

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

Μελέτη της απόκρισης φωτοανιχνευτών ZnO σε μικροδομημένο και επίπεδο υπόστρωμα Si (ZnO/Si)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΧΑΤΖΗΓΙΑΝΝΑΚΗ

Πτυχιούχου Τμήματος Φυσικής Ε.Κ.Π.Α

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Η.. ΧΑΤΖΗΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

Μελέτη της απόκρισης φωτοανιχνευτών ZnO σε μικροδομημένο και επίπεδο υπόστρωμα Si (ZnO/Si)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΊΟΥ Α. ΧΑΤΖΗΓΙΑΝΝΑΚΗ

Πτυχιούχου τμήματος Φυσικής Ε.Κ.Π.Α

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Η. ΧΑΤΖΗΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π. Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Μ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2019

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών" της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του κυρίου Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, Αν. Καθηγητή της σχολής Μ.Μ.Μ του Ε.Μ.Π. Η εργασία πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας (Ι.Θ.Φ.Χ) του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (Ε.Ι.Ε) και το εργαστήριο της Ερευνήτριας Β' Μαρίας Κάνδυλα καθώς και σε συνεργασία με το εργαστήριο της Ελ.Π.Α υπό την επίβλεψη του Αν. Καθηγητή Σπυρίδωνος Γαρδέλη. Οι οπτικές μετρήσεις ανακλαστικότητας πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με τον κύριο Βλάση Λυκοδήμο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής.

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν καθοριστικά στην εκπόνηση της. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Κάνδυλα, για την παραχώρηση των δειγμάτων που μελετήθηκαν και του εργαστηριακού της χώρου για την πραγματοποίηση μιας σειράς πειραματικών διαδικασιών, αλλά και για την πολύ σημαντική βοήθεια της κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Ειδικότερα, θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά για τη δυνατότητα που μου έδωσε να παρουσιάσω τμήμα της μεταπτυχιακής μου εργασίας με μορφή προφορικής παρουσίασης στο 12° Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικών Μηχανικών που πραγματοποιήθηκε 29-31 Μαΐου 2019 στην Αθήνα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον κύριο Γαρδέλη για την εξαιρετικά σημαντική και πολύωρη συμβολή του στην πραγματοποίηση των ηλεκτρικών μετρήσεων και των μετρήσεων φωτοαγωγιμότητας, αλλά και τις εξαιρετικά εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων και τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Επίσης δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον κύριο Λυκοδήμο για τη βοήθεια του στην πραγματοποίηση των οπτικών μετρήσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας μου, κύριο Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, για το ιδιαίτερο ενδιαφέρον και την προθυμία που επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας και ειδικότερα για την πολύ σημαντική συμβολή του στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας SIMS.

Το οξείδιο του ψευδαργύργου (ZnO) είναι ένας ημιαγωγός εξαιρετικά χρήσιμος σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, ιδιαίτερα για την ανίχνευση υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς εμφανίζει σε θερμοκρασία δωματίου ένα άμεσο και μεγάλο ενεργειακό χάσμα (3.3 eV), μεγάλη ενέργεια εξιτονικού δεσμού (60 meV), καθώς και μεγάλη διαπερατότητα στο ορατό φως (>80%)^[1]. Από την άλλη μεριά το πυρίτιο (Si) είναι ένας ημιαγωγός μικρού (έμμεσου) ενεργειακού χάσματος (1.07 eV) σε θερμοκρασία δωματίου, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως σε φωτοδιόδους ορατής ακτινοβολίας [2]. Εξαιτίας των παραπάνω η ετεροεπαφή ZnO/Si λειτουργεί αποτελεσματικά ως φωτοδίοδος τόσο για την ανίχνευση της υπεριώδους όσο και της ορατής ακτινοβολίας [1].Η μικροδόμηση του υποστρώματος πυριτίου με τη χρήση παλμικού laser θεωρείται μια καλή λύση για την ενίσχυση της απόκρισης της φωτοδιόδου (ZnO/Si) λόγω αύξησης της ειδικής επιφάνειας της ετεροεπαφής, αλλά και χάρη στην ικανότητα του μικροδομημένου πυριτίου να απορροφά αποτελεσματικά και την υπέρυθρη ακτινοβολία, σε αντίθεση με το ακατέργαστο Si[2].

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν τέσσερις διατάξεις ετεροεπαφών από ZnO πάνω σε μικροδομημένο και επίπεδο υπόστρωμα Si, δύο τύπου-p και δύο τύπου-n. Αρχικά, έγινε ακτινοβόληση των υποστρωμάτων Si με παλμούς laser διάρκειας nanosecond σε περιβάλλον εξαφθοριούχου θείου (SF₆), με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δικτύου κωνικών μικρο-ακίδων πάνω στην επιφάνεια του. Η επίστρωση του μικροδομημένου και επίπεδου πυριτίου με λεπτό υμένιο οξειδίου του ψευδαργύρου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD). Εν συνεχεία κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης δύο μεταλλικές επαφές εκατέρωθεν των διατάξεων προκειμένου να μελετηθούν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους. Για τον υπολογισμό της απόκρισης των φωτοδιόδων στα διάφορα μήκη κύματος έγιναν μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας με τη χρήση λάμπας ξένου και μονοχρωμάτορα. Από τις οπτικές μετρήσεις διάχυτης και της κατοπτρικής ανακλαστικότητας, μελετήθηκε η ικανότητα των δύο διατάξεων

να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία. Η μορφολογία των διατάξεων και η χημική σύσταση της επιφάνειας τους μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ (EDS), ενώ για τον εντοπισμό των διάφορων χημικών στοιχείων σε βάθος ως προς την επιφάνεια του δείγματος χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία μάζας δευτερευόντων ιόντων (SIMS).

Από τις παραπάνω ηλεκτρικές και οπτικές μετρήσεις προκύπτει διοδική συμπεριφορά για τις δύο διατάξεις (ZnO/p-Si), με σαφώς υψηλότερη απόκριση για τη μικροδομημένη φωτοδίοδο σε όλα τα μήκη κύματος, γεγονός που σχετίζεται με την αύξηση της ενεργού επιφάνειας αλλά και τη μειωμένη ανακλαστικότητα που εμφανίζει η συγκεκριμένη διάταξη. Αντίθετα η συμπεριφορά της διάταξης σε n-τύπου υπόστρωμα Si ήταν αρκετά διαφορετική με την επίπεδη διάταξη να εμφανίζει επιλεκτική απόκριση ανάλογα με το μήκος κύματος ακτινοβολίας και τις συνθήκες πόλωσης, ενώ η μικροδομημένη διάταξη είχε γενικά μειωμένη ικανότητα ανίχνευσης.

ZnO is semiconductor a very useful semiconductor in optoelectronics, especially for the detection of UV-irradiation due to of its wide and direct bandgap (3.3eV), large large exciton binding energy (60 meV) and high transparency (>80%) in the visible wavelength region. On the other hand, Si with an indirect bandgap of 1.07 eV, is extremely used as a visible-light detector. Thus, ZnO/Si heterojunctions could be used as photodetectors of UV and visible wavelengths. Microstructruring of silicon using nanosecond laser pulses seems to be a very promising procedure for the development of photodiodes (ZnO/Si) with enhanced spectral responsivity due to the increased specific area and light absorption including IR-irradiation because of microstructured silicon.

In the present study, four ZnO/Si heterojunctions were fabricated on microstructured and flat substrates Si of both p-type and n-type. Initially, Si substrates were irradiated with nanosecond lasers in a sulfur hexafluoride (SF₆) environment, resulting in a network of conical microspikes on its surface. Coating of the microstructured and flat silicon substrates with thin-film of ZnO was performed by the Atomic Layer Deposition method (ALD). Subsequently, metallic contacts on both sides of the devices were constructed by thermal evaporation method in order to study their electrical characteristics. For the calculation of the response of the two photodiodes at different wavelengths, photoconductivity measurements were made using a Xenon lamp and a monochromator. Optical measurements for diffused and specular reflectivity were perfomed in order to calculate the absorptance of the heterojunctions. The morphology and the chemical composition of heterojunctions surface were studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray emission spectroscopy (EDS), while the detection of various chemical elements in depth with respect to the surface was performed using secondary ions mass spectroscopy (SIMS).

From the above-mentioned electrical and optical measurements, there is a rectifying behavior for the two devices (ZnO/p-Si), with a much higher responsivity

for the microstructured photodiode at all wavelengths, which is related to the increase of the active surface area and the reduced reflectivity. On the contrary, the behavior of the device on n-Si substrate was quite different with the flat device exhibiting selective responsivity depending on the radiation wavelength and the polarization conditions, while the microstructured device showed generally reduced light detection.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	3
Περίληψη	5
Abstract	7
Εισαγωγή	11
Κεφάλαιο 1° : Θεωρητικό υπόβαθρο	15
1.1 Εισαγωγή στη θεωρία ημιαγωγών	15
1.2 Ετεροδιατάξεις ημιαγωγών	19
1.2.1 Ετεροδίοδοι τύπου p-n	19
1.2.2 Ετεροδίοδοι τύπου n-n	27
1.3 Φωτοανιχνευτές	
1.3.1 Εισαγωγή στις φωτοδιόδους	31
1.3.2 Υπολογισμός φωτορεύματος	32
Κεφάλαιο 2°: Πειραματική διαδικασία	36
2.1 Ανάπτυξη δειγμάτων	36
2.1.1 Μικροδόμηση πυριτίου	36
2.1.2 Ανάπτυξη λεπτού υμενίου ZnO-μέθοδος ALD	37
2.1.3 Δημιουργία μεταλλικών επαφών-Θερμική εξάχνωση	
2.1.4 Θερμική ανόπτηση δειγμάτων	42
2.2 Μελέτη της μορφολογίας	43
2.3 Μελέτη της χημικής σύστασης	46
2.4 Μελέτη ηλεκτρικών/οπτοηλετρικών ιδιοτήτων	48
2.5 Μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας	50
2. 6 Μετρήσεις ανακλαστικότητας	52
Κεφάλαιο 3° : Διατάξεις φωτοανιχνευτών ZnO/p-Si	54
3.1 Μορφολογία διατάξεων	54
3.2 Χημική σύσταση διατάξεων	58
3.2 Οπτικές μετρήσεις	60

3.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις62
3.3.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις σε συνθήκες σκότους62
3.3.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις υπό φωτισμό65
3.3.3 Μετρήσεις χωρητικότητας70
3.4 Μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας72
3.5 Σύγκριση της λειτουργίας των διατάξεων ZnO/flat-Si και ZnO/black-Si74
Κεφάλαιο 4° : Διατάξεις φωτοανιχνευτών ZnO/ n-Si79
4.1 Μορφολογία διατάξεων79
4.2. Ηλεκτρικές μετρήσεις80
4.2.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις πριν την ανόπτηση80
4.2.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις μετά την ανόπτηση84
4.3 Μετρήσεις χωρητικότητας89
4.4 Μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας90
4.4 Σύγκριση της λειτουργίας των διατάξεων ZnO/flat-Si και ZnO/black-Si97
Κεφάλαιο 5° : Συμπεράσματα- Συζήτηση αποτελεσμάτων101
5.1 Επίδραση μορφολογίας101
5.2 Επίδραση του είδους προσμίξεων103
Βιβλιογραφία104
Βιογραφικό σημείωμα

Οξείδιο του Ψευδαργύρου

Το οξείδιο του ψευδαργύργου (ZnO) είναι ένας ημιαγωγός εξαιρετικά χρήσιμος σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, χάρη στο μεγάλο και άμεσο χάσμα (3.3 eV) και την μεγάλη ενέργεια εξιτονικού δεσμού (60 meV) που εμφανίζει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς και μεγάλη διαπερατότητα στο ορατό φως (>80%) [1]. Επιπλέον εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα σε ακτινοβολία υψηλής ενέργειας, ενώ μπορεί να σχηματιστεί σ' ένα πλήθος νανοκρυσταλλικών μορφολογιών μέσω διεργασιών χαμηλού κόστους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα χαρακτηριστικά αυτά τον καθιστούν ιδανική επιλογή σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές μπλε-υπεριώδους ακτινοβολίας τόσο για διατάξεις ανίχνευσης αλλά και για την εκπομπή φωτός (διατάξεις LED, ή laser) αντικαθιστώντας τις διατάξεις με βάση το GaN [3].

Το ZnO συνήθως κρυσταλλώνεται σε εξαγωνική δομή τύπου *βουρτσίτη* [4] και εμφανίζει ένα πλήθος ατελειών, όπως κενές θέσεις οξυγόνου, άτομα ψευδαργύρου σε διαπλεγματικές θέσεις, αντικατάσταση ψευδαργύρου με άτομα οξυγόνου κ.α. οι οποίες είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση των οπτικών και ηλεκτρικών χαρακτηριστικών ιδιοτήτων του. Πιο συγκεκριμένα, οι κενές θέσεις οξυγόνου φαίνεται να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων με τη δημιουργία ρηχών η βαθιών ενεργειακών καταστάσεων (shallow or deep centers) στο ενεργειακό χάσμα. Από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί θεωρείται ότι αποτελούν τον κυριότερο παράγοντα εμφάνισης n-τύπου αγωγιμότητας καθώς έχουν χαμηλή ενέργεια σχηματισμού. Άλλοι υποψήφιοι για τη δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων δοτών είναι οι διαπλεγματικές θέσεις ψευδαργύρου, αν και εμφανίζουν υψηλότερη ενέργεια δημιουργίας, καθώς και η ενσωμάτωση ατόμων υδρογόνου[3].

Παρά τα συγκριτικά πλεονεκτήματα που εμφανίζει έναντι άλλων ημιαγωγών για την ανίχνευση ακτινοβολίας μεγάλης ενέργειας, το γεγονός ότι είναι εγγενώς ένας n-τύπου ημιαγωγός καθώς και η δυσκολία δημιουργίας σταθερών προσμίξεων pτύπου καθίστα δύσκολη την ανάπτυξη ομοεπαφών τύπου p-n, για οπτοηλεκτρονικές διατάξεις φωτοανιχνευτών [3]. Γι' αυτό το λόγο επιλέγεται η ανάπτυξη

ετεροεπαφών με άλλους ημιαγωγούς, μικρότερου ενεργειακού χάσματος, όπως είναι το Si.

Πυρίτιο

Το πυρίτιο (Si) είναι ο πλέον διαδεδομένος ημιαγωγός και χρησιμοποιείται ευρύτατα σε φωτοβολταϊκές διατάξεις χάρη στην αφθονία που εμφανίζει στη φύση αλλά και στην ευκολία παραγωγής μονοκρυσταλλικού Si με τεχνικές χαμηλού κόστους. Εμφανίζει μικρό ενεργειακό χάσμα αλλά έμμεσο ενεργειακό χάσμα (1.07 eV) θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε γεγονός που επιτρέπει την αποτελεσματικότερη ανίχνευση ακτινοβολίας μικρότερου μήκους κύματος από το αντίστοιχο ενεργειακό χάσμα (1100 nm) αλλά αποτυγχάνει στην ανίχνευση φωτονίων μεγάλης ενέργειας, καθώς η προσφερόμενη ενέργεια μετατρέπεται σε μεγαλύτερο ποσοστό σε θερμική ενέργεια (ενέργεια φωνονίων). Έτσι λοιπόν το Si αποτυγχάνει ως ανιχνευτής της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται στις τηλεπικοινωνίες (υπέρυθρη ακτινοβολία στα 1500 nm) αλλά και στα μικρά μήκη κύματος (υπεριώδης ακτινοβολία). Επιπλέον ως ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως φωτοεκπομπός [2].

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, αναφέρθηκε για πρώτη φορά η εμφάνιση αυθόρμητων περιοδικών επιφανειακών κυματισμών στο πυρίτιο ύστερα από ακτινοβόληση με λέιζερ [8-11]. Οι κυματισμοί αυτοί, που αργότερα ονομάστηκαν *LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures)* είναι μικροί κυματισμοί της επιφάνειας με χωρική περίοδο που σχετίζεται με το μήκος κύματος του λέιζερ. Μια δεκαετία αργότερα αναφέρθηκε ο σχηματισμός κωνικών μικροδομών με ακτινοβολία λέιζερ [8]. Τα αποκαλούμενα *sputter-cones* ήταν αρχικά ένα ανεπιθύμητο παραπροϊόν κατεργασίας σε πειράματα εναπόθεσης με παλμικό λέιζερ. Αν και κωνικά, τα *sputter-cones* είναι ακανόνιστα και διάσπαρτα σε όλη την επιφάνεια. Στα μέσα και στα τέλη της δεκαετίας του 1990, μερικές ερευνητικές ομάδες άρχισαν να εξετάζουν τον σχηματισμό πιο περίπλοκων δομών σε Si ύστερα από ακτινοβόληση με λέιζερ [13,14]. Σε άλλες, παρατηρήθηκε μια μοναδική μορφολογία των επιφανειών χρησιμοποιώντας ακτινοβολία λέιζερ σε εξαφθοριούχο θείο (SF₆) και ξεκίνησαν τις δικές τους εργασίες πάνω στο συγκεκριμένο θέμα [14-18]. Εκτός του σχηματισμού κωνικών μικροδομών, η ακτινοβολία λέιζερ μετατρέπει

το γκρί χρώμα της γυαλιστερής επιφάνειας του πυριτίου που μοιάζει με καθρέφτη σε ένα σκούρο, βελούδινο μαύρο. Αυτή η βαθιά μαύρη μικροδομημένη επιφάνεια οδήγησε στην ονομασία **black silicon** (μαύρο πυρίτιο). Η μικροδομημένη επιφάνεια έδειξε ότι οι οπτικές ιδιότητές της τροποποιούνται κατά την ακτινοβόληση με λέιζερ. Το black silicon έχει πολύ υψηλότερη απορρόφηση σε ολόκληρο το φάσμα, από το υπεριώδες έως και μήκη κύματος που αντιστοιχούν σε μικρότερη ενέργεια από το ενεργειακό χάσμα του Si, στοιχείο πολλά υποσχόμενο για χρήση του ως υπόστρωμα σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις με μεγαλύτερη ευαισθησία [19].

Διατάξεις ZnO/Si

Ο συνδυασμός των χαρακτηριστικών του οξειδίου του ψευδαργύρου και του πυριτίου έχει ως αποτέλεσμα οι ετεροεπαφές ZnO/Si να λειτουργούν αποτελεσματικά ως φωτοδίοδοι για την ανίχνευση της υπεριώδους και της ορατής ακτινοβολίας [1]. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές ερευνητικές μελέτες με στόχο την βελτίωση της ευαισθησίας των φωτοανιχνευτών ZnO/p-Si στην υπεριώδη ακτινοβολία, εκμεταλλευόμενοι την δυνατότητα ανάπτυξης του ZnO σε πλήθος νανοκρυσταλλικών μορφολογιών.

Μια πρόσφατη μελέτη στην οποία πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη υψηλής ποιότητας ZnO με μορφή *vavopάβδων (nanorods)* πάνω σε p-Si, έδειξε "επιλεκτική" ανίχνευση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανάλογα με την εφαρμοζόμενη εξωτερική πόλωση. Πιο συγκεκριμένα σε συνθήκες ορθής πόλωσης καταγράφηκε τριπλάσια απόκριση στην υπεριώδη ακτινοβολία σε σχέση με την ορατή, ενώ σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης καταγράφηκε μια ομοιόμορφη απόκριση σε όλο το μελετώμενο φάσμα [6].

