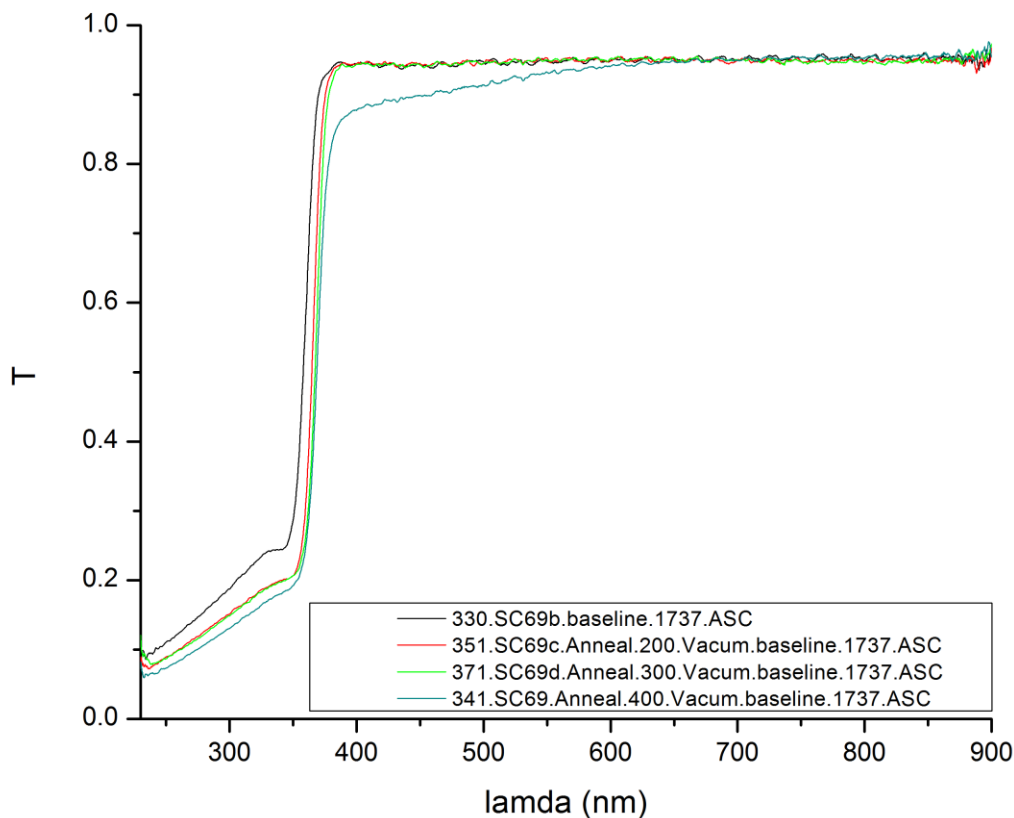
Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις PL και απορρόφησης UV-Vis στα δείγματα ανοπτημένα σε περιβάλλον κενού (VAC). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.



Εικόνα 4.39: Διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N22 σε όλες τις θερμοκρασίες ανόπτησης σε ατμόσφαιρα κενού

Παρατηρούνται (Εικ. 4.39) οι αναμενόμενες κορυφές στην περιοχή του UV οι οποίες μετατοπίζονται προς υψηλότερες ενέργειες με την μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης λόγω του κβαντικού περιορισμού. Στην περιοχή του ορατού, φαίνεται για το μη ανοπτημένο δείγμα η κλασική συμπεριφορά δηλαδή έντονη συνεισφορά ατόμων οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου ή κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (στά 525-575 nm)<sup>[4]</sup>. Στη συνέχεια, κατά την ανόπτηση στους 200 °C, υπάρχει μια μείωση στην ακτινοβολία στο ορατό που οφείλεται στην μείωση των ατελειών. Ενώ από τους 300 °C μέχρι τους 400 °C φαίνεται να αυξάνει ελαφρά η συνεισφορά των ατελειών στο ορατό.

Παρακάτω θα παρατεθούν οι μετρήσεις διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα ανοπτημένα σε κενό με ονόματα SC69b, SC69c, SC69d, SC69a (εικ. 4.40). Στο ορατό φάσμα του φωτός, τα δείγματα φαίνονται διαφανή καθώς η διαπερατότητα τους είναι της τάξης του 95%. Συνεχίζοντας προς την περιοχή του υπεριώδους, εμφανίζεται μια έντονη απορρόφηση στα δείγματα καθώς η ενέργεια της ακτινοβολίας της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πλησιάζει την ενέργεια του χάσματος του παρασκευασμένου ZnO. Η μέτρηση του δείγματος SCA69a (400 °C) αρχίζει να απορροφά περίπου από τα 600 nm που υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιας κατάστασης εντός του χάσματος του ZnO (πιθανά κάποια κατάσταση ενδοπλεγματικού οξυγόνου). Τέλος, παρατηρείται και πάλι η μετατόπιση της γραφικής προς μεγαλύτερες ενέργειες όσο μειώνεται η θερμοκρασία ανόπτησης.