Σε άλλη πρόσφατη μελέτη έγινε ανάπτυξη οξειδίου του ψευδαργύρου πάνω σε *νανοσύρματα (nanowires)* πυριτίου p-τύπου. Η μορφολογία αυτή, γνωστή ως *coreshell*, επέτρεψε τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων και συνέβαλε στην υψηλότερη απορρόφηση ακτινοβολίας. Οι παράγοντες αυτοί είχαν ως αποτέλεσμα η ευαισθησία της εν λόγω διάταξης να είναι σημαντικά

μεγαλύτερη τόσο στην ορατή όσο και στην υπεριώδη ακτινοβολία συγκριτικά με μία κλασική επίπεδη φωτοδιόδο (ZnO/Si). Πιο συγκεκριμένα σε συνθήκες ορθής πόλωσης παρατηρήθηκε υψηλή ανίχνευση της υπεριώδους ακτινοβολίας, ενώ στην ανάστροφη πόλωση παρουσιάστηκε μια σχεδόν ομοιόμορφη απόκριση σε όλα τα μήκη κύματος στο ορατό, με σαφή μείωση της ευαισθησίας στην υπεριώδη συγκριτικά με τις συνθήκες ορθής πόλωσης [7].

Βασική Ιδέα-Στόχος

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη διατάξεων φωτονοανιχνευτών (ZnO/Si) με βελτιωμένη απόκριση σε όλο το φάσμα της H/M ακτινοβολίας από το υπεριώδες έως και το υπέρυθρο μέσω *μικροδόμησης του Si* με χρήση παλμικού laser. Η βελτιωμένη απόκριση των φωτοανιχνευτών αποδίδεται αφενός στην αύξηση της ενεργού επιφάνειας των μικροδομημένων φωτοδιόδων και στην ενίσχυση της οπτικής απορρόφησης ακτινοβολίας και αφετέρου στο μεγαλύτερο εύρος ανίχνευσης χάρη στην ενσωμάτωση ατόμων θείου στο πλέγμα του πυριτίου κατά την κατεργασία της επιφάνειας του με laser.

Κεφάλαιο 1º: Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1 Εισαγωγή στη θεωρία ημιαγωγών

Τα στερεά υλικά ανάλογα με την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα ταξινομούνται σε τρείς μεγάλες κατηγορίες:

- Αγωγοί: υλικά (συνήθως μέταλλα) που εμφανίζουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Μονωτές: υλικά (πολυμερή, γυαλιά κ.α) που εμφανίζουν εξαιρετικά μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Ημιαγωγοί: υλικά τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες κυρίως θερμοκρασίας
 και ακτινοβολίας, εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Η ηλεκτρική συμπεριφορά των στερεών εξαρτάται άμεσα τη δομή του κρυστάλλου. Ιδιαίτερα χρήσιμη για την ερμηνεία της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των κρυσταλλικών στερεών είναι η θεωρία των ενεργειακών ζωνών, σύμφωνα με την κατά την ανάπτυξη των κρυσταλλικών πλεγμάτων οι ενεργειακές στάθμες των ατόμων διευρύνονται σε ζώνες, αποτελούμενες από πολυάριθμες ενεργειακές στάθμες τοποθετημένες πολύ κοντά μεταξύ τους. Ως ζώνη σθένους ορίζεται η ανώτερη ζώνη η οποία σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός (T=OK), η οποία είναι πλήρως γεμάτη με ηλεκτρόνια. Αντίθετα ως ζώνη αγωγιμότητας ορίζεται η αμέσως επόμενη επιτρεπόμενη ενεργειακή ζώνη η οποία σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός είναι εντελώς κενή από ηλεκτρόνια. Μεταξύ των δύο ζωνών υπάρχει μια περιοχή με απαγορευμένες τιμές ενέργειας η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η ζώνη σθένους μπορεί να είναι πλήρως ή μερικώς συμπληρωμένη αν ορισμένα ηλεκτρόνια έχουν μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας κενές θέσεις (οπές). Στη δεύτερη περίπτωση είναι δυνατή η εμφάνιση αγωγιμότητας με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, στην οποία συνεισφέρουν τόσο τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, όσο και οι οπές της ζώνης σθένους οι οποίες δρουν ως φορείς θετικού φορτίου [22,23].



Εικόνα 1.1: Ταξινόμηση των στερεών ως προς τη αγωγιμότητα τους ανάλογα με τη διευθέτηση των ενεργειακών του ζωνών [24].

Η διευθέτηση των ενεργειακών ζωνών και η τιμή του ενεργειακού χάσματος έχουν καθοριστικό ρόλο στην εμφάνιση της αγωγιμότητας. Έτσι:

- Τα μέταλλα εμφανίζουν πρακτικά μηδενικό ενεργειακό χάσμα, όταν υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των ενεργειακών ζωνών είτε έχουν μερικώς συμπληρωμένη τη ζώνη σθένους κι επομένως είναι εφικτή η μετάπτωση ηλεκτρονίων σε κενές ενεργειακές στάθμες εντός της ζώνης σθένους.
- Οι μονωτές έχουν πλήρη ζώνη σθένους και μεγάλο ενεργειακό χάσμα (2.5 eV <
 E_g< 10 eV), με αποτέλεσμα να είναι σχεδόν απίθανη η μεταπήδηση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας.
- Οι ημιαγωγοί έχουν πλήρη ζώνη σθένους και μικρότερο ενεργειακό χάσμα από τους μονωτές (0.2 eV < E_g < 2.5 eV), κι επομένως εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χάρη στην μεταπήδηση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας [25].

Οι ημιαγωγοί είναι συνήθως στοιχεία της 14^{ης} ομάδα (ΙV) του Περιοδικού Πίνακα όπως το Si και το Ge (στοιχειακοί ημιαγωγοί), είτε ενώσεις στοιχείων που ανήκουν στην ομάδα ΙΙΙ και V (σύνθετοι ημιαγωγοί) όπως το GaAs, CdSe κ.α, αλλά και κράματα αυτών όπως το Al_xGa_{1-x}As. Συνήθως σχηματίζουν τετραεδρικές κρυσταλλικές δομές, όπως το Si και το Ge που έχουν *δομή αδάμαντα* ή το GaAs που εμφανίζει *δομή σφαλερίτη*. Στα κρυσταλλικά πλέγματα των ημιαγωγών κάθε άτομο συνδέεται με άλλα τέσσερα άτομα σχηματίζοντας ισάριθμους ομοιοπολικούς δεσμούς.

Μηχανισμός διέγερσης



Εικόνα 1.2: Οπτική διέγερση ηλεκτρονίων σε ημιαγωγό άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος [24].

Η απορρόφηση ενέργειας με μορφή θερμότητας ή ακτινοβολίας, διεγείρει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας προκαλώντας το σπάσιμο ομοιοπολικών δεσμών αφήνοντας παράλληλα ισάριθμες κενές θέσεις ηλεκτρονίων (οπές), οι οποίες μπορούν να καλυφθούν από ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων. Η ενέργεια που προσφέρεται πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Η εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί ηλεκτρικό ρεύμα, χάρη στην προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων και των οπών που έχουν δημιουργηθεί στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους αντίστοιχα.

Ημιαγωγοί προσμίξεων

Οι ημιαγωγοί στους οποίους δεν έχει γίνει πρόσμιξη "ξένων" ατόμων ονομάζονται *ενδογενείς* κι η αγωγιμότητα τους οφείλεται αποκλειστικά στα ζεύγη ηλεκτρονίωνοπών που δημιουργούνται με την απορρόφηση ενέργειας. Η ενδογενής αγωγιμότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία, αφού η αύξηση της δημιουργεί περισσότερα ζεύγη φορέων και συνεπώς μεγαλύτερη αγωγιμότητα.

Η ύπαρξη απολύτως ενδογενών ημιαγωγών είναι εξαιρετικά σπάνια και συνήθως προτιμάται η αντικατάσταση μητρικών ατόμων του πλέγματος με άλλα μεγαλύτερου ή μικρότερου σθένους, διαδικασία που ονομάζεται *εμπλουτισμός* [22].

Οι ημιαγωγοί που προκύπτουν ύστερα από αυτή τη διαδικασία ονομάζονται *εξωγενείς* και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Σε ημιαγωγούς n-τύπου: με την εισαγωγή ατόμων πρόσμιξης μεγαλύτερου σθένους, συνήθως στοιχείων της ομάδας V όπως ο φώσφορος (P), τα οποία δημιουργούν ενεργειακές στάθμες κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας και λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων. Σ' αυτή την περίπτωση τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε περίσσεια (φορείς πλειοψηφίας) ενώ οι οπές είναι λιγότερες (φορείς μειοψηφίας).
- Σε ημιαγωγούς p-τύπου: με την εισαγωγή ατόμων πρόσμιξης μικρότερου σθένους, συνήθως στοιχείων της ομάδας ΙΙΙ όπως το βόριο, το γάλλιο και το αλουμίνιο, τα οποία δημιουργούν ενεργειακές στάθμες κοντά στη ζώνη σθένους και λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων δημιουργώντας περίσσεια οπών στη ζώνη σθένους (φορείς πλειοψηφίας) [21,22].



Εικόνα 1.3: Ενεργειακές στάθμες προσμίξεων: *άτομα-δότες* (αριστερά) και *άτομα-αποδέκτες* (δεξιά) για έναν ημιαγωγό τύπου-p και τύπου-n αντίστοιχα [24].

Η εισαγωγή προσμίξεων αποδεικνύεται εξαιρετικά χρήσιμη αφού δημιουργεί επιπλέον φορείς αγωγιμότητας οι οποίοι με την εφαρμογή εξωτερικής τάσεως συνεισφέρουν στην ενδογενή αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα διαμορφώνεται από τη συμβολή και των δύο ειδών φορέων αγωγιμότητας (ηλεκτρονίων και οπών) και δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h$$
 (1.1)

- σ_e,σ_h: οι αγωγιμότητες των ηλεκτρονίων και των οπών
- n_e, n_h : η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα,
- μ_{e}, μ_{h} : οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα.

1.2 Ετεροδιατάξεις ημιαγωγών

1.2.1 Ετεροδίοδοι τύπου p-n

Μία επαφή p-n δημιουργείται όταν αναπτυχθεί μεταλλουργική επαφή μεταξύ δύο ημιαγωγών με διαφορετικό είδος φορέων πλειοψηφίας, δηλαδή στον πρώτο κυριαρχούν οι οπές και στον δεύτερο τα ηλεκτρόνια [20]. Στην πιο συνηθισμένη περίπτωση μια επαφή p-n αναπτύσσεται όταν δημιουργηθεί επαφή δύο περιοχών από το ίδιο μονοκρυσταλλικό υλικό με διαφορετικό είδος προσμίξεων. Στη περίπτωση αυτή έχει δημιουργηθεί μια **ομοεπαφή p-n** [20]. Ωστόσο υπάρχει η δυνατότητα να αναπτυχθεί μεταλλουργική επαφή μεταξύ δύο διαφορετικών ημιαγωγών εμπλουτισμένων με διαφορετικό είδος πρόσμιξης. Στη περίπτωση αυτή έχει δημιουργηθεί μια **ετεροεπαφή p-n**, των οποίων η διοδική λειτουργία αποτελεί το βασικότερο θεωρητικό υπόβαθρο της παρούσας εργασίας.



Εικόνα 1.4: α) Απλοποιημένη γεωμετρία μιας επαφής p-n b) μοντέλο νόθευσης για μια ιδανικά κι ομοιόμορφα νοθευμένη επαφή p-n [20].

Φέρνοντας σε επαφή τους ημιαγωγούς, η συγκέντρωση των φορέων δεν είναι ομοιόμορφη και δημιουργείται μια βαθμίδα χημικού δυναμικού η οποία προκαλεί διάχυση φορέων από τη μία περιοχή στην άλλη, συγκεκριμένα ηλεκτρονίων προς την περιοχή p και οπών στην περιοχή n. Καθώς τα ηλεκτρόνια διαχέονται αφήνουν στην περιοχή-n θετικά φορτισμένα άτομα-δότες και αντίστροφα οι οπές αφήνουν στην περιοχή-p αρνητικά φορτισμένα άτομα-αποδέκτες. Τα θετικά και αρνητικά φορτισμένα άτομα προκαλούν την εμφάνιση ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή της επαφής, το οποίο αντιτίθεται στην περαιτέρω διάχυση των φορέων πλειοψηφίας με τη δημιουργία ενός ρεύματος ολίσθησης ίσου μέτρου και αντίθετης κατεύθυνσης από το ρεύμα διάχυσης. Κατ' αυτό τον τρόπο δημιουργείται μια περιοχή απογυμνωμένη από φορείς αγωγιμότητας, η οποία ονομάζεται περιοχή *φορτίου χώρου* ή *περιοχή απογύμνωσης*. Σ' αυτή την περίπτωση ο ημιαγωγός βρίσκεται σε κατάσταση *θερμικής ισορροπίας [20]*.



Εικόνα 1.5: Η περιοχή απογύμνωσης, το ηλεκτρικό πεδίο και οι δυνάμεις που ασκούνται στους φορείς φόρτισης [20].

Στην ανάλυση που ακολουθεί θεωρούνται δύο ημιαγωγοί, ένας p-τύπου μεγάλου ενεργειακού χάσματος (*E*_{g1}) και ένας δεύτερος n-τύπου μικρότερου ενεργειακού χάσματος (*E*_{g2}) οι οποίοι έρχονται σε μεταλλική επαφή. Προτού ξεκινήσει η διάχυση των φορέων πλειοψηφίας και επέλθει θερμική ισορροπία η σχεδίαση των ενεργειακών ζωνών γίνεται με βάση τον κανόνα της ηλεκτρονικής συγγένειας (electron affinity rule) και το ενεργειακό χάσμα κάθε υλικού. Η ηλεκτρονική συγγένεια ή αλλιώς ενέργεια ιονισμού (qχ) ονομάζεται η ενέργεια που απαιτείται ώστε ένα ηλεκτρόνιο να μεταβεί από τη ζώνης αγωγιμότητας στην ενεργειακή στάθμη του κενού (vacuum level) [26].



Εικόνα 1.6: Διάγραμμά των ενεργειακών ζωνών δύο ημιαγωγών (p&n-τύπου) μόλις έρθουν σε επαφή [26].

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα (εικόνα 1.6) η απόσταση των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους των δύο υλικών δίνονται από τις σχέσεις

•
$$\Delta E_c = q(\chi_2 - \chi_1)$$
 (1.2)

• $\Delta E_{\nu} = E_{g1} - E_{g2} - \Delta E_c \quad (1.3)$

Μόλις ξεκινήσει η διάχυση των φορέων πραγματοποιείται καμπύλωση της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους εντός της δημιουργούμενης περιοχής απογύμνωσης εξ αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργούν τα ιόντα των προσμίξεων, ούτως ώστε στην κατάσταση θερμικής ισορροπίας η ενέργεια Fermi των δύο ημιαγωγών να είναι ενιαία και σταθερή, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (εικόνα 1.7).



Εικόνα 1.7: Ενεργειακό διάγραμμα της ετεροεπαφής p-n σε θερμική ισορροπία [26].

Το εσωτερικό φράγμα δυναμικού που δημιουργείται δεν είναι άμεσα μετρήσιμο αλλά ισούται με τη διαφορά των ενεργειών Fermi των δύο ημιαγωγών προτού ξεκινήσει η διάχυση των φορέων, δηλαδή $qV_{bi} = E_{F2} - E_{F1}$ (1.4)

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα και τη στατιστική των φορεών σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας, μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$qV_{bi} = E_{g1} - \Delta E_{c} + kT ln \frac{N_{a}N_{d}}{N_{c2}N_{v1}}$$
 (1.5) ή ισοδύναμα

$$qV_{bi} = E_{g2} - \Delta E_{v} + kT ln \frac{N_a N_d}{N_{c2} N_{v1}}$$
(1.6)

Η εφαρμογή εξωτερικής τάσεως μεταξύ των δύο περιοχών της ετεροεπαφής διαταράσσει τη θερμική ισορροπία, κι έτσι εμφανίζεται η διοδική λειτουργία η οποία μελετάται σε ξεχωριστές περιπτώσεις. Αν γίνει σύνδεση της περιοχής-p με τον θετικό πόλο του τροφοδοτικού και της περιοχής-n με τον αρνητικό τότε εμφανίζεται η λειτουργία της ορθής πόλωσης, ενώ στην ακριβώς αντίστροφη περίπτωση εμφανίζεται η λειτουργία της ανάστροφης πόλωσης.

Ορθή Πόλωση (V>0)



Εικόνα 1.8: Ενεργειακό διάγραμμα ετεροεπαφής p-n σε συνθήκες ορθής πόλωσης [26].

Η εφαρμογή θετικής τάσης διαταράσσει τη θερμική ισορροπία και προκαλεί διαχωρισμό των ενεργειακών σταθμών Fermi των δύο ημιαγωγών, με ανύψωση της στάθμης Fermi του ημιαγωγού n-τύπου (κατά qV), όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η καμπύλωση των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους εντός της περιοχής απογύμνωσης να είναι μικρότερη απ' ότι στη θερμική ισορροπία και συνεπώς το εσωτερικό φράγμα δυναμικού που συναντούν οι φορείς αγωγιμότητας είναι μειωμένο κατά V, δηλαδή $V'_{bi} = V_{bi} - V$ (σχέση 1.7). Το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης μειώνεται, αφού τα ηλεκτρόνια που διαχέονται προς την περιοχή-ρ συναντούν τα θετικά φορτισμένα ιόντα-δότες και πραγματοποιείται επανασύνδεση και αντίστοιχα οπές που διαχέονται προς την περιοχή-η επανασυνδέονται με τα αρνητικά ιόντα-αποδέκτες. Επομένως σε συνθήκες ορθής πόλωσης ευνοείται η έγχυση ηλεκτρονίων προς την περιοχή-ρ και οπών προς την περιοχή-η δημιουργώντας έτσι ένα θετικό ρεύμα διάχυσης (ως φορείς μειονότητας), εκθετικά αυξανόμενο με την εφαρμοζόμενη τάση.



Εικόνα 1.9: Απλοποιημένη εικόνα επαφή p-n, η περιοχή απογύμνωση και το εσωτερικό πεδίο σε ανοιχτό κύκλωμα (αριστερά) και σε συνθήκες ορθής πόλωσης (δεξιά) [20].





Εικόνα 1.10: Ενεργειακό διάγραμμα ετεροεπαφής p-n σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης [26].