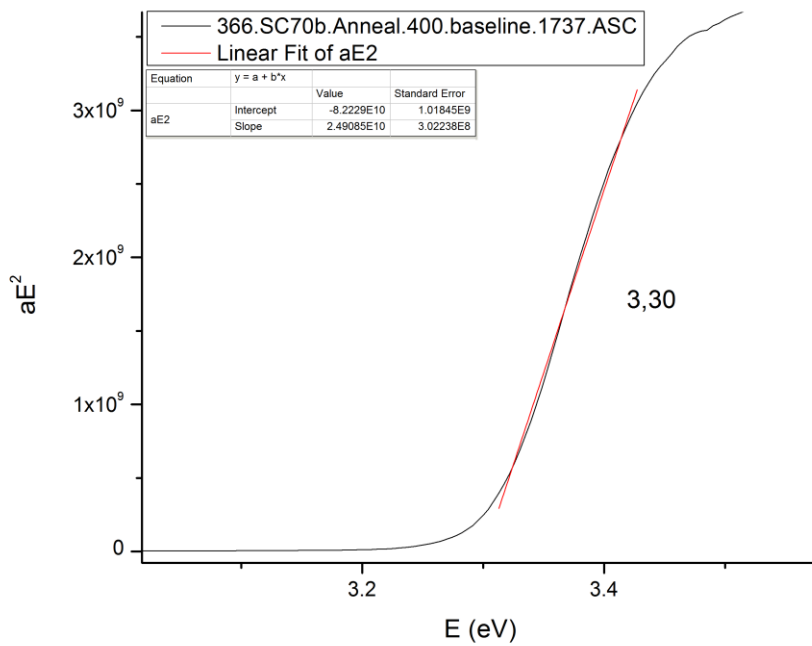


Εικόνα 4.4ο: Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N21 και ανοπτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες σε περιβάλλον κενού

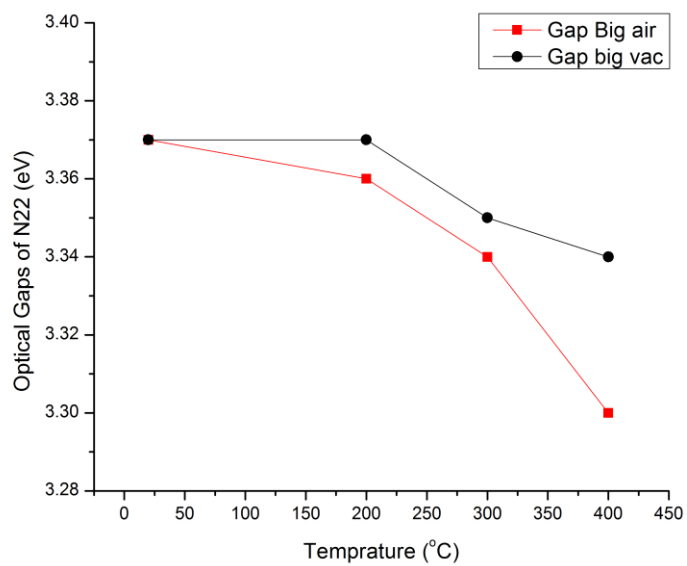
Ολοκληρώνοντας την ανάλυση των δειγμάτων N22 εφαρμόστηκε η μέθοδος εύρεσης των οπτικών χασμάτων. Τυπικά παρατίθεται εικόνα με τον υπολογισμό οπτικού χάσματος <sup>[6]</sup> ενός εκ των δειγμάτων (SC7οb ανοπτημένο στους 400 °C) καθώς και συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα της μεθόδου και τις κορυφές του UV των μετρήσεων PL.

N22 Δείγμα Θ.Ανοπ	Ατμοσφαιρικός αερας (Air)		Ατμόσφαιρα κενού (Vac)	
	UV-Vis Optical gap	PL peak	UV-Vis Optical gap	PL peak
20 °C (RT)	3,37	3,324	3,37	3,324
200 °C	3,36	3,243	3,38	3,243
300 °C	3,34	3,243	3,35	3,243
400 °C	3,30	3,243	3,34	3,243
600 °C	-	3,235	-	-

Πίνακας 4.41



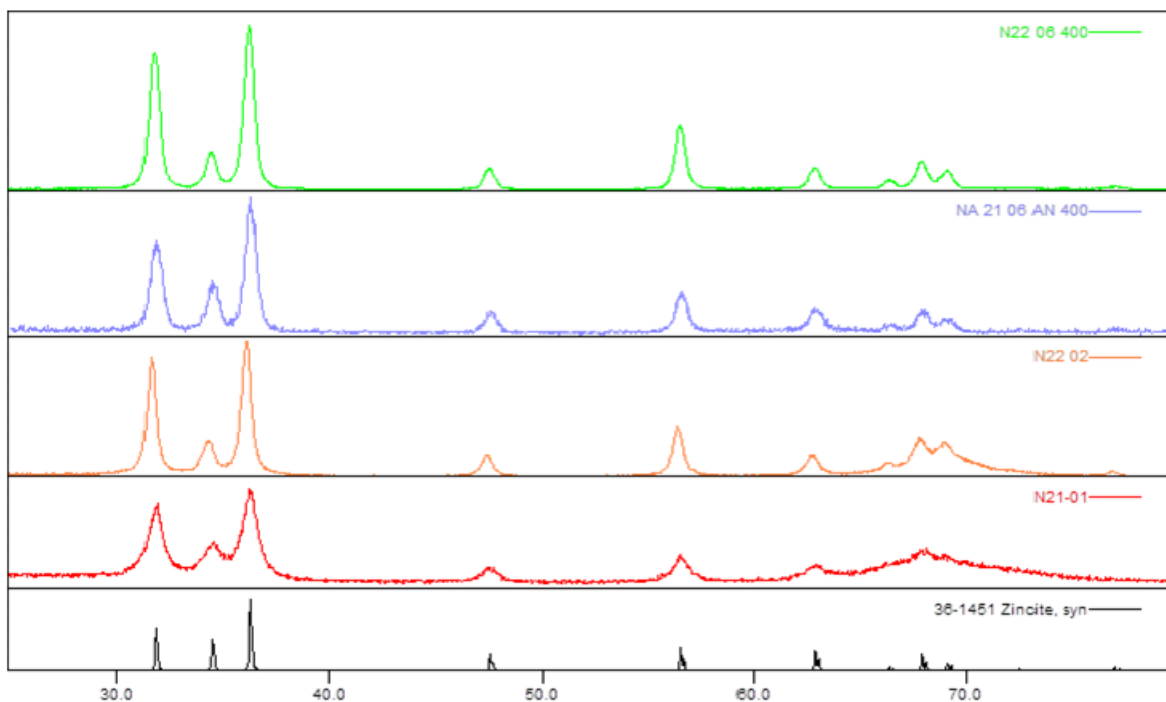
Εικόνα 4.42 : : Γραφική αναπαράσταση της ποσότητας  $[αE]^2$  συναρτήσει της ενέργειας του δείγματος SC70b



Εικόνα 4.43: Γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών χασμάτων των νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης

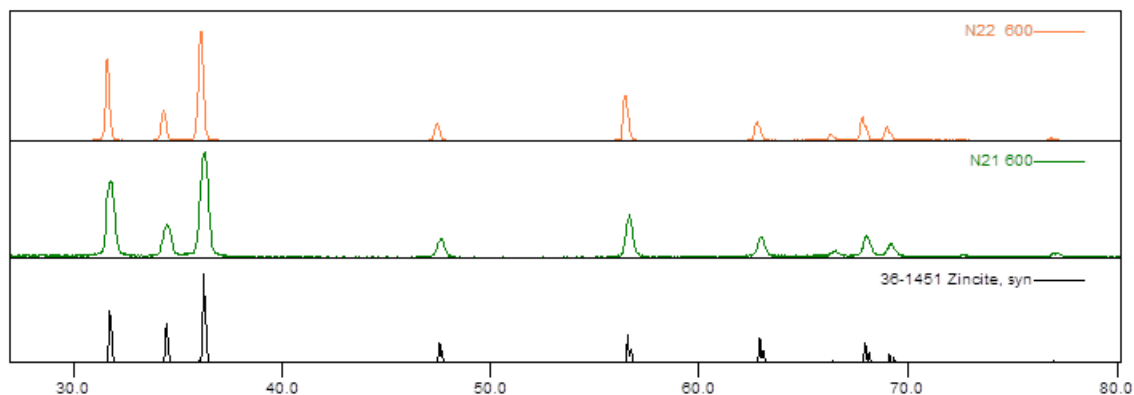
#### 4.5 Σύγκριση Νανοσωματιδίων N21 και N22

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει σύγκριση των παρασκευασμένων νανοσωματιδίων N21 μέσου μεγέθους 3,5-4 nm και των N22 μέσου μεγέθους 6,5-7 nm. Στόχος να διερευνηθούν οι διαφορές που προκύπτουν στο ZnO λόγω της διαφορετικής μεθόδου παρασκευής. Παρατίθενται οι μετρήσεις XRD PL & διαπερατότητας UV-Vis σε ποικίλες θερμοκρασίες ανόπτησης.