Η εφαρμογή αρνητικής τάσης διαταράσσει τη θερμική ισορροπία και προκαλεί διαχωρισμό των ενεργειακών σταθμών Fermi των δύο ημιαγωγών, με πτώση της στάθμης Fermi του ημιαγωγού n-τύπου (κατά qV), όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα (εικόνα 1.10). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η καμπύλωση των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους εντός της περιοχής απογύμνωσης να είναι μεγαλύτερη απ' ότι στη θερμική ισορροπία και συνεπώς το εσωτερικό φράγμα δυναμικού που συναντούν οι φορείς αγωγιμότητας είναι αυξημένο κατά V, δηλαδή $V'_{bi} = V_{bi} + V$ (σχέση 1.8). Το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης αυξάνεται, αφού το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι πλέον μεγαλύτερο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή πλέον η διάχυση ηλεκτρονίων προς την περιοχή-ρ και οπών προς την περιοχή-η κι επομένως σε ανάστροφη πόλωση δεν εμφανίζεται ρεύμα διάχυσης παρά μόνο ένα μικρό και σταθερό ρεύμα (ρεύμα κόρου) οφειλόμενο στη θερμική δημιουργία φορέων αγωγιμότητας εντός της περιοχής απογύμνωσης οι οποίοι σαρώνονται από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο έξω από την περιοχή απογύμνωσης, και διαχέονται ως φορείς πλειοψηφίας πλέον στις ουδέτερες περιοχές των ημιαγωγωών, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα αρνητικό ρεύμα διάχυσης.



Εικόνα 1.11: Απλοποιημένη εικόνα επαφή p-n, η περιοχή απογύμνωση και το εσωτερικό πεδίο σε ανοιχτό κύκλωμα (αριστερά) και σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης (δεξιά) [20].

Εξίσωση ιδανικής διόδου p-n

Συνοψίζοντας τα παραπάνω η μαθηματική έκφραση του συνολικού ρεύματος διάχυσης τόσο υπό ορθή όσο κι υπό ανάστροφη πόλωση δίνεται από τη σχέση [20] :

$$I = I_0 (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (1.10)$$

- V: η εφαρμοζόμενη τάση
- Ι_o: το ανάστροφο ρεύμα κόρου

Να σημειωθεί ότι η εξίσωση αυτή αφορά μια ιδανική δίοδο p-n, με τις εξής προϋποθέσεις [27]:

- Δεν συμβαίνουν φαινόμενα επανασύνδεσης των φορέων στην περιοχή απογύμνωσης.
- Θεωρείται μηδενικό το ηλεκτρικό πεδίο (και συνεπώς η πτώση τάσης) εκτός της περιοχής απογύμνωσης.
- Δεν λαμβάνεται υπόψη το φαινόμενο κατάρρευσης (breakdown) της διόδου στην ανάστροφη πόλωση.

Η χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος μιας ιδανικής διόδου p-n δίνεται στο ακόλουθο σχήμα (εικόνα 1.11):



Εικόνα 1.12: Χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος ιδανικής διόδου.

Χωρητικότητα επαφής

Εφόσον έχουμε διαχωρισμό των θετικών και των αρνητικών φορτίων στην περιοχή απογύμνωσης, η επαφή p-n μπορεί να θεωρηθεί ως πυκνωτής. Η εφαρμογή ανάστροφης πόλωσης αυξάνει την περιοχή του φορτίου χώρου κατά dQ' (σε μονάδες φορτίου ανά μονάδα επιφανείας). Έτσι λοιπόν

$$C'=\frac{dQ'}{dV}(1.11),$$

η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφανείας [20].

Επειδή ισχύει ότι $dQ'=eN_dd\chi_n=eN_ad\chi_p$ (1.12),

Όπου:

- Ν_α: η πυκνότητα προσμίξεων ατόμων-αποδεκτών
- N_d: η πυκνότητα προσμίξεων ατόμων-δοτών
- χ_n: το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης στην περιοχή του n-τύπου ημιαγωγού.
- χ_p: το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης στην περιοχή του p-τύπου ημιαγωγού.

Το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης στο n-τύπου ημιαγωγό στην ανάστροφη πόλωση δίνεται από τη σχέση:

$$\chi_n = \left[\frac{2\varepsilon_s(V_{bi}+V_R)}{e}\frac{N_a}{N_d}\frac{1}{N_a+N_d}\right]^{1/2} (1.13),$$

όπου ε_s: η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού.

Έτσι λοιπόν η χωρητικότητα της επαφής (ανά μονάδα επιφανείας) δίνεται από τη σχέση [20]:

$$C' = \left[\frac{e\varepsilon_{S}N_{\alpha}N_{d}}{2(N_{a}+N_{d})(V_{bi}+V_{R})}\right]^{1/2} \quad (1.14)$$

Μετατρέποντας λίγο την παραπάνω σχέση, προκύπτει η σχέση *Mott-Schottky* δηλαδή,

$$\frac{1}{C'^2} = \frac{2(N_a + N_d)}{e\varepsilon_s N_a N_d} (V_{bi} + V_R) \quad (1.15)$$

Η γραφική παράσταση της παραπάνω σχέσης για ανάστροφη πόλωση είναι ευθεία με $\kappa\lambda\iota\sigma\eta = \frac{2(N_a+N_d)}{e\varepsilon_s N_a N_d}$ και σημείο τομής με τον (αρνητικό) άξονα της τάσης για $V_R = -V_{bi}$, δηλαδή το V_{bi} αντιστοιχεί σε τάση ορθής πόλωσης [20,28].

1.2.2 Ετεροδίοδοι τύπου n-n

Η μελέτη της λειτουργίας μιας επαφής δύο διαφορετικών ημιαγωγών n-τύπου γίνεται με αντίστοιχο τρόπο με εκείνη μιας ετεροεπαφής τύπου p-n. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται τα ενεργειακά διαγράμματα των δύο ημιαγωγών μόλις σχηματίζεται η μεταλλουργική επαφή προτού επέλθει θερμική ισορροπία. Η σχεδίαση έγινε και πάλι ακολουθώντας τον κανόνα της ηλεκτρονικής συγγένειας (electrons affinity rule) [26].



Εικόνα 1.13: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών δύο ημιαγωγών n-τύπου μόλις έρθουν σε επαφή [26]. Όπως και στην επαφή p-n, από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι:

- $\Delta E_c = q(\chi_1 \chi_2)$ (1.16)
- $\Delta E_{v} = E_{g2} E_{g1} \Delta E_{c}$ (1.17)



Εικόνα 1.14: Ενεργειακό διάγραμμα ετεροεπαφής n-n σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας [26].

Αφού επέλθει θερμική ισορροπία η ενέργεια Fermi είναι ευθύγραμμη και σταθερή σε ολόκληρη την περιοχή, η ζώνη αγωγιμότητας κι η ζώνη σθένους του ημιαγωγού-2 καμπυλώνονται εξ αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται σε μία μικρή περιοχή απογύμνωσης (φορέων) εντός του ημιαγωγού-2. Αντίθετα στην ημιαγωγό-1 σχηματίζεται πολύ κοντά στην επαφή μία περιοχή συσσώρευσης φορέων αγωγιμότητας. Το εσωτερικό φράγμα δυναμικού που συναντούν οι φορείς αγωγιμότητας είναι ίσο με τη διαφορά των ενεργειών Fermi πριν την επαφή $qV_{bi} = E_{F2} - E_{F1}$. Σύμφωνα με παραπάνω ενεργειακό διάγραμμα και την στατιστική των φορέων [26]:

$$qV_{bi} = \Delta E_{c} + kT ln \frac{N_{d2}N_{c1}}{N_{d1}N_{c2}}$$
 (1.18)

Στην περίπτωση που γίνει εφαρμογή εξωτερικής τάσης στην επαφή, με τέτοιο τρόπο ώστε το δυναμικό του ημιαγωγόυ-2 να αυξάνεται κατά V, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (εικόνα 1.14):



Εικόνα 1.15: Ενεργειακό διάγραμμα ετεροεπαφής n-n με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης [26].

Με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης διαταράσσεται η θερμική ισορροπία, η στάθμη Fermi δεν είναι πλέον ενιαία και σταθερή και παρατηρείται ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό-1 στον ημιαγωγό 2 (και αντιστρόφως) με δύο μηχανισμούς:

- Θερμιονική εκπομπή
- Φαινόμενο σήραγγας

Κατ' αυτό τον τρόπο δημιουργείτε ένα ρεύμα, αντίθετης φοράς από εκείνη της ροής ηλεκτρονίων το οποίο δίνεται από τη σχέση:

I = -qAF (1.19)

- q: το ηλεκτρικό φορτίο των ηλεκτρονίων
- Α: το εμβαδόν επιφανείας της ετεροεπαφής

 F = F_{L→R} + F_{R→L}: η συνολική ροή ηλεκτρονίων από τη μία περιοχή στην άλλη [26].

1.3 Φωτοανιχνευτές

Φωτοανιχνευτές ονομάζονται οι ημιαγωγικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για ανίχνευση φωτονίων μετατρέποντας το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό [23,28,30].

- Φωτοαγώγιμοι ανιχνευτές: Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού μεταβάλλεται ανάλογα με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι ανιχνευτές αυτού του τύπου είναι ημιαγωγικές διατάξεις και πολώνονται από εξωτερικό κύκλωμα.
- Φωτοβολταϊκοί ανιχνευτές: Αποτελούνται από μια επαφή p-n και καλούνται φωτοδίοδοι. Όταν προσπέσει επάνω τους ακτινοβολία, αναπτύσσεται στα άκρα τους πτώση τάσης και μπορούν να λειτουργήσουν χωρίς εξωτερική πόλωση. Ένα καλό παράδειγμα αποτελούν τα ηλιακά στοιχεία, όπου μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια.
- Φωτοανιχνευτές εξωτερικής φωτοεκπομπής: Χρησιμοποιούν το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, όπου προσπίπτοντα φωτόνια ελευθερώνουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του υλικού. Τέτοιες διατάξεις είναι για παράδειγμα, η φωτοδίοδος κενού και οι φωτοπολλαπλασιαστές.

Οπτική απορρόφηση

Η λειτουργία όλων των ημιαγωγικών οπτικών διατάξεων βασίζεται στην αλληλεπίδραση του φωτός με τα ηλεκτρόνια, ως αποτέλεσμα της σωματιδιακής φύσης του φωτός (φωτόνια). Όταν ένα φωτόνιο συγκρούεται με ένα ηλεκτρόνιο σθένους, μπορεί να μεταδοθεί αρκετή ενέργεια ώστε το ηλεκτρόνιο να ανυψωθεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Μια τέτοια διαδικασία παράγει ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και δημιουργεί συγκεντρώσεις φορέων σε περίσσεια. Προκειμένου να γίνει οπτική διέγερση πρέπει η ενέργεια του φωτονίου να είναι τουλάχιστον ίση με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, δηλαδή $E \ge E_g$ [20].

Σύμφωνα με το νόμο του Planck, η ενέργεια ενός φωτονίου δίνεται από τη σχέση $E = hv = \frac{hc}{\lambda}$ (1.20)

- όπου h: η σταθερά του Planck, c: η ταχύτητα του φωτός,
- λ: το αντίστοιχο μήκος κύματος.

Αν εκφραστεί η ενέργεια σε eV, ο υπολογισμός της μέγιστης τιμής του μήκους κύματος στο οποίο γίνεται η διέγερση δίνεται από τη σχέση

$$\lambda_{max} = \frac{1240}{E_g} nm \text{ (1.21)}.$$

1.3.1 Εισαγωγή στις φωτοδιόδους

Φωτοδίοδοι ονομάζονται όλες οι διατάξεις p-n που έχουν την ικανότητα να απορροφούν ακτινοβολία, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στην περιοχή απογύμνωσης τα οποία απωθούνται από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο γι' αυτό το λόγο η λειτουργία τους πραγματοποιείται με την επιβολή ανάστροφης πόλωσης [20,30].



Εικόνα 1.16: Λειτουργία μιας φωτοδιόδου p-n σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης [28].

Ακόμα κι υπό μηδενική εφαρμοζόμενη πόλωση βέβαια σχηματίζεται ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή φορτίου χώρου. Έτσι λοιπόν εάν συνδεθεί η φωτοδίοδος με ωμικό φορτίο, εμφανίζεται στα άκρα του μια πτώση τάσης χάρη στο αρνητικό φωτόρευμα που το διαρρέει, η οποία πολώνει ορθά τη δίοδο. Υπάρχουν δύο ειδικές περιπτώσεις που παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Η κατάσταση βραχυκυκλώματος παρουσιάζεται όταν R=0 και V=0. Το ρεύμα σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται ρεύμα βραχυκύκλωσης (short-circuit current) και συμβολίζεται $I = I_{sc} = I_{L}$.

Η δεύτερη περίπτωση είναι η κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος και συμβαίνει όταν $R \to \infty$. Το συνολικό ρεύμα είναι μηδέν και η τάση που παράγεται ονομάζεται τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} [20]. Η εμφάνιση πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

1.3.2 Υπολογισμός φωτορεύματος

Έστω G_L ο ρυθμός γέννησης φορέων σε περίσσεια. Οι φορείς που δημιουργούνται εντός την περιοχής εξάντλησης σαρώνονται πολύ γρήγορα από το ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια προς την περιοχή-η και οι οπές στην περιοχή-p. Η πυκνότητα φωτογεννημένου ρεύματος από την περιοχή φορτίων χώρου, θεωρώντας ότι G_L σταθερή σ' ολόκληρη την περιοχή, δίνεται από τη σχέση:

 $J_{L1} = eG_L W$ (1.22),

όπου W: το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης.

Η συνιστώσα αυτή του φωτορεύματος αποκρίνεται πολύ γρήγορα στην έκθεση φωτονίων και ονομάζεται ταχύ φωτόρευμα. Φωτοπαραγόμενοι φορείς δημιουργούνται και εντός των ουδέτερων περιοχών p και n της διόδου. Η ύπαρξη πλεονάζοντων φορέων μειονότητας δημιουργεί ένα ρεύμα διάχυσης προς την αντίθετη πλευρά. Έτσι δημιουργούνται δύο επιπλέον συνιστώσες φωτορεύματος:

$$J_{nl} = eG_L L_n (1.23)$$

$$J_{pl} = eG_L L_n \text{ (1.24),}$$

οι οποίες ονομάζονται αργές συνιστώσες διάχυσης [20].

Το συνολικό παραγόμενο φωτορεύμα, συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις και κάνοντας την υπόθεση ότι συμβαίνει ομοιόμορφη γέννηση φορέων σε περίσσεια μέσω ολόκληρης της κατασκευής, μεγάλης διόδου και σταθερής κατάστασης δίνεται από τη σχέση:

$$I_L = AJ_L = eA(W + L_n + L_p)G_L$$
 (1.25)

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός γένεσης είναι ανάλογος της ροής των προσπίπτοντων φωτονίων. Συγκεκριμένα δίνεται από τη σχέση

 $G_n = rac{a I_x}{h v}$ (1.26), όπου

- Ι_ν: η ένταση της ακτινοβολίας (μονάδες ενέργειας/cm²s),
- α: ο συντελεστής απορρόφησης,
- hv: η ενέργεια της ακτινοβολίας.
- Το μέγεθος ^{Iv}/_{hv} έχει μονάδες (#/cm⁻²s) και ονομάζεται ροή φωτονίων, αφού εκφράζει τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στη μονάδα της επιφάνειας κάθε δευτερόλεπτο.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η τιμή του φωτορεύματος αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της οπτικής έντασης της ακτινοβολίας ή αλλιώς του αριθμού των προσπίπτοντων φωτονίων ανά μονάδα επιφανείας κάθε δευτερόλεπτο (ροή ακτινοβολίας) [20].

Η εξίσωση που περιγράφει τη λειτουργία μιας φωτοδιόδου είναι ίδια με αυτήν μιας διόδου σε συνθήκες σκότους (I_{dark}), λαμβάνοντας υπόψη τη δημιουργία του αρνητικού φωτορεύματος, δηλαδή:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_L \quad (1.27)$$

Η σχέση αυτή ισχύει και πάλι για ιδανική φωτοδίοδο χωρίς να λαμβάνει υπόψη φαινόμενα επανασύνδεσης, τα οποία λαμβάνουν χώρα σε μια πραγματικη φωτοδίοδο, όπως θα περιγραφεί σύντομα στην επόμενη παράγραφο.

Τα παραπάνω συνοψίζονται στην χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος μιας φωτοδιόδου, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (εικόνα 1.15), έχει σημειωθεί η τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}), καθώς και το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I_{sc}) για δύο διαφορετικές εντάσεις οπτικής ακτινοβολίας.



Εικόνα 1.17: Χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος ιδανικής φωτοδιόδου p-n.

Κέντρα επανασύνδεσης

Σε κάθε περίπτωση, με τη δημιουργία φορέων, αναπτύσσεται ταυτόχρονα και ένας μηχανισμός επανασυνδέσεων, δηλαδή ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας θα μεταπέσουν στη ζώνη σθένους λόγω ασταθούς ισορροπίας και θα επανασυνδεθούν με μια οπή. Ανάλογα με το πώς αποδίδεται στο περιβάλλον η ενεργειακή διαφορά των δυο καταστάσεων, πριν και μετά την επανασύνδεση, οι επανασυνδέσεις αυτές χωρίζονται σε ακτινοβολούσες και μη ακτινοβολούσες επανασυνδέσεις. Κατά τις ακτινοβολούσες επανασύνδεσης σύμφωνα με τη σχέση $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$, ενώ κατά τις μη ακτινοβολούσες επανασύνδεσης αποροφάται από το κρυσταλλικό πλέγμα και αποδίδεται ως θερμική ενέργεια (ενέργεια φωνονίων).



Εικόνα 1.18: Εκπομπή ακτινοβολίας είτε απευθείας είτε μέσω κέντρου επανασύνδεσης [23].

Οι ακτινοβολούσες επανασυνδέσεις συναντώνται περισσότερο στους ημιαγωγούς άμεσου χάσματος, επειδή η μετάπτωση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους πραγματοποιείται χωρίς να απαιτείται μεταβολή της ορμής. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς έμμεσου χάσματος η μετάπτωση δεν πραγματοποιείται κατακόρυφα και επομένως απαιτείται ταυτόχρονη μεταβολή της ενέργειας και της ορμής, γεγονός που δεν ευνοεί τις ακτινοβολούσες επανασυνδέσεις. Σ' αυτή την περίπτωση η επανασύνδεση των φορέων γίνεται μέσω ενός κέντρου επανασύνδεσης [22].

2.1 Ανάπτυξη δειγμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκαν τέσσερα δείγματα από οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), δύο σε μικροδομημένο και δύο σε επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου Si. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δυο wafers πυριτίου με προσμίξεις p-τύπου (*p-Si (100), πάχους 0.3 mm και πυκνότητα ατόμων-δοτών* n_d =(1-17)* 10¹⁶ cm⁻³) και δύο wafer n-τύπου (*n-Si (111), πάχους 0.3 mm*)

2.1.1 Μικροδόμηση πυριτίου



vacuum chamber

Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της ακτινοβόλησης του υποστρώματος-Si με παλμούς laser-532 nm μέσα στο θάλαμο κενού σε περιβαλλον SF₆ [31,32].