Εικόνα: 4.44: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασημετρίας ακτίνων X των νανοσωματιδίων N21 & N22 χωρίς θερμική επεξεργασία και ανοπτημένων στους 400 °C

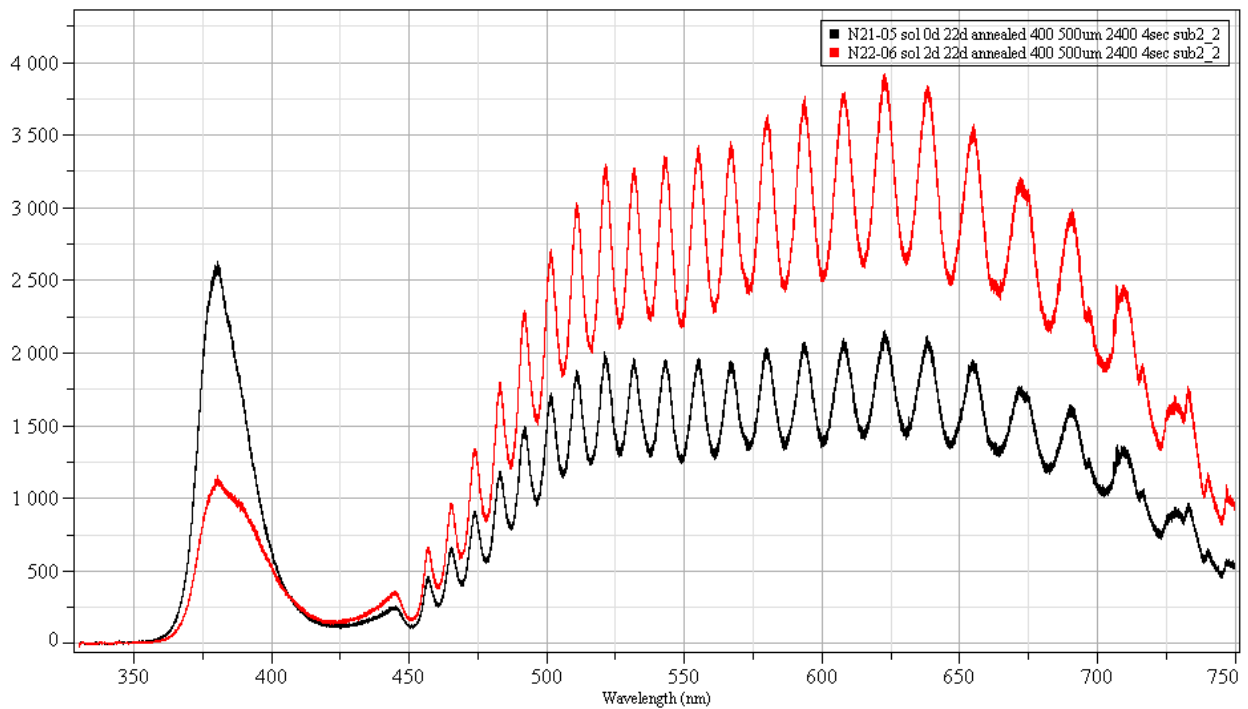
Από την γραφική αναπαράσταση των μετρήσεων XRD (Εικ. 4.22), φαίνεται ότι στα δείγματα δεν αλλάζει η διάταξη της κρυσταλλικής δομής του ZnO μεταξύ των δυο ειδών απλώς φαίνεται ότι τα N22 έχουν πιο στενές κορυφές που υποδηλώνει μεγαλύτερα μεγέθη κρυσταλλιτών ή καλύτερη ποιότητα κρυστάλλου.



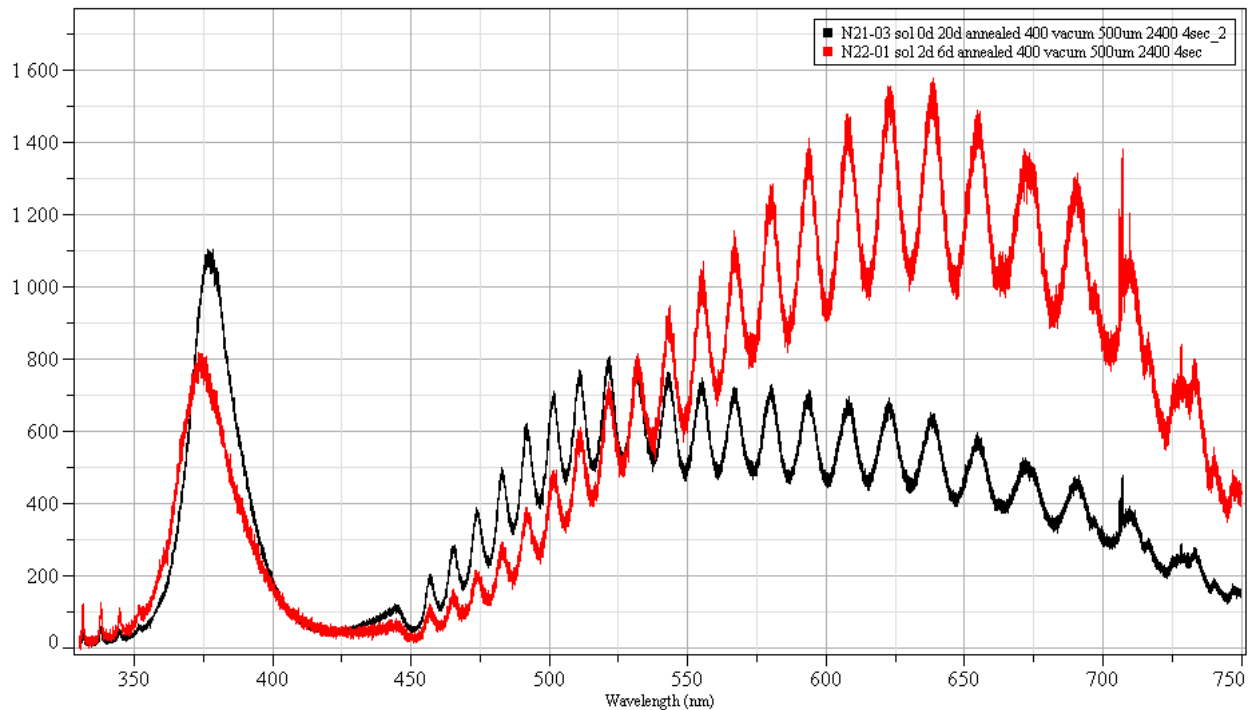
Εικόνα 4.45: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασημετρίας ακτίνων X των νανοσωματιδίων N21 & NA9 ανοπτημένων στους 600 °C