Η μικροδόμηση του πυριτίου έγινε με παλμούς Laser μήκους κύματος 532 nm, διάρκειας 4 ns με συχνότητα επανάληψης 10 Hz, παραγόμενοι από σύστημα Nd:YAG, σε θάλαμο κενού γεμάτο με αέριο εξαφθοριούχο θείο (SF₆) πιέσεως 0.6 bar. Η ενέργεια κάθε παλμού ήταν κατά μέσο όρο 70 mJ. Οι παραπάνω συνθήκες επελέγησαν ως οι βέλτιστες για την δημιουργία ενός δικτύου καλοσχηματισμένων
και ομοιόμορφων κωνικών ακίδων, διαμέτρου λίγων μικρομέτρων και ύψους λίγων δεκάδων μικρομέτρων, όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια μέσω μελέτης του δείγματος με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Η όψη του wafer ύστερα από την ακτινοβόληση άλλαξε και από γυαλιστερό γκρι αποκτά μαύρο χρώμα στο γυμνό μάτι και στο οπτικό μικροσκόπιο, γι' αυτό και το μικροδομημένο πυρίτιο ονομάζεται **black silicon** [31,32].

Εικόνα 2.2: Δίκτυο μικροδομημένων ακίδων-εικόνα SEM (αριστερά) και φωτογραφία δείγματος black-Si (δεξιά).





Προτού πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη του οξειδίου του ψευδαργύρου στα μικροδομημένα και επίπεδα υποστρώματα πυριτίου, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε υδατικό διάλυμα υδροφθορίου (HF) περιεκτικότητας 5% για 5 λεπτά, προκειμένου να απομακρυνθεί το δημιουργούμενο οξείδιο του πυριτίου.

2.1.2 Ανάπτυξη λεπτού υμενίου ZnO-μέθοδος ALD

Η μέθοδος εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD) είναι μια υποκατηγορία της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) και χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων με εξαιρετικά μικρό πάχος συγκριτικά με το πλάτος τους. Η ανάπτυξη των υμενίων γίνεται μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων εναπόθεσης κατά τους οποίους γίνεται αντίδραση μεταξύ των αερίων πρόδρομων ενώσεων, οι οποίες εισέρχονται διαδοχικά στο θάλαμο της αντίδρασης, και του υποστρώματος πάνω στο οποίο αναπτύσσεται το υμένιο. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται συνήθως μια οργανική ένωση και ένα οξειδωτικό μέσο, συνήθως νερό ή όζον. Σε κάθε κύκλο εναπόθεσης το πάχος του δημιουργούμενου υμενίου εξαρτάται από το είδος του υποστρώματος. Η ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης δίνεται με θέρμανση του θαλάμου και του υποστρώματος. Η θερμοκρασία που επιλέγεται επηρεάζει τον χρόνο αντίδρασης της πρόδρομης ένωσης με το υπόστρωμα καθώς και τη διάρκεια των παλμών κάθε αέριας πρόδρομης ένωσης. Συνεπώς η επίτευξη του επιθυμητού πάχους του υμενίου καθορίζεται από τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων κύκλων και την επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας εναπόθεσης [33].



Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας λεπτού υμενίου πάνω σε υπόστρωμα με χρήση της μεθόδου εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD). Οι πρόδρομες ενώσεις εισέρχονται σταδιακά στο θάλαμο και απεικονίζονται ως χρωματιστές μπάλες. **Μπλε:** τα άτομα της 1^{ης} πρόδρομης ένωσης και **Κόκκινο**: τα άτομα της 2^{ης} πρόδρομης ένωσης. [34]

Η εναπόθεση ατομικού στρώματος (ALD) οξειδίου του ψευδαργύρου στα υποστρώματα πυριτίου έγινε στο Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST) και συγκεκριμένα στο τμήμα Material Research and Technology (MRT) Department. Η εναπόθεση έγινε σε θερμοκρασία 150 ⁰C. Κατ' αυτό τον τρόπο αναπτύχθηκε σε όλα

τα δείγματα λεπτό υμένιο ZnO πάχους 200 nm, με ειδική αντίσταση $8*10^{-3}$ Ohm*cm, συγκέντρωση φορέων (ηλεκτρονίων) ίση με $2.5*10^{19}$ cm⁻³ και κινητικότητα 32 cm²/V*s.

Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων συνοψίζονται στον πίνακα 2.1

α/α δείγματος	Είδος δείγματος	Είδος υποστρώματος	Πυκνότητα προσμίξεων-Si
1	ZnO/p-Si (flat)	Επίπεδο wafer p- Si (100)	N _d = (1-17)*10 ¹⁶ cm ⁻³
2	ZnO/p-Si (black)	Μικροδομημένο wafer p-Si (100)	N _d = (1-17)*10 ¹⁶ cm ⁻³
3	ZnO/n-Si (flat)	Επίπεδο wafer n- Si (111)	Άγνωστη
4	ZnO/n-Si (black)	Μικροδομημένο wafer n-Si (111)	Άγνωστη

Πίνακας 2.1: Σύνοψη των χαρακτηριστικών των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων πυριτίου.

2.1.3 Δημιουργία μεταλλικών επαφών-Θερμική εξάχνωση

Για την πραγματοποίηση των οπτοηλεκτρικών μετρήσεων είναι απαραίτητη η δημιουργία μεταλλικών επαφών εκατέρωθεν των διατάξεων, η οποία πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της **θερμικής εξάχνωσης υπό κενό**. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ διαδεδομένη για τη δημιουργία επιμεταλλώσεων μικρού πάχους και ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD), καθώς δε συμβαίνει κάποια χημική αντίδραση παρά μόνο αλλαγή φάσεως του προς εναπόθεση υλικού, από στερεό σε αέριο. Το υλικό που θα εξατμιστεί, ο λεγόμενος στόχος, τοποθετείται σε πυρίμαχο σκεύος κατασκευασμένο είτε από κατάλληλο κεραμικό υλικό, όπως η αλούμινα κι η ζιρκονία, είτε από κάποιο δύστηκτο μέταλλο όπως το βολφράμιο (W), και το μολυβδαίνιο (Mo). Βασικό κριτήριο επιλογής του κατάλληλου σκεύους είναι να μην αντιδρά χημικά με τον στόχο και να μην σχηματίζεται κάποιο εύτηκτο κράμα κατά την τήξη του μετάλλου. Η εξάχνωση του στόχου πραγματοποιείται μέσω θέρμανσης πυρίμαχου του σκεύους χρησιμοποιώντας μετασχηματιστή ισχύος μερικών kW, ο οποίος εφαρμόζει υψηλή τάση (5-100 Volts) είτε απευθείας στα άκρα του μεταλλικό σκεύους είτε στα άκρα μιας αντίστασης η οποία τυλίγεται γύρω από το κεραμικό σκεύος. Το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση ή το μεταλλικό σκεύος είναι από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες Ampere. Διατηρώντας τη θερμοκρασία του στόχου σταθερή, λίγο πάνω από το σημείο τήξης του, επιτυγχάνεται σταθερός ρυθμός εξάχνωσης και τα υμένια που δημιουργούνται παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή πάχους και υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας [35, 36].

Η αρχή λειτουργίας της θερμικής εξάχνωσης απεικονίζεται στην επόμενη εικόνα:



Εικόνα 2.3 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης θερμικής εξάχνωσης [37].

Για τη δημιουργία των μεταλλικών επαφών χρησιμοποιήθηκε διάταξη Thermal Evaporator 306A της εταιρείας Edwards, στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Ως υλικά-στόχοι επελέγησαν το αλουμίνιο (Al) για την δημιουργία μεταλλικής επαφής στο p-τύπου υπόστρωμα πυριτίου και στο οξείδιο του ψευδαργυρου (ZnO), ενώ για το n-τύπου υπόστρωμα πυριτίου προτιμήθηκε ο άργυρος. Η επιλογή των μεταλλικών επαφών έγινε με βασικό κριτήριο εξασφαλίζεται ο ωμικός χαρακτήρας της επαφής του εναποτιθέμενου μετάλλου με τον ημιαγωγό. Η μεταλλική επαφή αλουμινίου στο ZnO έγινε με χρήση μάσκας σε σχήμα χτένας, καθώς η συγκεκριμένη γεωμετρία επιτρέπει τη συλλογή των φωτοπαραγόμενων φορέων από την επιφάνεια της διάταξης κατά τις οπτοηλεκτρονικές μετρήσεις, χωρίς να προκαλείται ταυτόχρονα σημαντική μείωση της ενεργού επιφάνειας των φωτοδιόδων λόγω σκίασης.

Η διαδικασία που εφαρμόζεται είναι συνοπτικά η εξής:

- Το μέταλλο-στόχος τοποθετείται σε ειδικό μεταλλικό σκεύος από βολφράμιο
 (W) για την εξάχνωση αλουμινίου (AI) και μολυμβαίνιο (Mo) για την εξάχνωση του αργύρου (Ag), το οποίο στερεώνεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια.
- Το υπόστρωμα τοποθετείται σε ειδικό στήριγμα και σε κατάλληλο ύψος λίγο πάνω από το μεταλλικό σκεύος.
- Ο θάλαμος κλείνει αεροστεγώς με ειδικό κώδωνα ενώ δημιουργείται κενό με την ταυτόχρονη λειτουργία δύο αντλιών, μιας μηχανικής αντλίας (rotary pump) η οποία δημιουργεί αρχικά ένα κενό της τάξεως των 10⁻¹ mbar και εν συνεχεία της αντλίας διάχυσης (diffusion pump) η οποία δημιουργεί ακόμα υψηλότερο κενό της τάξεως των (2-4)*10⁻⁵ mbar.
- Στα άκρα του μεταλλικού σκεύους εφαρμόζεται τάση μέσω των ηλεκτροδίων, ρυθμίζοντας την τιμή του ρεύματος που το διαρρέει από το αναλογικό σύστημα της διάταξης. Αυξάνοντας την τιμή του ρεύματος παρατηρείται αρχικά η πυράκτωση του μεταλλικού σκεύους και εν συνεχεία η τήξη του μετάλλου. Σε λίγο μεγαλύτερες τιμές ρεύματος, μεταξύ 70-80 Ampere, ξεκινάει η εξάχνωση και συνεπακόλουθα η εναπόθεσή του στο υπόστρωμα.
- Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης του μετάλλου στην επιφάνεια του στόχου, γίνεται καταγραφή του πάχους του δημιουργούμενου υμενίου, μέσω ενός quartz crystal thickness sensor, ο οποίος βρίσκεται στο θάλαμο της εναπόθεσης σε ύψος ίδιο με το υπόστρωμα και συνδέεται με το σύστημα καταγραφής ρυθμίζοντας κατάλληλα ως παραμέτρους την πυκνότητα και την ακουστική εμπέδηση του εκάστοτε μετάλλου.

2.1.4 Θερμική ανόπτηση δειγμάτων

Προκειμένου να βελτιωθεί το είδος των μεταλλικών επαφών και να εξασφαλιστεί η ωμική λειτουργία τους, πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση (annealing) των δειγμάτων σε θερμοκρασία (300-350) °C για σύντομο χρονικό διάστημα (30-40 min) σε περιβάλλον καθαρού αζώτου (N₂). Αξίζει να σημειωθεί ότι αρχικά στα δείγματα με p-τύπου υπόστρωμα πραγματοποιήθηκε ανόπτηση αμέσως μετά την ανάπτυξη μόνο της μεταλλικής επαφής στην κάτω επιφάνεια ούτως ώστε η επαφή Al/Si να γίνει ωμική και να αποφευχθεί η διάχυση του αλουμινίου στο μικροδομημένο πυρίτιο μέσω του ZnO. Αντιθέτως για τις διατάξεις με n-τύπου υπόστρωμα κρίθηκε ότι δεν απαιτείται ανόπτηση προκειμένου να εξασφαλιστεί ο ωμικός χαρακτήρας της επαφής Ag/Si, βασιζόμενοι σε βιβλιογραφικές αναφορές και ηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο. Ωστόσο κατά τη διενέργεια των οπτοηλεκτρικών μετρήσεων κρίθηκε αναγκαία τελικά η διεξαγωγή ανόπτησης και για τα εν λόγω δείγματα προκειμένου να επαναληφθούν οι μετρήσεις.

Στον πίνακα 2.2 συνοψίζονται οι πληροφορίες για το είδος των μεταλλικών επαφών που αναπτύχθηκαν καθώς και οι συνθήκες ανόπτησης των δειγμάτων.

α/α δείγματος	Είδος δείγματος	Είδος Μεταλλικής επαφής	Πάχος μεταλλικής επαφής	Συνθήκες ανόπτησης
1	ZnO/p-Si	ZnO :Al	ZnO: 220nm	40min στους 300°C σε
	(flat)	Si: Al	Si: 250nm	περιβάλλου Νι ποιν του
2	ZnO/p-Si	ZnO: Al	ZnO: 232nm	δημιουργία της πάνω
	(black)	Si: Al	Si: 250nm	επαφής

3	ZnO/n-Si (flat)	ZnO: Al Si: Ag	ZnO: 220nm Si: 250nm	30min στους 350°C σε περιβάλλον Ν₂ μετά την κατασκευή των επαφών
4	ZnO/n-Si (black)	ZnO: Al Si: Ag	ZnO: 240nm Si: 200nm	30min στους 350°C σε περιβάλλον Ν₂ μετά την κατασκευή των επαφών

Πίνακας 2.2: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών επαφών και των συνθηκών ανόπτησης όλων των δειγμάτων.

2.2 Μελέτη της μορφολογίας

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το προς εξέταση δείγμα. Η διάταξη αποτελείται: από τον θάλαμο στον οποίο τοποθετείται το δείγμα, το σύστημα παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων, μια αντλία κενού καθώς και το σύστημα των ανιχνευτών. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται μέσω θερμιονικής εκπομπής από νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος (κλασική διάταξη SEM) είτε μέσω ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (Field Emission SEM) και επιταχύνεται με την επιβολή υψηλής τάσεως της τάξης των kV. Μεταξύ της πηγής ηλεκτρονίων και δείγματος παρεμβάλλεται σύστημα μαγνητικών φακών προκειμένου να γίνει εστίαση της ηλεκτρονικής δέσμης πάνω στο δείγμα, σε μια περιοχή της τάξεως λίγων νανομέτρων, κάτι που δεν είναι εφικτό με το μήκος κύματος των οπτικών μικροσκοπίων. Ανάλογα με το είδος της αλληλεπίδρασης της αρχικής δέσμης με το δείγμα γίνεται εκπομπή ακτινοβολίας που παρέχει διαφορετικές πληροφορίες για το δείγμα [38,39]. Πιο συγκεκριμένα :

- Η ανάκλαση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια),
 λόγω ελαστικής σκέδασης με τα άτομα του δείγματος, παρέχει πληροφορίες για
 την κατανομή του ατομικού αριθμού των στοιχείων της επιφάνειας καθώς οι
 φωτεινές περιοχές της παραγόμενης εικόνας αντιστοιχούν σε στοιχεία μεγάλου
 ατομικού αριθμού ενώ οι πιο σκοτεινές σε στοιχεία μικρού ατομικού αριθμού.
- Η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων λόγω ανελαστικής σκέδασης της αρχικής δέσμης με τα άτομα του δείγματος παρέχει πληροφορίες που αφορούν στην τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας του δείγματος, αφού η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις επιφανειακές ανωμαλίες του δείγματος.
- Η εκπομπή ηλεκτρονίων Auger από τις υποστοιβάδες των επιφανειακών ατόμων παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύσταση της επιφάνειας.
- Εκπομπή ακτινών-Χ λόγω ανελαστικής σκέδασης των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος. Σο φαινόμενο αυτό βασίζεται η φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ (EDX).

Τα σήματα των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και δημιουργούν ένα οπτικό σήμα. Έτσι είναι δυνατή η μεγεθυμένη απεικόνιση σε μία οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων [38,39].

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών από μία διάταξη εκπομπής ηλεκτρονίων (FESEM). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η διάταξη *JEOL JSM-7610FPlus Field Emission* SEM, η οποία συνδυάζει δύο τεχνικές, έναν ανιχνευτή (semi-in-lens) με ενσωματωμένο φίλτρο ενεργειών (r-filter) και ένα "όπλο" εκπομπής πεδίου Schottky για να επιτύχει εξαιρετικά υψηλή χωρική ανάλυση σε μια ευρεία περιοχή ρευμάτων για όλες τις εφαρμογές (1pA έως 200 nA). Η διάταξη αυτή παρέχει μεγέθυνση έως και 1.000.000 φορές με διακριτική ικανότητα 0.8 nm στα 15 kV (1nm στο 1kV) με εξαιρετικά σταθερή δέσμη, καθιστώντας εφικτή την παρατήρηση της μορφολογίας νανοδομημένων επιφανειών. Η συγκεκριμένη διάταξη περιλαμβάνει ένα σύνολο ανιχνευτών δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, καθώς και

φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς ακτίνων Χ και άλλες τεχνικές (WDS, STEM, EBSD και CL) [40].

Φασματοσκοπία εκπομπής ακτινών-Χ

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αποτέλεσμα της ανελαστικής σκέδασης της δέσμης ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με το μελετώμενο δείγμα, είναι η εκπομπή ακτινών-Χ. Αυτό συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρόνιο των ατόμων του δείγματος εγκαταλείπει την εσωτερική στοιβάδα, με αποτέλεσμα την μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου μιας εξωτερικής στοιβάδας στην στοιβάδα χαμηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας υπό τη μορφή ακτινών Χ, η οποία αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων. Η ενέργεια αυτού του είδους των ακτινών είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και με αυτό τον τρόπο καθίσταται δυνατή η ταυτοποίησή του. Για τον σκοπό χρησιμοποιείται ηλεκτρονικός μικροαναλυτής ο οποίος παρέχει ποιοτική και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος, μέσω της εκπομπής χαρακτηριστικών ακτίνων - Χ. Οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες-Χ εισέρχονται σε φασματογράφο διασποράς ενέργειας, μέσω ενός παραθύρου από Βε και συλλέγονται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, ο οποίος είναι συνήθως ημιαγωγός Si με πρόσμιξη Li και βρίσκεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Ο ανιχνευτής διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια των ακτίνων – Χ, δημιουργώντας κάποιο χαρακτηριστικό ρεύμα. Με κατάλληλη διάταξη το ρεύμα αυτό ενισχύεται και καταγράφεται. Ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων λαμβάνεται το φάσμα των παλμών, συναρτήσει της ενέργειας της ακτινοβολίας (σε keV). Προϋπόθεση για την εφαρμογή της τεχνικής EDX είναι ο ατομικός αριθμός των στοιχείων να είναι μεγαλύτερος από 11 [41].



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας και της διάταξης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και της φασματοσκοπίας EDS [38].

2.3 Μελέτη της χημικής σύστασης

Φασματοσκοπία μάζας δευτερευόντων ιόντων (SIMS)

Η φασματοσκοπία μάζας δευτερευόντων ιόντων είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση της χημικής σύστασης της επιφάνειας στερεών δειγμάτων ή λεπτών υμενίων, η οποία βασίζεται στην ανάλυση των συλλεγόμενων δευτερευόντων ιόντων που εκπέμπονται από την μελετώμενη επιφάνεια μέσω βομβαρδισμού με μια αρχική δέσμη ιόντων [42].