Συνεχίζοντας, παρατίθενται σε κοινό διάγραμμα οι μετρήσεις PL για τα N21 και N22 στους 400 °C και για τα δύο είδη ανόπτησης, στον ατμοσφαιρικό αέρα (Εικ 4.46) και σε ατμόσφαιρα κενού (Εικ 4.47).



Εικόνα 4.46: Συγκριτικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N21 & N22 ανοπτημένων στους 400 °C σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα

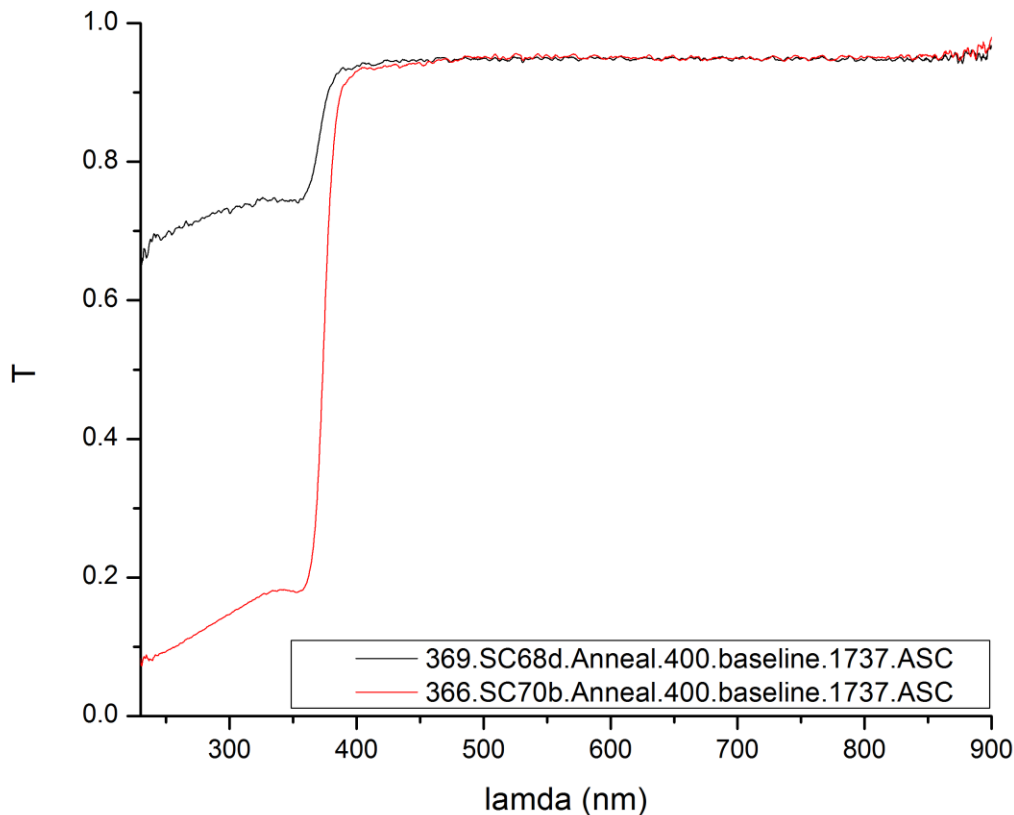


Εικόνα 4.47: Συγκριτικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N21 & N22 ανοπτημένων στους 400 °C σε ατμόσφαιρα κενού