Η διάταξη αποτελείται επιγραμματικά:

- 1. από την πηγή της ιοντικής δέσμης
- 2. τον σωλήνα επιτάχυνσης και εστίασης της δέσμης πάνω στον δείγμα
- τον θάλαμο υψηλού κενού, όπου βρίσκεται το δείγμα και οι φακοί συγκέντρωσης των δευτερευόντων ιόντων

- τον αναλυτή μάζας (mass analyzer) ο οποίος διαχωρίζει τα ιόντα ανάλογα με την αναλογία μάζας προς φορτίο και
- 5. τον ανιχνευτή (detector)

Όταν ένα στερεό βομβαρδίζεται με μια αρχική δέση ιόντων ενέργειας μερικών keV, ένα ποσοστό των ατόμων της επιφάνειας του στόχου ιονίζεται και μέσω ενός αναλυτή της μάζας των δευτερευόντων ιόντων (mass analyzer) καθίσταται εφικτή η ατομική/ισοτοπική/μοριακή ανάλυση της σύστασης των ανώτερων επιφανειακών στρωμάτων.

Η τεχνική SIMS είναι εξ ορισμού καταστρεπτική, αφού προκαλεί την αλλαγή της επιφανειακής δομής, με απομάκρυνση ιόντων από την επιφάνεια και παράλληλη πιθανή ενσωμάτωση ιόντων της αρχικής δέσμης. Η φασματοσκοπία SIMS προσφέρεται κατά κύριο λόγο για ποιοτική και όχι ποσοτική ανάλυση καθώς ο αριθμός των δευτερευόντων εξαρτάται από το χημικό περιβάλλον και τις συνθήκες ιοντοβολής (είδος ιόντων, ενέργεια, γωνία πρόσπτωσης). Η ποσοτική ανάλυση καθώς η φασματοσκοπία SIMS θεωρείται από τις πιο ευαίσθητες τεχνικές ανάλυσης καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση στοιχείων με εξαιρετικά μικρή περιεκτικότητα της τάξεως του εκατομμυριοστού (ppm) ή του δισεκατομμυριοστού (ppb) [43].



Εικόνα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας της φασματοσκοπίας μάζας δευτερευόντων ιόντων (SIMS) [43].

Η τεχνική SIMS ενδείκνυται για τη σκιαγράφηση της χημικής σύστασης των μελετώμενων δειγμάτων συναρτήσει του βάθους ως προς την επιφάνεια τους (SIMS depth profiling). Η σκιαγράφηση αυτή είναι εφικτή μέσω λήψης διαδοχικών φασμάτων SIMS, καθώς η επιφάνεια του δείγματος καταστρέφεται διαρκώς από την προσπίπτουσα ιοντική δέσμη. Η ένταση του σήματος που λαμβάνεται από μια δεδομένη μάζα, συναρτήσει του χρόνου ενώ συνεχίζεται η ιοντοβολή, επιτρέπει την άμεση συσχέτιση της μεταβολής της συγκέντρωσης των αντίστοιχων στοιχείων για διαφορετικά βάθη από την επιφάνεια. [44,45]

Η φασματοσκοπία SIMS πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Καθηγήτριας Maria Dinescu στο Εθνικό Ινστιτούτο για το Πλάσμα Laser και τη Φυσική Ακτινοβολίας στη Ρουμανία. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η διάταξη SIMS Workstation της εταιρίας Hiden Analytical. Ως πρωταρχική πηγή ιόντων χρησιμοποιήθηκε δέσμη κατιόντων Αργου (Ar⁺) ενέργειας 3.3 keV με ρεύμα λειτουργίας 300 nA για τη στοιχειακή ανάλυση εις βάθος σε ένα πλέγμα σάρωσης 300x300 μm.

2.4 Μελέτη ηλεκτρικών/οπτοηλετρικών ιδιοτήτων

Ηλεκτρικές μετρήσεις

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των ηλεκτρικών μετρήσεων αποτελείται από μια χάλκινη βάση στην οποία τοποθετήθηκαν τα δείγματα με τέτοιο τρόπο ώστε η κάτω επιφάνεια (Si) των ετεροεπαφών να ακουμπάει στη βάση και στην άνω επιφάνεια (ZnO) να ακουμπάει μια μεταλλική ακίδα, όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα:



Εικόνα 2.5: Φωτογραφία της διάταξης που χρησιμοποιείται για τις ηλεκτρικές μετρήσεις, αποτελούμενη από τη μεταλλική βάση στην οποία τοποθετείται το δείγμα και της ακίδας που ακουμπάει στην πάνω επιφάνεια των δειγμάτων.



Εικόνα 2.6: Η διάταξη με το δείγμα σε σύνδεση.

Η βάση και η μεταλλική ακίδα της παραπάνω διάταξης συνδέθηκαν μέσω ηλεκτροδίων με το τροφοδοτικό *Keithley model 230,* το οποίο λειτουργεί ως πηγή σταθερής τάσεως με τέτοιο τρόπο ώστε η εφαρμοζόμενη τάση στην μεταλλική ακίδα να ταυτίζεται με την αναγραφόμενη ένδειξη του τροφοδοτικού. Το κύκλωμα συνδέεται σε σειρά με αμπερόμετρο *Keithley model 48*.



Εικόνα 2.7: Αριστερά: τροφοδοτικό τάσης Keithley model 230. Δεξιά: αμπερόμετρο Keithley model 485

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων τα όργανα ήταν συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή και οι εντολές σε αυτά, ρυθμίζοντας κατάλληλες παραμέτρους, δίνονταν μέσω του προγράμματος LabView.

Μετρήσεις χωρητικότητας

Οι μετρήσεις χωρητικότητας πραγματοποιήθηκαν, συνδέοντας τις διατάξεις σε κύκλωμα με την συσκευή 72B Boonton Capacitance Meter η οποία προσφέρει ένα αναλογικό σύστημα μέτρησης της χωρητικότητας με συχνότητα 1MHz, με την εφαρμογή σταθερής τάσεως έως και 300V. Παρέχει γρήγορη απόκριση με ακρίβεια 15% για μετρήσεις χωρητικότητας σε όλη την κλίμακα της τάξεως των Pf.

2.5 Μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας

Για τη μέτρηση της φωτοαγωγιμότητας και τον υπολογισμό της απόκρισης των ετεροεπαφών χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός λάμπα ξένου (Xe,) η οποία εκπέμπει σε όλα τα μήκη κύματος από το κοντινό υπεριώδες έως το κοντινό υπέρυθρο, προσεγγίζοντας ικανοποιητικά το φυσικό ηλιακό φώς. Για την φασματική ανάλυση της λάμπας χρησιμοποιήθηκε μονοχρωμάτορας Oriel, μια διάταξη που διαχωρίζει το φως στα επιμέρους μήκη κύματος και επιλέγει ένα μικρό εύρος αυτών, το οποίο αφήνει να περάσει προς το δείγμα. Αποτελείται από τις σχισμές εισόδου και εξόδου καθώς και ένα φράγμα περίθλασης, ένα οπτικό εξάρτημα αποτελούμενο από χαραγές καθεμία από τις οποίες εκτρέπει το φώς λειτουργώντας

έτσι ως ξεχωριστή πηγή ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Κατ' αυτό τον τρόπο η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη λάμπα Xe εισέρχεται στην είσοδο του μονοχρωμάτορα ενώ δείγμα τοποθετείται στην έξοδο του μονοχρωμάτορα χρησιμοποιώντας ειδικό στήριγμα για τη μεταλλική βάση που περιγράφηκε στις ηλεκτρικές μετρήσεις. Προκειμένου να δημιουργηθεί ολοκληρωμένο κύκλωμα το δείγμα συνδέθηκε με τροφοδοτικό *Keithley model 230* και πικοαμπερόμετρο *Keithley model 48,* ούτως ώστε να γίνει καταγραφή του παραγόμενου φωτορεύματος συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με παράλληλη υποβολή διαφορετικών τιμών σταθερής τάσεως.





Εικόνα 2.8: Πάνω: Η πειραματική διάταξη με την λάμπα Χε, τον μονοχρωμάτορα Oriel, το πικοαμπερόμετρο και το στήριγμα με τη βάση για τα δείγματα στην έξοδο του μονοχρωμάτορα **Κάτω:** Κάτοψη της διάταξης όπου φαίνεται πάνω στον μονοχρωμάτορα σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής της ακτινοβολίας με το φράγμα περίθλασης.

2. 6 Μετρήσεις ανακλαστικότητας

Η οπτική φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) αποτελεί τη βασική μέθοδο για τον προσδιορισμό των οπτικών ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων. Στην μετρήσεις παρούσα εργασία οι κατοπτρικής και διάχυτης ανακλαστικότητας πραγματοποιήθηκαν με το φασματόμετρο Agilent Cary 60 UV-vis με την προσθήκη διαφορετικών εξαρτημάτων. Το φασματόμετρο αποτελείται από μία παλμική λυχνία Xe (80 Hz), μονοχρωμάτορα Czerny-Turner διπλής δέσμης που καλύπτει την περιοχή 190–1100 nm με φασματική ανάλυση \leq 1.5 nm, ολογραφικό φράγμα περίθλασης 1200 γραμμές/mm, δύο φωτοδιόδους πυριτίου ως ανιχνευτές για ταυτόχρονη μέτρηση της δέσμης δείγματος και δέσμης αναφοράς μέσω διαχωριστή δέσμης καθώς και ταχύτητα σάρωσης έως 24000 nm/min και μέγιστο ρυθμό 80 data points/sec. Η δέσμη φωτός εκπέμπεται παλμικά από τη λυχνία Χε. Ύστερα από την ανάκλασή της σε κατοπτρική επιφάνεια προσπίπτει στο φράγμα περίθλασης στο οποίο πραγματοποιείται ο διασκεδασμός του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις. Το φράγμα έχει ένα μηχανοποιημένο πλέγμα που επιλέγει ένα κατάλληλο μήκος κύματος από το λευκό φως που εκπέμπεται από τη λυχνία. Το εύρος του μήκους κύματος για τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής είναι 190-1100 nm. Ένα τμήμα της δέσμης ανακλάται από το διαχωριστή δέσμης και κατευθύνεται προς έναν ανιχνευτή αναφοράς που μετρά την ένταση αναφοράς (I₀). Το άλλο τμήμα της δέσμης κατευθύνεται στο δείγμα όπου εστιάζεται σε κηλίδα 1.5 x 1.0 mm και στη συνέχεια στον ανιχνευτή που μετρά την ένταση του φασματικού φωτός (Ι).



Εικόνα 2.9: Φωτογραφία του φασματόμετρου Agilent Cary 60 UV-vis που χρησιμοποιήθηκε.

3.1 Μορφολογία διατάξεων

Αποτελέσματα SEM και EDS

Τα δείγματα μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία εκπομπής ακτινών (EDS) προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία και η χημική σύσταση της επιφάνειας τους.



Εικόνα 3.1: Εικόνα SEM του δείγματος οξειδίου του ψευδαργύρου σε μικροδομημένο υπόστρωμα πυριτίου υπό γωνία 45°

Από την εικόνα SEM της διάταξης ZnO/black-Si υπό γωνία 45° σε μεγάλη εστίαση γίνεται φανερό ότι η επιφάνεια αποτελείται από ένα δίκτυο ομοιόμορφων κωνικών μικροακίδων. Χρησιμοποιώντας τη μπάρα της κλίμακας της εικόνας SEM και το πρόγραμμα ImageJ για καλύτερη ανάλυση, είναι η δυνατή η εκτίμηση της διαμέτρου και του ύψους των μικροδομημένων κωνικών ακίδων. Για την εκτίμηση του ύψους πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι ακίδες φαίνονται κοντύτερες κατά έναν παράγοντα συν45°. Έτσι, βρέθηκε ότι οι ακίδες έχουν κατά μέσο όρο διάμετρο περίπου 8 μm και ύψος περίπου 55μm. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της ενεργού επιφάνειας κάθε ακίδας πρέπει να υπολογιστεί αρχικά το εμβαδόν κάθε ακίδας και εν συνεχεία να αφαιρεθεί το εμβαδόν της βάσης. Θεωρώντας κάθε ακίδα κωνική και γνωρίζοντας το ύψος και τη διάμετρο της, προκύπτει ότι έχουν κατά μέσο όρο εμβαδό περίπου 742μm² και η κάθε βάση εμβαδό περίπου 50μm². Συνεπώς η ενεργός επιφάνεια κάθε ακίδας προς την επιφάνεια της κυκλικής βάση της ενεργού επιφάνειας της κωνικής ακίδας προς την επιφάνεια της κυκλικής βάση της είναι δυνατός ένας προσεγγιστικός υπολογισμός της αύξησης της ενεργού επιφάνειας λόγω μικροδόμησης του πυριτίου. Έτσι, προκύπτει ότι η ενεργός επιφάνεια του μικροδομημένου δείγματος είναι περίπου **13.8 φορές** μεγαλύτερη της ενεργού επιφανείας του αντίστοιχου επίπεδου δείγματος.

Από εικόνες SEM σε μικρότερη εστίαση, και για τις δύο διατάξεις γίνεται ορατή η γεωμετρία της μεταλλικής επαφής Al, όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα:









Εικόνα 3.2: Πάνω: Σχηματική απεικόνιση των μεταλλικών επαφών αλουμινίου εκατέρωθεν των δύο διατάξεων. **Κάτω:** Η η πάνω μεταλλική επαφή Al, όπως φαίνεται σε εικόνες SEM σε μικρή εστίαση. Στη διάταξη ZnO/black-Si έχει γίνει διαγράμμιση της περιοχής του Al.

Από τη μελέτη της επιφάνειας του μικροδομημένου δείγματος με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (EDS) προκύπτει αρχικά ένα ποιοτικό φάσμα όπου γίνεται καταγραφή της έντασης των ακτινών για διαφορετικές ενέργειες καθεμία από τις οποίες αντιστοιχεί σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις χαρακτηριστικές των χημικών στοιχείων από τα οποία εκπέμπονται. Επιπλέον γίνεται ένας προσεγγιστικός υπολογισμός της χημικής σύστασης της μελετώμενης επιφάνειας καθώς τα στοιχεία με μεγαλύτερο πλήθος κορυφών ή μεγαλύτερης έντασης βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην εξεταζόμενη περιοχή του δείγματος.



Εικόνα 3.3: Φάσμα EDS: Ένταση ακτινών Χ για διαφορετικές ενέργειες και αντιστοίχηση με τα χημικά στοιχείαΤο Si παρατηρείται σε μεγαλύτερο ποσοστό και ακολουθούν το Zn, το Ο και σε ακόμα μικρότερο ποσοστό το AI.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι στη μικροδομημένη επιφάνεια εντοπίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ψευδάργυρου (Zn) από το οξείδιο του ψευδαργύρου το οποίο εναποτέθηκε στο μικροδομένο πυρίτιο (Si), το οποίο εντοπίζεται επίσης σε μεγάλο ποσοστό. Σε μικρότερο ποσοστό εντοπίζεται οξυγόνο (Ο) και ελάχιστη ποσότητα αλουμίνιου (Al) προερχόμενη από την μεταλλική επαφή που δημιουργήθηκε με θερμική εξάχνωση.



Εικόνα 3.4: Εικόνα SEM της περιοχής του δείγματος από την οποία λήφθηκε φάσμα EDS, με ψευδοχρωματισμό των εντοπιζόμενων στοιχείων.

Από την ανίχνευση των ακτινών Χ από διαφορετικά σημεία της μελετώμενης επιφάνειας και χάρη στην αντιστοίχιση που προσφέρει η φασματοσκοπία EDS με τα χημικά στοιχεία από τα οποία προέρχονται, είναι εφικτή μια χαρτογράφηση της χημικής σύστασης της επιφάνειας μέσω ψευδοχρωματισμού των εντοπιζόμενων χημικών στοιχείων στο δίκτυο των μικροακίδων, όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα SEM (εικόνα 3.4). Η δυνατότητα αυτή είναι εξαιρετικά χρήσιμη καθώς επιβεβαιώνει τη σύμμορφη κάλυψη των ακίδων Si με ZnO, κάτι που επετεύχθη χάρη στην ακρίβεια της μεθόδου ALD που επελέγη για τη δημιουργία ενός λεπτού υμενίου. Η σύμμορφη κάλυψη με ZnO εγγυάται την ακρίβεια των ηλεκτρικών ατορήσεων και των μετρήσεων αγωγιμότητας αφού κατ' αυτό τον τρόπο

3.2 Χημική σύσταση διατάξεων

Αποτελέσματα SIMS

Κατά τη φασματοσκοπία SIMS έγινε καταγραφή της έντασης των ανιχνευόμενων θετικών και αρνητικών ιόντων που εκπέμπονται από την επιφάνεια των διατάξεων κατά τον "βομβαρδισμό" τους με Ar⁺, συναρτήσει του βάθους από το οποίο εκπέμπονται. Κατ' αυτό τον τρόπο δημιουργούνται για κάθε μελετώμενο δείγμα δύο φάσματα, ένα για θετικά κι ένα για αρνητικά εκπεμπόμενα ιόντα, επιτρέποντας έτσι τη "σκιαγράφηση" της χημικής σύστασης κάθε δείγματος (positive ions depth profiling και negative ions depth profiling). Πρέπει να σημειωθεί ότι η μελέτη της επίπεδης διάταξης δεν πραγματοποιήθηκε σε ξεχωριστό δείγμα αλλά στο περιθώριο της μικροδομημένης διάταξης.

Κατά τη φασματοσκοπία θετικών ιόντων ζητήθηκε η ανίχνευση O16, Si28 και Zn64 και προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα:



Εικόνα 3.5: Φάσμα SIMS θετικών ιόντων για τις διατάξεις ZnO/p-Si.

Από τα φάσματα θετικών ιόντων παρατηρείται αύξηση του σήματος όλων των ανιχνευόμενων ιόντων με την παρουσία οξυγόνου, με εξαίρεση το Si αφού στη διάταξη ZnO/flat-Si παρατηρείται μια κορυφή του σήματος του στα 200 nm με παράλληλη μείωση του σήματος του οξυγόνου, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την

ύπαρξη οξειδίου του πυριτίου στη διεπιφάνεια των δύο ημιαγωγών. Αντιθέτως στο δείγμα ZnO/flat-Si παρατηρείται μείωση του σήματος οξυγόνου παράλληλα με την αύξηση του σήματος πυριτίου στη διεπιφάνεια.

Κατά τη φασματοσκοπία αρνητικών ιόντων ζητήθηκε η ανίχνευση Si28 και S32 αλλά και συνδυασμού αυτών με οξυγόνο κα υδρογόνο, καθώς το σήμα του S32 μπορεί να υπερκαλυφθεί από ιόντα O⁻², καθώς έχουν παραπλήσιες μάζες. Έτσι προέκυψαν τα ακόλουθα φάσματα:



Εικόνα 3.6: Φάσμα SIMS αρνητικών ιόντων για τις διατάξεις ZnO/p-Si.