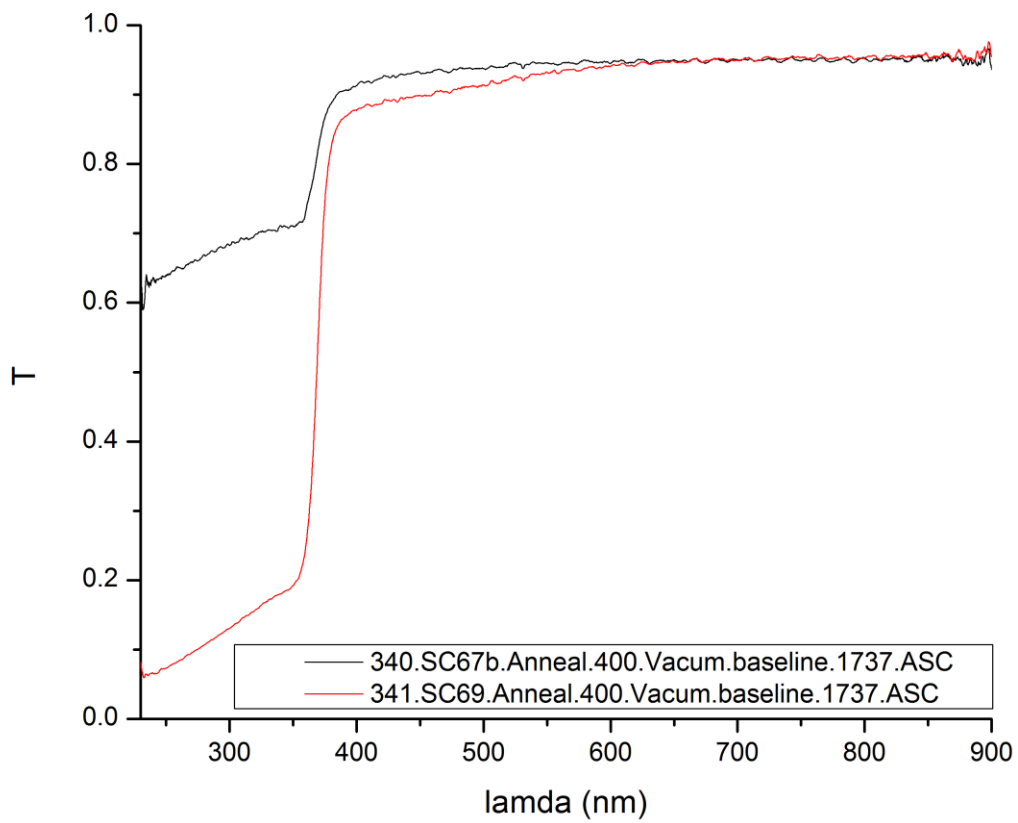
Η κύρια παρατήρηση που προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα είναι, ότι τα δείγματα του N22 έχουν πολύ υψηλότερη ένταση εκπομπής στο ορατό απ' ότι τα N21. Από αυτό συμπεραίνεται ότι πιο πλούσια σε σημειακές ατέλειες όπως αντιμεταθέσεις οξυγόνου- ψευδαργύρου κλπ. Επίσης παρατηρείται μια πιο έντονη εκπομπή στο UV στα N21 απ' ότι στα N22 το οποίο πάλι οφείλεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση ατελειών -που εισάγουν καταστάσεις στο χάσμα του ZnO- στα N22 και άρα υπερτερούν αυτές οι αποδιεγέρσεις σε σχέση με την επιστροφή φορέων στην ζώνη σθένους.

Περαιτέρω, θα αναφερθούν και οι διαφορές που παρουσιάστηκαν στις μετρήσεις διαπερατότητας UV-Vis. Έχουν επιλεγθεί οι 400 °C και για τα δύο είδη ανόπτησης.

Η κύρια διαφοροποίηση που εντοπίζεται είναι, η μεγάλη διαφορά στην απορρόφηση στην περιοχή του UV μεταξύ των δυο δειγμάτων. Αυτό οφείλεται στην διαφορά του πάχους των παρασκευασμένων υμενίων καθώς στη περίπτωση των N22 που είναι παχύτερα, το φως συναντά περισσότερο υλικό και άρα απορροφάται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό..