Από τα φάσματα αρνητικών ιόντων παρατηρείται ανίχνευση ιόντων θείου (υπό μορφή S²⁻ και SH⁻) τόσο για τη διάταξη ZnO/black-Si, όσο και για τη διάταξη ZnO/flat-Si. Ο εντοπισμός θείου στο μικροδομημένο δείγμα είναι αναμενόμενος αφού η μικροδόμηση του Si πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον SF₆. Αντίθετα, η ανίχνευση θείου στην επίπεδη διάταξη δεν είναι κανονικά αναμενόμενη και πιθανόν να οφείλεται στη διάχυση ατόμων θείου από τη μικροδομημένη περιοχή στην επίπεδη κατά την θερμική ανόπτηση της μεταλλικής επαφής του ZnO/black-Si. Η θερμική ανόπτηση πιθανόν να προκαλεί διάχυση ατόμων θείου στο πλέγμα του ZnO, γι' αυτό το λόγο και το σήμα των ιόντων θείου είναι μεγαλύτερο στην περιοχή του ZnO, δηλαδή σε βάθος μικρότερο των 200 nm. Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο ότι η ύπαρξη του θείου επιβεβαιώνεται κυρίως από την ανίχνευση σήματος SH⁻ καθώς τα ιόντα S

εμφανίζουν παραπλήσια μάζα με το O₂, το οποίο προέρχεται από το ZnO και επομένως δεν είναι η ανίχνευση του σήματος του τόσο αξιόπιστη.

3.2 Οπτικές μετρήσεις

Μετρήσεις ανακλαστικότητας

Από τις οπτικές μετρήσεις κατασκευάστηκε το διαγράμματα κατοπτρικής ανακλαστικότητας:



Εικόνα 3.7: Διάγραμμα κατοπτρικής ανακλαστικότητας των διατάξεων ZnO/black-Si και ZnO/flat-Si.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται σημαντικά μειωμένη ανακλαστική ικανότητα της διάταξης ZnO/black-Si συγκριτικά με τη διάταξη ZnO/flat-Si, οι οποία οφείλεται στις πολλαπλές ανακλάσεις της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στις κωνικές ακίδες της μικροδομημένης διάταξης, με αποτέλεσμα ένα πολύ μικρό ποσοστό της αρχικής δέσμης να καταφέρνει τελικά να διαφύγει από την επιφάνεια και να συλλεχθεί από τον ανιχνευτή της χρησιμοποιούμενης διάταξης.

Η παραπάνω παρατήρηση συνεπάγεται μία σημαντικά αυξημένη ικανότητα της μη επίπεδης φωτοδιόδου ZnO/p-Si να απορροφά τη φωτεινή ακτινοβολία από το υπεριώδες έως το κοντινό υπέρυθρο, γεγονός που αποτελεί μια πρώτη ένδειξη της

αυξημένης ικανότητας ανίχνευσης φωτός με παραγωγή υψηλότερων τιμών φωτορεύματος από τη διάταξη ZnO/black-Si, κάτι που θα επιβεβαιωθεί στη συνέχεια από τις μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας που πραγματοποιήθηκαν.

Και στις δύο μετρήσεις παρουσιάζεται ένα τοπικό ελάχιστο της ανακλαστικής ικανότητας των δύο διατάξεων στα 378 nm, το οποίο αντιστοιχεί στην εξιτονική απορρόφηση του ZnO, με τη δημιουργία ενός ισχυρά συνδεδεμένου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής (υδρογονοειδής διάταξη), η οποία αποκρίνεται ως μονάδα στα εφαρμοζόμενα πεδία. Η δημιουργία του εξιτονίου πραγματοποιείται σε ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα, διότι ένα μέρος της ενέργειας πηγαίνει στη δημιουργία του ζεύγους. Γι' αυτό το λόγο παρατηρείται αυτή η μείωση της ανακλαστικότητας, (αντίστοιχα αύξηση της απορρόφησης) σε μήκος κύματος μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του ενεργειακού χάσματος (367 nm).

Μια άλλη ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι η ύπαρξη κροσσών συμβολής της ανακλώμενης ακτινοβολίας προερχόμενη από την επιφάνεια και τον πυθμένα του λεπτού υμενίου ZnO, η οποία γίνεται φανερή με την ύπαρξη δύο μεγάλων κορυφών (ως αποτέλεσμα ενισχυτικής συμβολής) και δύο ελαχίστων (ως αποτέλεσμα καταστρεπτικής συμβολής) στην ανακλαστική ικανότητα και των δύο διατάξεων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται μόνο σε επιφάνειες όπου έχει γίνει εναπόθεση λεπτών υμενίων (λίγα nm ως λίγα μm) επειδή η προσπίπτουσα ακτινοβολία ανακλάται χωρίς να απορροφάται ή να διαχέεται σημαντικά εντός του υλικού. Η ύπαρξη κροσσών συμβολής είναι εξαιρετικά χρήσιμη για τον προσεγγιστικό υπολογισμό του πάχους των λεπτών υμενίων μέσω της σχέσης [51] :

$$t = rac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$
 (σχέση 3.1)

Όπου :

- λ₁, λ₂: το μήκος κύματος όπου παρατηρούνται τα μέγιστα ή τα ελάχιστα στην ανακλαστικότητα,
- n₁, n₂: οι δείκτες διάθλασης του υλικού του λεπτού υμενίου που αντιστοιχούν στα μήκη κύματος λ₁, λ₂.

Εφαρμόζοντας την παραπάνω σχέση για τις κορυφές της ανακλαστικότητας, δηλαδή για λ_1 =426 nm, λ_2 =792 nm, και n₁=1.668 και n₂= 1.6 τους αντίστοιχους δείκτες διάθλασης για λεπτά υμένια ZnO, προκύπτει πάχος **t**= 263 nm, τιμή αρκετά κοντά στην πραγματική που είναι περίπου 200 nm.

3.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις

3.3.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις σε συνθήκες σκότους

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνδεσμολογία με τροφοδοτικό σταθερής τάσης και πικοαμπερόμετρο, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα, καλύπτοντας τις διατάξεις ούτως ώστε να διασφαλιστούν οι συνθήκες σκότους:



Εικόνα 3.8: Σχηματική απεικόνιση της συνδεσμολογίας των διατάξεων με το τροφοδοτικό σταθερής τάσεως και το πικοαμπερόμετρο (συνθήκες ανάστροφης πόλωσης).

Η ορθή πόλωση αντιστοιχεί στην εφαρμογή θετικής τάσης στην περιοχή του p-Si ως προς το n-ZnO. Σε αυτή την περίπτωση το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης μειώνονται με αποτέλεσμα να ευνοείται η έγχυση των φορέων πλειονότητας κάθε ημιαγωγού προς την άλλη περιοχή, εν προκειμένω των ηλεκτρονίων προς το Si και των οπών προς το ZnO, οι οποίοι δημιουργούν (ως φορείς μειονότητας πλέον) ένα θετικό ρεύμα διάχυσης.

Αντίθετα, με την εφαρμογή ανάστροφης πόλωσης το ηλεκτρικό στην περιοχή απογύμνωσης αυξάνεται, όπως και το πλάτος της περιοχής με αποτέλεσμα οι θερμικά δημιουργούμενοι φορείς να απωθούνται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου εκτός της περιοχής απογύμνωσης, τα ηλεκτρόνια προς το ZnO και οι οπές προς το Si.





Εικόνα 3.9: Απλοποιημένη εικόνα της ετεροεπαφής p-n και η σχηματιζόμενη περιοχή απογύμνωσης σε θερμική ισορροπία (πάνω), με την εφαρμογή ορθής πόλωσης (κάτω αριστερά) και ανάστροφης πόλωσης (κάτω δεξιά).

Στην κλασική διοδική συμπεριφορά η ορθή πόλωση προκαλεί μια εκθετική αύξηση του ρεύματος αυξανόμενης της εφαρμοζόμενης τάσης (ανορθωτική συμπεριφορά) και στην ανάστροφη πόλωση ένα μικρό και (σχεδόν) σταθερό ρεύμα (ρεύμα κόρου).



Εικόνα 3.10: Χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος και των δύο διατάξεων υπό συνθήκες σκότους.

Από τις χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος παρατηρείται μια σχεδόν αντίστροφη συμπεριφορά των διατάξεων, αφού μεγαλύτερες τιμές ρεύματος καταγράφονται στην ανάστροφη πόλωση (ανορθωτική συμπεριφορά) και μικρότερες στην ορθή. Μια πιθανή εξήγηση είναι η ύπαρξη ατελειών στη διεπιφάνεια των δύο ημιαγωγών, οι οποίες λειτουργούν ως "παγίδες" των φορέων αγωγιμότητας (κέντρα επανασύνδεσης) στην ορθή πόλωση. Το ZnO, όπως περιγράφηκε και στην εισαγωγή, είναι ένα υλικό με αρκετές ατέλειες στο πλέγμα του, όπως κενές θέσεις οξυγόνου, ύπαρξη ψευδαργύρου σε ενδιάμεσες θέσεις, αντικατάσταση θέσεων ψευδαργύρου από οξυγόνο και επιφανειακές ατέλειες. Οι ατέλειες δημιουργούν εντός του ενεργειακού χάσματος του ZnO ενεργειακές καταστάσεις ο οποίες μπορούν να λειτουργήσουν ανάλογα με τη θέση τους και υπό τις κατάλληλες συνθήκες φωτισμού άλλοτε ως κέντρα επανασύνδεσης και άλλοτε ως κέντρα δημιουργίας φορέων αγωγιμότητας (με θερμική δημιουργία ή φωτογένεση). Σε συνθήκες σκότους είναι πολύ πιθανό να συμβαίνει θερμική γένεση φορέων αγωγιμότητας από κέντρα δημιουργίας, οι οποίοι στην ανάστροφη πόλωση διαχωρίζονται αμέσως από το ηλεκτρικό πεδίο της περιοχής απογύμνωσης, τα ηλεκτρόνια προς το ZnO και οπές στο Si, και να δημιουργείται έτσι ρεύμα ανάστροφης πόλωσης. Αντίθετα στην ορθή πόλωση οι φορείς που διαχέονται, λόγω του μειωμένου ηλεκτρικού πεδίου διαμέσου της περιοχής απογύμνωσης, συναντούν τις επιφανειακές ατέλειες της διεπιφάνειας των ημιαγωγών όπου πραγματοποιείται επανασύνδεση (κέντρα επανασύνδεσης).

3.3.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις υπό φωτισμό

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις υπό φωτισμό πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας πηγές ορατής, υπεριώδους και υπέρυθρης ακτινοβολίας συνδέοντας τις διατάξεις σε κύκλωμα με τροφοδοτικό σταθερής τάσης και πικοαμπερόμετρο, όπως αναπαρίσταται στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 3.11: Σχηματική απεικόνιση της συνδεσμολογίας των δύο διατάξεων με το τροφοδοτικό και αμπερόμετρο κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις υπό φωτισμό (συνθήκες ανάστροφης πόλωσης).

Σε όλα τα διαγράμματα συμπεριελήφθησαν εκτός από τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος υπό φωτισμό και οι αντίστοιχες σε συνθήκες σκότους προκειμένου να γίνει συγκριτική μελέτη της συμπεριφοράς των διατάξεων.

Ηλεκτρικές μετρήσεις σε ορατή ακτινοβολία

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε πηγή λευκού φωτός με κορυφή στα 500 nm και πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις. Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι θεωρητικά διαπερατό στην ορατή ακτινοβολία, η οποία φτάνει μέσω του λεπτού υμενίου στο p-τύπου υπόστρωμα Si, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στην περιοχή απογύμνωσης του Si. Η ορατή ακτινοβολία ωστόσο μπορεί να δημιουργεί επιπλέον φορείς αγωγιμότητας ακόμα και στην περιοχή του ZnO με οπτική ενεργοποίηση των ατελειών του πλέγματος του, οι οποίες λειτουργούν πλέον ως κέντρα δημιουργίας. Σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη διαχωρίζονται λόγω του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, οι οπές προς την περιοχή του Si και τα ηλεκτρόνια προς την περιοχή του ZnO, δημιουργώντας κατ' αυτό τον τρόπο φωτόρευμα. Αντίθετα σε συνθήκες ορθής πόλωσης, το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι σημαντικά μειωμένο με αποτέλεσμα να ευνοείται η διάχυση των ηλεκτρονίων προς το Si και των οπών προς το ZnO, τα οποία όπως και στις συνθήκες σκότους "παγιδεύονται" στα κέντρα επανασύνδεσης του ZnO.



Εικόνα 3.12: Χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος για τις δύο διατάξεις υπό λευκό φως.

Από τις χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος παρατηρείται η δημιουργία φωτορεύματος στην ανάστροφη πόλωση και για τις δύο διατάξεις. Όπως και στην περίπτωση των ηλεκτρικών μετρήσεων υπό συνθήκες σκότους, μεγαλύτερες τιμές ρεύματος καταγράφονται στην ανάστροφη πόλωση και όχι στην ορθή.



Εικόνα 3.13: Χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος σε ημιλογαριθμικό άξονα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει κι η μελέτη των ημιλογαριθμικών διαγραμμάτων τάσηςαπόλυτης τιμής του ρεύματος στα οποία παρατηρείται πέραν την δημιουργίας φωτορεύματος κι η εμφάνιση φωτοβολταϊκού φαινόμενου στην ορθή πόλωση. Για μηδενικές τιμές ρεύματος καταγράφονται οι τιμές της τάσεως ανοιχτού κυκλώματος για κάθε διάταξη με:

- V_{oc} =0.09V για τη διάταξη ZnO/flat-Si
- V_{oc} =0.08V για τη διάταξη ZnO/black-Si

Ηλεκτρικές μετρήσεις σε υπεριώδη ακτινοβολία

Για την μελέτη της λειτουργίας των διατάξεων σε υπεριώδη ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις χρησιμοποιώντας ως πηγή LED μήκους κύματος 365 nm. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τρείς διαφορετικές εντάσεις του χρησιμοποιούμενου LED προκειμένου να μελετηθεί η ανταπόκριση των φωτοανιχνευτών στην αύξηση της έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Για τον υπολογισμό της οπτικής έντασης, έγινε βαθμονόμηση με φωτοδίοδο Si με ακτίνα κυκλικής διατομής 0.45 cm. Από τον λόγο της πυκνότητας του παραγόμενου φωτορεύματος (σε A/cm²) προς την απόκριση της φωτοδιόδου (A/W) στα 365 nm, γίνεται υπολογισμός της πυκνότητας ισχύος σε μέγεθος το οποίο εκφράζει την οπτική ένταση του χρησιμοποιούμενου LED. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις αναπαρίστανται σε κοινό διάγραμμα στο περιθώριο των οποίων αναγράφονται οι υπολογισμένες τιμές της οπτικής έντασης εκφρασμένες σε mW/cm².



Εικόνα 3.14: Χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος των δύο διατάξεων για διαφορετικές τιμές οπτικής έντασης του χρησιμοποιούμενου Led.

Από τις χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος είναι φανερό ότι και στις δύο διατάξεις δημιουργείται φωτόρευμα στην ανάστροφη πόλωση, το οποίο μάλιστα είναι διαρκώς μεγαλύτερο αυξανόμενης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Τα φωτόνια μήκους κύματος 365 nm έχουν ενέργεια 3.39 eV (νόμος του Planck) δηλαδή ελάχιστα μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ZnO (3.37 eV) και προκαλούν ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO, δημιουργώντας έτσι ζεύγη ηλεκτρόνιών-οπών στην περιοχή απογύμνωσης, τα οποία διαχωρίζονται από το ηλεκτρικό πεδίο.

Ηλεκτρικές μετρήσεις σε υπέρυθρη ακτινοβολία

Για τη μελέτη της λειτουργίας των διατάξεων σε υπέρυθρη ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός λάμπα Χε μπροστά στην οποία τοποθετήθηκε ένα wafer Si προκειμένου να απομονωθούν τα μήκη κύματος πάνω από το ενεργειακό χάσμα του πυριτίου δηλαδή μικρότερα από 1127 nm, καθώς και ένα band-pass φίλτρο το οποίο επιτρέπει τη διέλευση μιας στενής ζώνης μηκών κύματος γύρω από τα 1550 nm. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις για την επίπεδη διάταξη και ακολούθως για τη μικροδομημένη.



Εικόνα 3.15: Χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος της διάταξης ZnO/flat-Si σε υπέρυθρη ακτινοβολία μήκους κύματος 1550 nm.

Από την χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος δεν παρατηρείται η δημιουργία φωτορεύματος αφού οι καμπύλες σκότους και φωτισμού σχεδόν ταυτίζονται. Αυτό είναι αναμενόμενο διότι η υπέρυθρη ακτινοβολία μήκους κύματος 1550 nm αντιστοιχεί σε ενέργεια 0.82 eV, η οποία είναι μικρότερη του ενεργειακού χάσματος του Si (1.1 eV) και συνεπώς δεν επαρκεί για να δημιουργήσει ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών.



Εικόνα 3.16: Χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος της διάταξης ZnO/black-Si σε υπέρυθρη ακτινοβολία μήκους κύματος 1550 nm.

Αντίθετα, στη διάταξη ZnO/black-Si παρατηρείται φωτορεύμα στην ανάστροφη πόλωση. Η ανίχνευση υπέρυθρης ακτινοβολίας με ενέργεια μικρότερη του E_{g,Si} αποδίδεται στην ενσωμάτωση ατόμων θείου στο πλέγμα του Si κατά τη μικροδόμηση του αρχικού υποστρώματος σε περιβάλλον SF₆, κατά κύριο λόγο με υποκατάσταση ατόμων Si. Τα ατόμα S δημιουργούν ενεργειακές στάθμες κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του Si, και λειτουργούν ως κέντρα δημιουργίας με οπτική διέγερση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι φωτοπαραγόμενοι φορείς συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα καθώς απωθούνται από την περιοχή απογύμνωσης προς την περιοχή του ZnO, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο (αρνητικό) φωτόρευμα.

3.3.3 Μετρήσεις χωρητικότητας

Από τις μετρήσεις χωρητικότητας σε συνθήκες σκότους με τη διάταξη που περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.4, καταγράφεται η χωρητικότητα της περιοχής απογύμνωσης με την εφαρμογή τάσης και κατασκευάζεται αρχικά το διάγραμμα C'-V και εν συνεχεία το διάγραμμα 1/C'²-V (διάγραμμα Mott-Schottky).



Εικόνα 3.17: Διάγραμμα χωρητικότητας-τάσης (αριστερά) και το αντίστοιχο διάγραμμα Mott-Schottky

Στο διάγραμμα Mott-Schottky έχει γίνει γραμμική προσέγγιση στην περιοχή ανάστροφης των ανάστροφης πόλωσης. Από την σχέση 1.14 προκύπτει ότι το

σημείο τομής της γραμμικής περιοχής με τον άξονα των τάσεων αντιστοιχεί στο $-V_{bi}$. Συνεπώς το εσωτερικό δυναμικό που αναπτύσσεται στην περιοχή απογύμνωσης έχει τιμή ίση $V_{bi} = 0.58 V$

3.4 Μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας

Οι μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν δίνοντας στη λάμπα-Χε ονομαστική ισχύ 800 mW, χρησιμοποιώντας τη διάταξη που περιγράφηκε στο 2° Κεφάλαιο. Η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου δεν προσφέρει αξιόπιστα αποτελέσματα για την απόκριση των διατάξεων σε συνθήκες πόλωσης, και γι' αυτό το λόγο θα παρουσιαστούν μόνο οι μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας υπό μηδενική τάση.