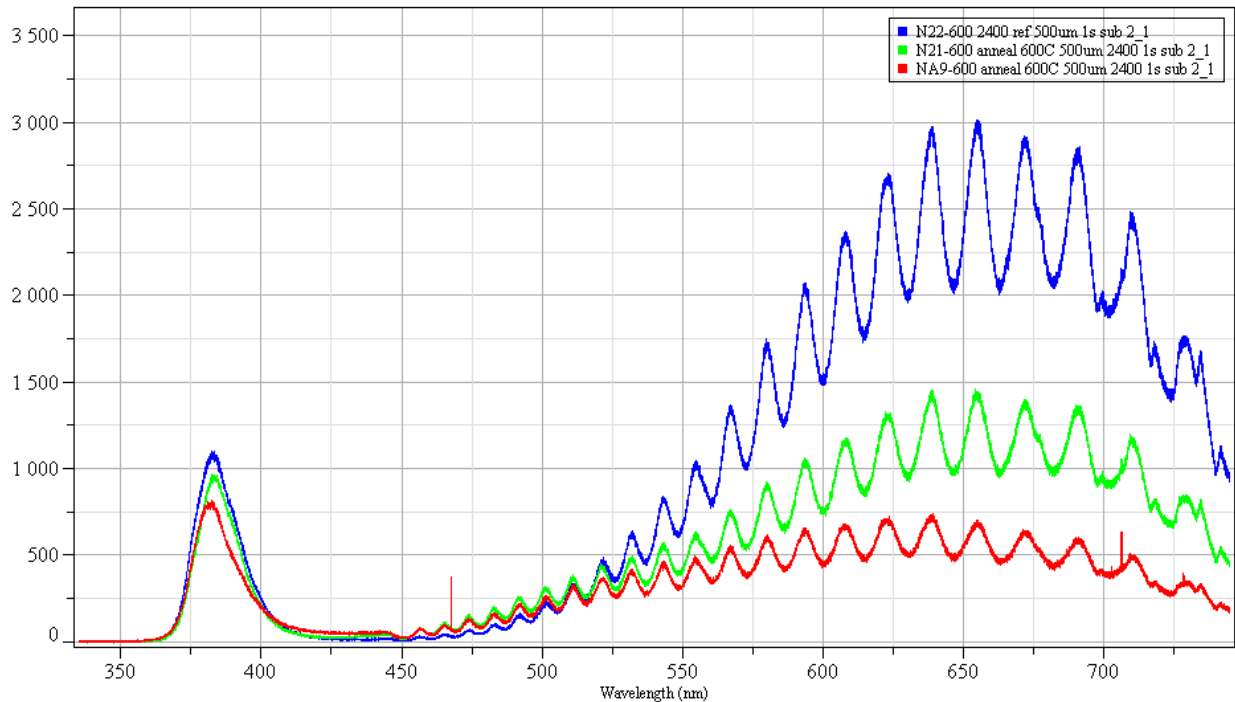


Εικόνα 4.48: Συγκριτικό Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N21 και των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N22 ανοπτημένα στους 400 °C σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα



Εικόνα 4.49: Συγκριτικό Διάγραμμα διαπερατότητας UV-Vis των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N<sub>2</sub> και των λεπτών υμενίων παρασκευασμένων με το αιώρημα N<sub>22</sub> ανοιχτημένα στους 400 °C σε περιβάλλον κενού.

Κλείνοντας, παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα όλων των ειδών των δειγμάτων (N21, NA9 και N22) ανοπτημένα στους 600 °C σε ατμόσφαιρα αέρα για να γίνουν εμφανείς οι διαφορές (Εικ. 4.50). Οι εκπομπή των δειγμάτων στην περιοχή του ορατού οφείλεται ως επί το πλείστον σε ενδοπλεγμάτικες θέσεις οξυγόνου. Μεγαλύτερη συγκέντρωση ατελειών παρουσιάζουν τα N22 και κατόπιν τα N21.



Εικόνα 4.50: Συγκριτικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων N21, N22 & NA9 ανοπτημένων στους 600 °C σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα

## 5. Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν: νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου μέσου μεγέθους 3,5 nm, νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου μέσου μεγέθους 7 nm και νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου μέσου μεγέθους 3,7 nm με προσμίξεις αλουμινίου. Στα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκαν σειρές ανοπτήσεων σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και σε περιβάλλον κενού.

Με περιθλασιμετρία ακτίνων χ, φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας, φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους – ορατού, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διέλευσης (TEM) ταυτοποιήθηκε η κρυσταλλική φάση των νανοσωματιδίων προσδιορίστηκε το μέγεθος τους και διερευνήθηκαν οι φυσικές τους ιδιότητες.

Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική δομή του βουρτζίτη ενώ η προσθήκη 1 at% αλουμινίου δεν μεταβάλλει την φάση στην οποία κρυσταλλώνεται το υλικό. Επίσης βρέθηκε ότι το αλουμίνιο δεν δημιουργεί άλλη φάση και ότι ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα των νανοσωματιδίων του οξειδίου του ψευδαργύρου. Επιπλέον παρατηρήθηκε μείωση της ειδικής αντίστασης των νανοσωματιδίων με προσμίξεις αλουμινίου σε σχέση με τα ανόθευτα κατά ένα παράγοντα  $10^2$  και αύξηση του οπτικού ενεργειακού χάσματος κατά 20 meV που αποδίδεται στην δημιουργία καταστάσεων δοτών πολύ κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου του ψευδαργύρου. Οι στάθμες αυτές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος λόγω θερμικής διέγερσης δίνουν ηλεκτρόνια στις χαμηλότερες στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας και κατα συνέπεια αυξάνουν το οπτικό χάσμα.

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες, τα φάσματα φωτοφωταύγειας των νανοσωματιδίων εμφανίζουν μία χαρακτηριστική κορυφή στο υπεριώδες η οποία αποδίδεται σε εξιτονική επανασύνδεση των διεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Λόγω του μικρού μεγέθους των νανοσωματιδίων εμφανίζεται μετατόπιση της κορυφής αυτής προς μικρότερα μήκη κύματος -μεγαλύτερες ενέργειες- όσο μικρότερα είναι τα νανοσωματίδια και αποδίδεται στο φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού (quantum confinement). Η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης των νανοσωματιδίων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων και την μετατόπιση της κορυφής προς ενέργειες που αντιστοιχούν στο ενεργειακό χάσμα του bulk ZnO.