Από το πρόγραμμα Labview γίνεται καταγραφή της έντασης του ρεύματος ανά μήκος κύματος. Προκειμένου να υπολογιστεί το φωτόρευμα που παράγεται γίνεται αφαίρεση του ρεύματος σκότους από την καταγεγραμμένη τιμή ρεύματος για κάθε μήκος κύματος, δηλαδή:

$$I_{ph} = |I - I_{dark}| \quad (3.2)$$

Προηγουμένως έγιναν μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας χρησιμοποιώντας μια φωτοδίοδο πυριτίου (Si) γνωστής φασματικής απόκρισης προκειμένου να υπολογιστεί η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας (ισχύς ανά μονάδα επιφανείας). Αρχικά υπολογίζεται η πυκνότητα του παραγόμενου φωτορεύματος για κάθε μήκος κύματος, διαιρώντας τις τιμές φωτορεύματος, που προέκυψαν από τη σχέση 3.2) με το εμβαδό διατομής της φωτοδιόδου, δηλαδή

$$J_{ph} = \frac{I_{ph}}{S}$$
(3.3)

όπου

- I_{ph}: το φωτόρευμα
- S=63.61mm² το εμβαδόν κυκλικής διατομής της φωτοδιόδου ακτίνας 4.5 mm.

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της φασματικής απόκρισης (responsivity): $Responsivity = \frac{Photocurrent}{Optical Power}$ (3.4)

υπολογίζουμε τελικά την οπτική ένταση :

$$Optical intensity = \frac{J_{ph}}{Responsivity of Si}$$
(3.5)

Από τον υπολογισμό προκύπτει το φάσμα της οπτικής έντασης της χρησιμοποιούμενης λάμπας-Χε για τη δεδομένη ονομαστική (800 mW)



Optical Intensity of Xe-lamp

Με γνωστή πλέον την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφανείας είναι εφικτός ο υπολογισμός της απόκρισης των δύο διατάξεων φωτοανιχνευτών ZnO/p-Si ως εξής:

- Υπολογίζεται το παραγόμενο φωτόρευμα όπως περιγράφηκε προηγουμένως στη φασματική περιοχή λειτουργίας της λάμπας-Χε από τη σχέση: $I_{ph} = |I I_{dark}|$
- Υπολογίζεται η πυκνότητα φωτορεύματος

$$J_{ph}=\frac{I_{ph}}{s},$$

όπου S=6 mm², η ενεργός επιφάνεια των διατάξεων ZnO/black-Si και ZnO/flat-Si.

Υπολογίζεται η φασματική απόκριση των ανιχνευτών, από τη σχέση:
$$Responsivity = \frac{J_{ph}}{Optical intensity}$$



και κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για κάθε διάταξη.

Εικόνα 3.19: Διάγραμμα φασματικής απόκρισης των διατάξεων ZnO/p-Si στα 0V.

Οι διατάξεις Zn0/flat-Si και ZnO/black-Si εμφανίζουν τρεις διακριτές περιοχές φασματικής απόκρισης στο παραπάνω διάγραμμα:

- Η περιοχή (A) στα 380 nm αντιστοιχεί στη απορρόφηση του εξιτονίου του ZnO
 και αποδίδεται στη δημιουργία ενός ισχυρά συνδεδεμένου ζεύγους
 ηλεκτρονίου-οπής. Σε μικρότερα μήκη κύματος αντιστοιχεί σε ηλεκτρονιακές
 μεταβάσεις από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO.
- Η περιοχή (B) μεταξύ (550-600) nm αποδίδεται στην ύπαρξη ενεργειακών σταθμών εντός του ενεργειακού χάσματος του ZnO λόγω πλεγματικών ατελειών.
- Η περιοχή (C) κοντά στα 900 nm αποδίδεται σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από τη ζώνη σθένους του Si στη ζώνη αγωγιμότητας.

Συνεπώς, οι διατάξεις ZnO πάνω σε μικροδομημένο και επίπεδο υπόστρωμα Si λειτουργούν ως ανιχνευτές σε όλο το φάσμα της ακτινοβολίας από το υπεριώδες έως το κοντινό υπέρυθρο. Η συγκριτική μελέτη της λειτουργίας της επίπεδης και της μικροδομημένης διάταξης θα γίνει στο τέλος του κεφαλαίου, μιας και αποτελεί βασικό αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση της συμπεριφοράς των δύο διατάξεων ZnO/p-Si με τη φωτοδίοδο Si, που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση της οπτικής έντασης της λάμπας-Xe.



Εικόνα 3.20: Διάγραμμα της φασματικής απόκριση της διάταξης φωτοδιόδου-Si.

Σε αντίθεση με τις παραπάνω διατάξεις η φωτοδίοδος Si εμφανίζει συνεχώς αυξανόμενη φασματική απόκριση η οποία μεγιστοποιείται στα 980 nm και ακολούθως μειώνεται. Συνεπώς, η φωτοδίοδος Si δεν λειτουργεί αποτελεσματικά ως ανιχνευτής στην υπέρυθρη ακτινοβολία κοντά στο ενεργειακό χάσμα (1100 nm), καθώς είναι ημιαγωγός εμμέσου ενεργειακού χάσματος. Αντίθετα λειτουργεί αποτελεσματικά ως ανιχνευτής στο ορατό και στο κοντινό υπέρυθρο, αλλά όχι στο υπεριώδες καθώς η ενέργεια που προσφέρεται μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια (ταλάντωση ατόμων πλέγματος).

3.5 Σύγκριση της λειτουργίας των διατάξεων ZnO/flat-Si και ZnO/black-Si

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συγκριτική μελέτη της λειτουργίας των διατάξεων ZnO/black-Si και ZnO/flat-Si, καθώς αποτελεί κομβικό σημείο της

παρούσας εργασίας. Αρχικά παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των δύο διατάξεων και εν συνεχεία της φασματικής απόκρισης.

Ηλεκτρικές ιδιότητες



Εικόνα 3.21: Σύγκριση των ηλεκτρικής συμπεριφοράς των διατάξεων ZnO σε μικροδομημένο και επίπεδο υπόστρωμα p-Si.

Στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται σύγκριση της διοδικής συμπεριφοράς των δύο διατάξεων όπου παρατηρείται μια πολύ σημαντική αύξηση του ρεύματος που διαρρέει τη διάταξη ZnO/black-Si σε όλες τις τάσεις και ιδιαίτερα στην ανάστροφη πόλωση, σε σχέση με την διάταξη ZnO/flat-Si. Πιο συγκεκριμένα, από το πηλίκο της μέγιστης τιμής ρεύματος (υπό δυναμικό -1V) της μικροδομημένης διάταξης προς την μέγιστη τιμή ρεύματος της επίπεδης διάταξης προκύπτει: $\frac{Imicrostructured}{I_{flat}} =$ **16.76**, τιμή παραπλήσια με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας λόγω μικροδόμησης του αρχικού υποστρώματος πυριτίου, η οποία όπως υπολογίστηκε προηγουμένως είναι περίπου 13.8 φορές μεγαλύτερη. Είναι λογικό κάποιος λοιπόν να υποθέσει ότι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας είναι υπεύθυνη για την αύξηση των ρευμάτων της μικροδομημένης διάταξης σε συνθήκες σκότους. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας λόγω της μικροδόμησης διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο και στη λειτουργία των διατάξεων σε συνθήκες φωτισμού. Η μεγαλύτερη ενεργός επιφάνεια της φωτοδιόδου ZnO/black-Si συνεπάγεται πολύ μεγαλύτερο αριθμό φωτοπαραγόμενων φορέων στις ίδιες συνθήκες φωτισμού συγκριτικά με την επίπεδη διάταξη, οι οποίοι στην ανάστροφη πόλωση συνεισφέρουν σημαντικά στην αγωγιμότητα της φωτοδιόδου.



Εικόνα 3.22: Ημιλογαριθμικό διάγραμμα σε συνθήκες φωτισμού και σκότους για τις δύο διατάξεις.

Σε κοινό ημιλογαριθμικό διάγραμμα γίνεται εμφανής η αύξηση του φωτορεύματος ειδικά στην ανάστροφη πόλωση για τη μικροδομημένη διάταξη, ενώ παρουσιάζεται φωτοβολταϊκή μετατόπιση στην ορθή πόλωση και στις δύο διατάξεις, με σχεδόν ίδια τιμή τάσεως ανοιχτού κυκλώματος.

Η αύξηση της τιμής του φωτορεύματος για τη μικροδομημένη διάταξη γίνεται εμφανής σε όλα τα είδη ακτινοβολίας. Στην υπεριώδη ακτινοβολια χρησιμοποιήσαμε όπως περιγράφηκε και προηγουμένως Led μήκους κύματος 365 nm. Από τα διαγράμματα φωτορεύματος σε μηδενική τάση συναρτήσει της οπτικής έντασης του Led μπορεί να γίνει πιο άμεσα η σύγκριση των δημιουργούμενων φωτορευμάτων για κάθε ένταση.



Εικόνα 3.23: Διάγραμμα φωτορεύματος-οπτικής εντάσεως Led-365 nm.

Παρόλο που και οι δύο διατάξεις εμφανίζουν σχεδόν ίδια συμπεριφορά στην αύξηση της οπτικής έντασης ακολουθώντας σχεδόν εκθετική προσέγγιση, οι τιμές του φωτορεύματος σε οποιαδήποτε τιμή οπτικής έντασης είναι πολλαπλάσια για την μικροδομημένη διάταξη. Για παράδειγμα για οπτική ένταση του Led ίση 16.8 mW/cm² στη διάταξη ZnO/black-Si δημιουργείται φωτόρευμα 14.12 μΑ ενώ στη διάταξη ZnO/flat-Si δημιουργείται φωτόρευμα μόλις 0.08 μΑ, δηλαδή 176 φορές μικρότερο.

Τέλος, ίσως η πιο σημαντική κι ενδιαφέρουσα παρατήρηση κατά τις οπτοηλεκτρικές μετρήσεις, ήταν η απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος 1500 nm από τη διάταξη ZnO/black-Si, με την εμφάνιση φωτορεύματος σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης. Η ανίχνευση της ακτινοβολίας κάτω από το ενεργειακό χάσμα του Si μόνο από τη μικροδομημένη διάταξη αποδίδεται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στην αντικατάσταση ατόμων Si από άτομα θείου (S) κατά την μικροδόμηση.



Εικόνα 3.24: Λόγος της απόκρισης της διάταξης ZnO/black-Si προς την απόκριση της διάταξης ZnO/flat-Si.

Από τις μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας και τον υπολογισμό της φασματικής απόκρισης φάνηκε ότι και οι δύο διατάξεις εμφανίζουν τρείς διακριτές περιοχές στη φωτοαγωγιμότητα τους. Στη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO δημιουργούνται φορείς από μεταβάσεις ηλεκτρονίων είτε απευθείας από τη ζώνη σθένους (υπεριώδης ακτινοβολία <380 nm) είτε από ενδιάμεσες ενεργειακές στάθμες (ορατή ακτινοβολία στο διάστημα 500-600 nm) που δημιουργούν οι πλεγματικές ατέλειες του ZnO. Τέλος, δημιουργούνται φορείς αγωγιμότητας λόγω ηλεκτρονιακών μεταβάσεων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του Si, χάρη στην απορρόφηση ακτινοβολίας στο κοντινό υπέρυθρο (800-900 nm). Παρόλο που κι οι δύο διατάξεις εμφανίζουν φωτοαγωγιμότητα στις ίδιες φασματικές περιοχές, η απόκριση της διάταξης ZnO/black-Si είναι πολλαπλάσια της αντίστοιχης επίπεδης σχεδόν σε όλο το φάσμα κι ιδιαίτερα στην περιοχή λειτουργίας του Si, δηλαδή στο κοντινό υπέρυθρο. Αυτό γίνεται περισσότερο φανερό υπολογίζοντας τον λόγο των αποκρίσεων των δύο διατάξεων και φτιάχνοντας το αντίστοιχο φασματικό διάγραμμα (εικόνα 3.24).

4.1 Μορφολογία διατάξεων

Η μορφολογία των διατάξεων ZnO πάνω σε μικροδομημένο κι επίπεδο υπόστρωμα Si n-τύπου δεν διαφέρει σε τίποτα σε σχέση με την αντίστοιχη των διατάξεων ZnO/black-Si (p-τύπου) και ZnO/flat-Si (p-τύπου), αφού όλες οι συνθήκες τόσο κατά τη κατεργασία του πυριτίου με laser όσο και κατά την εναπόθεση του λεπτού υμενίου με τη μέθοδο ALD ήταν πανομοιότυπες. Παρόλο που δεν έγινε μελέτη της μορφολογίας με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS) αναμένεται ότι η μικροδομημένη διάταξη αποτελείται και πάλι από ένα ομοιόμορφο δίκτυο κωνικών ακίδων διαμέτρου και ύψους της τάξεως των μικρομέτρων, πάνω στις οποίες έχει γίνει σύμμορφη κάλυψη με λεπτό υμένιο ZnO.

Η μόνη διαφορά μεταξύ των διατάξεων p-τύπου υπήρξε στην ανάπτυξη των μεταλλικών επαφών αφού επελέγη ο άργυρος (Ag), αντί του αλουμινίου (Al) ως κάτω μεταλλική επαφή (στο Si) προκειμένου να εξασφαλιστεί ο ωμικός χαρακτήρας της επαφής με το Si. Στην πάνω πλευρά κατασκευάστηκε μεταλλική επαφή αλουμινίου (Al) στο ZnO, όπως και στο δείγμα p-τύπου, με σχήμα όπως απεικονίζεται στο επόμενο σχήμα:



Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση των μεταλλικών επαφών πάνω στην επίπεδη και μικροδομημένη διάταξη ZnO/n-Si.

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι ηλεκτρικών μετρήσεων για κάθε διάταξη, ο πρώτος προτού πραγματοποιηθεί θερμική ανόπτηση των δειγμάτων κι ο δεύτερος μετά την πραγματοποίηση της, καθώς από τον πρώτο κύκλο μετρήσεων δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ούτε για την επίπεδη ούτε για τη μικροδομημένη διάταξη ZnO/n-Si, όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια.

4.2. Ηλεκτρικές μετρήσεις

4.2.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις πριν την ανόπτηση

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις στις ετεροεπαφές ZnO πάνω σε n-τύπου επίπεδο (flat-Si) και μικροδομημένο υπόστρωμα Si (black-Si) πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη με εκείνη για τα δείγματα Zno/p-Si, η οποία απεικονίζεται σχηματικά στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 4.2: Σχηματική απεικόνιση της συνδεσμολογίας των δύο διατάξεων με τροφοδοτικό σταθερής τάσης και πικοαμπερόμετρο.

Σε αντίθεση με τις διατάξεις ZnO/p-Si δεν μπορεί να είναι γνωστό εκ των προτέρων το είδος της πόλωσης που αντιστοιχεί σε θετικές και αρνητικές τιμές δυναμικού ως προς το υπόστρωμα. Εφόσον πρόκειται για διατάξεις δύο ημιαγωγών n-τύπου, το είδος της πόλωσης εξαρτάται από την πυκνότητα των προσμίξεων (δοτών) του Si και την πυκνότητα των φορέων πλειοψηφίας στο ZnO. Γι' αυτό το λόγο είναι εξαιρετικά χρήσιμη η απεικόνιση των ηλεκτρικών μετρήσεων σε κοινό ημιλογαριθμικό διάγραμμα για συνθήκες σκότους και φωτισμού, ώστε να διαπιστωθεί το είδος της πόλωσης από την κατέυθυνση της φωτοβολταϊκής μετατόπισης.

Διάταξη ZnO/flat-Si



Εικόνα 4.3: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος υπό λευκό φως (αριστερά) και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά).

Από την χαρακτηριστική τάσης ρεύματος σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα υπό λευκό φώς παρατηρείται η ανάπτυξη φωτοβολταϊκού φαινομένου για θετικές τιμές τάσεως. Επειδή το φωτοβολταϊκό φαινόμενο εμφανίζεται πάντοτε στην ορθή πόλωση συνεπάγεται ότι η ανάστροφη πόλωση αντιστοιχεί σε αρνητικές δυναμικού. Όπως περιγράφηκε κατά τη συνδεσμολογία η αναγραφόμενη τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης έχει πάντοτε ως αναφορά τη μεταλλική βάση στην οποία ακουμπά το υπόστρωμα Si. Επομένως το λεπτό υμένιο του ZnO συμπεριφέρεται ως θετικότερο συγκριτικά με το n-τύπου υπόστρωμα Si δηλαδή το ZnO, αν και είναι εγγενώς n-τύπου, αντιστοιχεί στην p-τύπου περιοχή μιας κλασικής διόδου p-n. Από την χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος παρατηρείται ανορθωτική συμπεριφορά στην ορθή πόλωση ενώ δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για τη δημιουργία φωτορεύματος στην ανάστροφη πόλωση.



Εικόνα 4.4: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος υπό υπεριώδη ακτινοβολία (αριστερά) και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά).

Στην υπεριώδη ακτινοβολία μήκους κύματος 365 nm παρατηρείται και πάλι ανορθωτική συμπεριφορά χωρίς να μπορεί να διαπιστωθεί η δημιουργία φωτορεύματος στην ανάστροφη πόλωση. Αναμένεται ότι η υπεριώδης ακτινοβολία δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στην περιοχή απογύμνωσης του ZnO, τα οποία διαχωρίζονται από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο με τα ηλεκτρόνια να διαχέονται προς το Si και οι οπές προς το ZnO, δημιουργώντας έτσι αρνητικό φωτόρευμα αθροιζόμενο στο αρνητικό ρεύμα κόρου της ανάστροφης πόλωσης.

Διάταξη ZnO/black-Si



Εικόνα 4.5: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος (αριστερά) υπό λευκό φως και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά).

Από τα διαγράμματα για τη διάταξη σε μικροδομημένο υπόστρωμα πυριτίου δεν διαπιστώνεται η δημιουργία φωτορεύματος στην ανάστροφη πόλωση ούτε η παρουσία φωτοβολταικού φαινομένου, συνεπώς δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την λειτουργία της διάταξης ZnO/black-Si ως ανιχνευτή ορατής ακτινοβολίας.



Εικόνα 4.6: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος (αριστερά) υπό υπεριώδη ακτινοβολία και αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά).

Αντίστοιχα δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την λειτουργία της διάταξης με Led μήκους κύματος 365 nm, ως ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας. Γι' αυτό τον λόγο κρίθηκε τελικά αναγκαία η θερμική ανόπτηση του δείγματος προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των μεταλλικών επαφών και να γίνει εκ νέου μελέτη της ηλεκτρικής συμπεριφοράς τους.

4.2.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις μετά την ανόπτηση

Διάταξη ZnO/flat-Si

Μετά τη θερμική ανόπτηση της διάταξης ZnO/flat-Si πραγματοποιήθηκαν εκ νέου ηλεκτρικές μετρήσεις σε συνθήκες σκότους και υπό φωτισμό:



Εικόνα 4.7: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος υπό λευκό φως (αριστερά) και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά) μετά τη θερμική ανόπτηση.

Από το ημιλογαριθμικό διάγραμμα τάσης-ρεύματος παρατηρείται φωτοβολταικό φαινόμενο για θετικές τιμές δυναμικού, συνεπώς το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) εξακολουθεί να συμπεριφέρεται ως η θετικότερη περιοχή της ετεροεπαφής με το Si. Από την χαρακτηριστική καμπύλη παρατηρείται αυτή τη φορά ανορθωτική συμπεριφορά με μεγαλύτερες τιμές ρεύματος στην ανάστροφη και όχι στην ορθή σε αντίθεση με τις ηλεκτρικές μετρήσεις πριν την ανόπτηση που παρουσίαζαν την κλασική διοδική συμπεριφορά.