Στην περιοχή του ορατού φάσματος τα νανοσωματίδια αρχικά παρουσιάζουν έντονη εκπομπή στην περιοχή που αντιστοιχεί στο πράσινο, ~500nm, ενώ με την θερμική κατεργασία σε περιβάλλον τόσο ατμοσφαιρικού αέρα όσο υπό κενό αυτή καταστέλλεται. Η εκπομπή αυτή αποδίδεται σε σημειακές ατέλειες κενών οξυγόνου ή και ατέλειες αντιμεταθέσεων οξυγόνου-ψευδαργύρου. Η θερμική κατεργασία σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση της εκπομπής στην περιοχή του ορατού που αντιστοιχεί στο κόκκινο (600-700nm). Η αύξηση αυτή αποδίδεται σε ενδόθετα άτομα οξυγόνου τα οποία δημιουργούνται με την πρόσληψη ατμοσφαιρικού οξυγόνου από τα νανοσωματίδια του οξειδίου του ψευδαργύρου. Η ερμηνεία αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι αντίστοιχη ανόπτηση υπό κενό δεν μεταβάλλει αυτή την περιοχή του φάσματος.

## 6. Βιβλιογραφία

- [1] Ibach Harald, Lüth Hans «Φυσική στερεάς κατάσταση» Εκδόσεις Ζητη Θεσσαλονίκη 2012
- [2] C. Kittel «Εισαγωγή στη φυσική στερεάς κατάστασης» 5η έκδοση, εκδόσεις Γ. Πνευματικού, Αθήνα 1979.
- [3] Γ. Μήτσου, Σημειώσεις εργαστηρίου Οπτοηλεκτρονικής και Laser, “Στοιχεία θεωρίας ημιαγωγών–Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο–Φωτοανιχνευτές”.
- [4] Ü. Özgür, Ya. I. Alivon, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoçd.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98, 041301 (2005)
- [5] C. Klingshirn, ChemPhysChem, ZnO: Material, Physics and Applications, 2007, 8, 782 – 803.
- [6] Optical Properties of Thin Semiconductor Films, Grolik Benno, Kopp Joachim, October, 31st 2003
- [7] Waldo J. E. Beek, Martijn M. Wienk, Martijn Kemerink, Xiaoniu Yang, and Rene A. J. Janssen\* Hybrid Zinc Oxide Conjugated Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells J. Phys. Chem. B 2005, 109, 9505-9516
- [8] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects, Journal of Luminescence 90 (2000) 123-128
- [9] Detlef W. Bahnemann, Claudius Kormann, and Michael R. Hoffmann, Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed Spectroscopic Study, J. Phys. Chem. 1987, 91, 3789-3798
- [10] K. Ravichandran , N. Jabena Begum , S. Snega & B. Sakthivel (2014): Properties of Sprayed Aluminium Doped Zinc Oxide Films A Review, Materials and Manufacturing Processes
- [11] Elvira Fortunato, David Ginley, Hideo Hosono, and David C. Paine, Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics MRS BULLETIN 32 • MARCH 2007 242-247
- [12] Hong-ming Zhou \*, Dan-qing Yi, Zhi-ming Yu, Lai-rong Xiao, Jian Li, Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties Thin Solid Films 515 (2007) 6909–6914
- [13] Claudia Pacholski, Andreas Kornowski, and Horst Weller, Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, No. 7

- [14] Muhammad Nafees Wasim Liaqut Salamat Ali Muhammad Ahsan Shafique Synthesis of ZnO/Al:ZnO nanomaterial: structural and band gap variation in ZnO nanomaterial by Al doping Appl Nanosci (2013) 3:49–55
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Καρτελα ZnO XRD : McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C. Powder Diffraction 1 76 (1986) Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I 504 ( )
- [18] N. Boukos, C. Chandrinou, A. Travlos, Zinc vacancies and interstitials in ZnO nanorods, Thin Solid Films 520 (2012) 4654–4657.
- [19] Eva M. Wong and Peter C. Searson ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition, APPLIED PHYSICS LETTERS Appl. Phys. Lett., Vol. 74, No. 20, 17 May 1999
- [20] Kyoung-Kook Kima) and Nobuyuki Koguch, Fabrication of ZnO quantum dots embedded in an amorphous oxide layer. Appl. Phys. Lett., Vol. 84, No. 19, 10 May 2004
- [21] Μαρία Βερόνικα Σοφιανού, Ανάπτυξη Τιτανίας με επιλεγμένη μορφολογία (μορφοσύνθεση) για οξείδωση αερίων ρύπων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Θετικών επιστημών, Τμήμα Χημείας. 2014