Η ορατή ακτινοβολία δημιουργεί κατά κύριο λόγο ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στο Si αλλά και στην περιοχή του ZnO λόγω επιφανειακών ατελειών οι οποίες ενδεχομένως μπορούν να λειτουργήσουν ως κέντρα δημιουργίας φορέων αγωγιμότητας μέσω οπτικής ενεργοποίησης. Στην ανάστροφη πόλωση οι φωτοπαραγόμενοι φορείς διαχωρίζονται υπό την επίδραση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικού φωτορεύματος.



Εικόνα 4.8: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος υπό υπεριώδη ακτινοβολία (αριστερά) και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά) μετά τη θερμική ανόπτηση.

Από το ημιλογαριθμικό διάγραμμα διαπιστώνεται η εμφάνιση φωτοβολταϊκού φαινομένου στην ορθή πόλωση ενώ από την χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος παρατηρείται η δημιουργία φωτορεύματος στην ανάστροφη. Η υπεριώδης ακτινοβολία δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στο ZnO τα οποία διαχωρίζονται υπό την επίδραση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια προς την περιοχή του Si και οι οπές προς την περιοχή του ZnO.



Εικόνα 4.9: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος για διάφορα μήκη κύματος (αριστερά) και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά) μετά τη θερμική ανόπτηση.

Στην εικόνα 4.9 απεικονίζεται η ηλεκτρική συμπεριφορά της διάταξης ZnO/flat-Si για τρία διαφορετικά μήκη κύματος χρησιμοποιώντας ως πηγή λάμπα-Xe κι έναν μονοχρωμάτορα. Για ακτινοβολία μήκους κύματος 380 nm (υπεριώδης), και 500 nm (πράσινο) παρατηρείται ανορθωτική συμπεριφορά στην ανάστροφη πόλωση (αρνητικές τιμές δυναμικού).

Στα 1000 nm ωστόσο παρατηρείται μια διαφορετική συμπεριφορά. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο εμφανίζεται για αρνητικές τιμές δυναμικού κι επομένως φαίνεται να δημιουργείται μια αλλαγή της πολικότητας της διάταξης με την ορθή πόλωση να αντιστοιχεί πλέον σε αρνητικές τιμές τάσεως και η ανάστροφη σε θετικές. Η ακτινοβολία των 1000 nm έχει ενέργεια πολύ μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα του ZnO και συνεπώς το διαπερνά δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στο Si. Τα δημιουργούμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών διαχωρίζονται στην ανάστροφη πόλωση (θετικές τιμές τάσεως) με αποτέλεσμα να δημιουργείται θετικό φωτόρευμα.

Η ηλεκτρική συμπεριφορά της διάταξης ωστόσο είναι συνεπής σε όλα τα είδη ακτινοβολίας αφού οι καταγεγραμμένες τιμές ρεύματος σε αρνητικές ως προς το υπόστρωμα τάσεις είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τις θετικές τιμές τάσεως. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται σε ατέλειες στη διεπιφάνεια των δύο ημιαγωγών που λειτουργούν άλλοτε ως κέντρα επανασύνδεσης (παγίδες ηλεκτρονίων) και άλλοτε ως κέντρα δημιουργίας ηλεκτρονίων υπό κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και φωτισμού.

Διάταξη ZnO/black-Si

Μετά τη θερμική ανόπτηση της διάταξης ZnO/black-Si πραγματοποιήθηκαν εκ νέου ηλεκτρικές μετρήσεις σε συνθήκες σκότους και υπό φωτισμό:



Εικόνα 4.10: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος της διάταξης ZnO/black-Si υπο λευκό φώς (αριστερά) και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά).

Από το ημιλογαριθμικό διάγραμμα παρατηρείται μια ελάχιστη φωτοβολταϊκη μετατόπιση προς αρνητικές τάσεις, γεγονός που σημαίνει ότι η ορθή πόλωση αντιστοιχεί στην εφαρμογή αρνητικής τάσης στο ZnO ως προς το n-τύπου μικροδομημένο Si, δηλαδή το μικροδομημένο Si φαίνεται να συμπεριφέρεται ως η θετικότερη της ετεροεπαφής. Επιπλέον παρατηρείται ανορθωτική συμπεριφορά στην ορθή πόλωση τόσο σε συνθήκες σκότους όσο και υπό φωτισμό, ενώ παρατηρείται σχεδόν μηδενικό φωτόρευμα στις θετικές τάσεις (ανάστροφη πόλωση).

Αμέσως μετά χρησιμοποιήθηκε λάμπα-Χε ως πηγή λευκού φωτός, η οποία εκπέμπει σε όλα τα μήκη κύματος από το υπεριώδες έως το κοντινό υπέρυθρο με κορυφή στα 450 nm.



Εικόνα 4.11: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος της διάταξης ZnO/black-Si υπό λευκό φώς (αριστερά) και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά).

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πολύ πιο έντονα τόσο το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στην ορθή πόλωση, όσο κι η δημιουργία (θετικού) φωτορεύματος στην ανάστροφη πόλωση σε σύγκριση με τον φακό που χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως πηγή λευκού φωτός. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός στη μεγαλύτερη οπτική ένταση της λάμπας-Χε κι αφετέρου στην μεγαλύτερη φασμπατική περιοχή που καλύπτει δημιουργώντας σημαντικά μεγαλύτερο αριθμό φορέων αγωγιμότητας τόσο στο Si (ορατή ακτινοβολία) όσο και στο ZnO (υπεριώδης ακτινοβολία).

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η λάμπα-Χε τοποθετώντας ανάμεσα στην πηγή και το δείγμα wafer Si, προκειμένου να φτάνουν σ' αυτό τα μήκη κύματος που είναι μικρότερης ενέργειας από το ενεργειακό χάσμα του Si, δηλαδή άνω των 1128 nm (υπέρυθρη ακτινοβολία)



Εικόνα 4.12: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος της διάταξης ZnO/black-Si υπό υπέρυθρη ακτινονολία (αριστερά) και το αντίστοιχο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (δεξιά).

Από τον συνδυασμό των δύο διαγραμμάτων παρατηρείται η ύπαρξη φωτοβολταϊκού φαινομένου στην ορθή πόλωση κι η δημιουργία φωτορεύματος στην ανάστροφη. Η ανίχνευση υπέρυθρης ακτινοβολίας θεωρητικά μη ανιχνεύσιμης από τους δύο ημιαγωγούς αποδίδεται, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, στην ενσωμάτωση ατόμων θείου στο πλέγμα του Si, τα οποία δρουν ως κέντρα δημιουργίας φορέων αγωγιμότητας με οπτική διέγερση (φωτογένεση).

4.3 Μετρήσεις χωρητικότητας

Από τις μετρήσεις χωρητικότητας της επίπεδης διάταξης ZnO/n-Si κατασκευάζεται το διάγραμμα χωρητικότητας ανά μονάδα επιφανείας-εφαρμοζόμενης ανάστροφης τάσης και το αντίστοιχο διάγραμμα Mott-Schottky. Σύμφωνα με την εξίσωση 1.14, το σημείο τομής της προέκτασης της γραμμικής περιοχής με τον άξονα των τάσεων, αντιστοιχεί στο σημείο $-V_{bi}$, στον άξονα της ορθής πόλωσης.



Εικόνα 4.13: Διάγραμμα χωριτικότητας-τάσης και το αντίστοιχο διάγραμμα Mott-Schottky της ετεροεπαφής ZnO/flat-Si.

Από το διάγραμμα Mott-Schottky προκύπτει ότι το εσωτερικό φράγμα δυναμικού που αναπτύσσεται στην περιοχή απογύμνωσης της ετεροεπαφής ZnO/n-Si είναι $V_{bi} = -0.56V$. Επομένως, η τιμή του εσωτερικού δυναμικού είναι σχεδόν ίση και αντίθετη με την τιμή που είχε υπολογιστεί για τις διατάξεις ZnO/p-Si.

4.4 Μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας

Οι μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη διάταξη που περιγράφηκε στο 2[°] κεφάλαιο, χρησιμοποιώντας λάμπα-Χε και μονοχρωμάτορα. Με τις κατάλληλες ρυθμίσεις γίνεται καταγραφή του ρεύματος σε όλα τα μήκη κύματος από 350 nm έως 1000 nm, με ή χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου. Για τον υπολογισμό του φωτόρευματος που δημιουργείται σ' όλα τα μήκη κύματος γίνεται αφαίρεση του ρεύματος σκότους από την καταγεγραμμένη τιμή ρεύματος, δηλαδή:

 $I_{ph} = |I - I_{dark}|$ (4.1)

Ο υπολογισμός της φασματικής απόκρισης, έγινε όπως περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 3.4, χρησιμοποιώντας μια φωτοδίοδο Si, γνωστής απόκρισης για τη βαθμονόμηση της φωτεινής ισχύος δίνεται από τη σχέση

Responsivity = $\frac{J_{ph}}{Optical intensity}$, (4.2):

- J_{ph}: η πυκνότητα του φωτορεύματος (A/mm²)
- Optical intensity: η ένταση της ακτινοβολίας σε W/mm²

Διάταξη ZnO/flat-Si

Από τις μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας χωρίς την εφαρμογή πεδίου (υπό μηδενική τάση) προκύπτουν ιδιαίτερα ενδιαφέροντα στοιχεία, τα οποία συνοψίζονται στο διάγραμμα του δημιουργούμενου φωτορεύματος στα διάφορα μήκη κύματος.



Εικόνα 4.14: Διάγραμμα φωτορεύματος ανά μήκος κύματος στα ΟV

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούνται δύο φασματικές περιοχές. Στην πρώτη (350 nm έως 638 nm) δημιουργείται αρνητικό και πολύ μικρό φωτόρευμα με μεγίστη (απόλυτη) τιμή 0.4 μΑ στα 500 nm, ενώ στη δεύτερη (638-1000 nm) δημιουργείται θετικό και διαρκώς αυξανόμενο φωτόρευμα με μέγιστη τιμή 18 μΑ στα 998 nm. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με την παρατήρηση που έγινε κατά της ηλεκτρικές μετρήσεις, αφού στο ημιλογαριθμικό διάγραμμα (εικόνα 4.9) παρατηρήθηκε αλλαγή της πολικότητας της επίπεδης διάταξης υπό φωτισμό μήκους κύματος 1000 nm.

Εύκολα κανείς μπορεί να υποθέσει ότι κυρίαρχο ρόλο στη φωτοαγωγιμότητα διαδραματίζει το Si, αφού το ZnO είναι διαφανές σε ακτινοβολία άνω των 500 nm Αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα της φασματικής απόκρισης, όπου παρατηρείται μια απότομη (σχεδόν εκθετική) αύξηση των τιμών της για μήκη κύματος άνω των 700 nm.



Εικόνα 4.15: Διάγραμμα φασματικής απόκρισης στα ΟV.

Σε αντίθεση με τις διατάξεις ZnO/p-Si, όπου δεν εμφανιζόταν φασματική απόκριση υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της συμπεριφοράς της διάταξης ZnO/flat-Si (n-τύπου) με την εφαρμογή θετικής ή αρνητικής τάσης.



Εικόνα 4.16: Διάγραμμα φωτορεύματος ανά μήκος κύματος στα +1V.

Στο διάγραμμα του φωτορεύματος υπό τάση +1V ως προς το υπόστρωμα Si παρατηρούνται πάλι δύο περιοχές, όπως και στις μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας υπό μηδενική τάση. Στην **περιοχή A** (350-496 nm) καταγράφονται πολύ μικρές (αρνητικές) τιμές φωτορεύματος, ενώ στην **περιοχή B** (500-1000 nm) παρατηρούνται διαρκώς αυξανόμενες (θετικές) τιμές φωτορεύματος με μέγιστη τιμή στα 990 nm. Η εφαρμογή τάσης +1V, αντιστοιχεί σε συνθήκες ορθής πόλωσης για μήκη κύματος εντός της περιοχής A και ανάστροφης πόλωσης για την περιοχή B, σε συνέπεια με το σχήμα 4.7.



Εικόνα 4.17: Διάγραμμα φασματικής απόκρισης με εφαρμογή τάσεως +1V.

Όπως ήταν αναμενόμενο η απόκριση της φωτοδιόδου ZnO/flat-Si στα +1V εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με την αντίστοιχη χωρίς εξωτερικό πεδίο και φαίνεται να κυριαρχεί η δημιουργία φορέων αγωγιμότητας από το Si. Η απόκριση της διάταξης στην περιοχή Β είναι σημαντικά ενισχυμένη σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές της απόκρισης υπό μηδενική τάση, αφού η λειτουργία των φωτοανιχνευτών ευνοείται σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί η συρρίκνωση της περιοχής Α και αντίστοιχα η διεύρυνση της περιοχής Β συγκριτικά με τις αντίστοιχες υπό μηδενική τάση. Αυτό ενδεχομένως οφειλεται στην εφαρμογή του εξωτερικού πεδίο με αποτέλεσμα τη διεύρυνση της περιοχής απογύμνωσης προς την περιοχή του Si.



Photoconductivity measurements of ZnO/flat-Si (n-type) at -1V

Εικόνα 4.18: Δημιουργούμενο φωτόρευμα ανά μήκος κύματος υπό τάση -1V.

Αντίθετα η εφαρμογή τάσεως -1V προκαλεί την εμφάνιση αρνητικών τιμών φωτορεύματος σ' όλο το φάσμα (εικόνα 4.18).



Εικόνα 4.19: Διάγραμμα φασματικής απόκρισης με εφαρμογή τάσεως -1V.

Στο διάγραμμα της φασματικής απόκρισης εμφανίζονται πλέον τρείς διακριτές περιοχές:

- Η περιοχή A (στα 390 nm) αποδίδεται στη δημιουργία φορέων στη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO,
- Η περιοχή Β (στα 520 nm) αποδίδεται στη δημιουργία φορέων τόσο στη ζώνη αγωγιμότητας του Si όσο και στη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO από ενδιάμεσες ενεργειακές στάθμες λόγω ατελειών.
- Η περιοχή C (στα 980 nm) αποδίδεται στην δημιουργία φορέων στη ζώνη αγωγιμότητας του Si.

Διάταξη ZnO/black-Si



Εικόνα 4.20: Δημιουργούμενο φωτόρευμα ανά μήκος κύματος υπό μηδενική τάση.

Η διάταξη ZnO/black-Si εμφανίζει θετικό φωτόρευμα σε όλο το φάσμα, με πολύ μικρές τιμές στην περιοχή Α (350 nm έως 800 nm) και μεγάλες τιμές φωτορεύματος στην περιοχή Β (800 nm-1000 nm).



Εικόνα 4.21: Διάγραμμα φασματικής απόκρισης υπό μηδενική τάση.

Αντίστοιχα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν κι από το διάγραμμα φασματικής απόκρισης υπό μηδενική τάση. Η ευαισθησία του ανιχνευτή είναι αρκετά μεγάλη για μήκη κύματος στο κοντινό υπέρυθρο (άνω των 800 nm) κι εξαιρετικά μικρή για μήκη κύματος στην ορατή (400-700 nm) και στην υπεριώδη ακτινοβολία (350 nm-400 nm). Συνεπώς, κυρίαρχο ρόλο έχει η απορρόφηση ακτινοβολίας κοντά στο ενεργειακό χάσμα του Si και δευτερευόντως η απορρόφηση ακτινοβολίας μεγάλης ενέργειας από το ZnO.



Εικόνα 4.23: Φασματική απόκριση διάταξης ZnO/black-Si με εφαρμογή τάσεως +1V.

Με την εφαρμογή θετικής πόλωσης +1V ως προς το υ πόστρωμα πυριτίου, δηλαδή ανάστροφης πόλωσης για τη διάταξη, παρατηρείται ενίσχυση της απόκρισης στην υπεριώδη ακτινοβολία (λ<400 nm), η οποία οφείλεται σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις στη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO, καθώς και για μήκη κύματος στο κοντινό υπέρυθρο (850 nm) λόγω ηλεκτρονιακών μεταβάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας του Si. Συνεπώς η εφαρμογή θετικής τάσεως, δηλαδή σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης σύμφωνα με τις ηλεκτρικές μετρήσεις, δημιουργείται φωτόρευμα στην περιοχή του ZnO.

Ακολούθησαν μετρήσεις αγωγιμότητας με την εφαρμογή αρνητικής τάσης, οι οποίες ήταν εξαιρετικά θορυβώδεις κι επομένως δεν κατέστη εφικτή η εξαγωγή συμπερασμάτων για την απόκριση της φωτοδιόδου και γι' αυτό δεν περιλαμβάνονται στην παρούσα εργασία

4.4 Σύγκριση της λειτουργίας των διατάξεων ZnO/flat-Si και ZnO/black-Si

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η σύγκριση της διοδικής λειτουργίας των δύο διατάξεων θα γίνει μόνο για τις ηλεκτρικές που πραγματοποιήθηκαν μετά την ανόπτηση και σημειώνονται οι ακόλουθες παρατηρήσεις:



Εικόνα 4.24: Ημιλογαριθμικό διάγραμμα επίπεδης και μικροδομημένης διάταξης.

Από το παραπάνω ημιλογαριθμικό διάγραμμα παρατηρείται διαφορετική πολικότητας των δύο διατάξεων, με τη διάταξη ZnO/flat-Si να εμφανίζει φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε θετικές τιμές τάσεως, ενώ η διάταξη ZnO/black-Si εμφανίζει φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε αρνητικές τάσεις.



Μετρήσεις Φωτοαγωγιμότητας

Εικόνα 4.25: Σύγκριση της φασματικής απόκρισης των δύο διατάξεων υπό μηδενική πόλωση.

 Από τα διαγράμματα φασματικής απόκρισης σε μηδενική τάση παρατηρείται σημαντικά ενισχυμένη απόκριση της επίπεδης διάταξης σε αντίθεση με ό.τι ενδεχομένως θα αναμενόταν λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας της ετεροεπαφής μέσω της μικροδόμησης του αρχικού υποστρώματος-Si με το laser.

 Και οι δύο διατάξεις εμφανίζουν υψηλότερη απόκριση σε μήκη κύματος άνω των 800 nm, η οποία αποδίδεται στη δημιουργία φωτοπαραγόμενων φορέων στην περιοχή του Si.



Εικόνα 4.26: Σύγκριση του δημιουργουμένου φωτορεύματος σε κάθε διάταξη υπό μηδενική πόλωση.

- 3) Από τα διαγράμματα φωτορεύματος-μήκους κύματος υπό μηδενική τάση παρατηρείται η δημιουργία αρνητικού φωτορεύματος σε μήκη κυματος (350-648 nm) και θετικού φωτορεύματος για μεγαλύτερα μήκη κύματος για τη διάταξη ZnO/flat-Si. Αντίθετα η διάταξη ZnO/black-Si εμφανίζει μονάχα θετικές τιμές φωτορεύματος σε όλο το φάσμα.
- Οι τιμές φωτορεύματος της επίπεδης διάταξης (στην περιοχή των θετικών τιμών) είναι έως και 20 φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της μικροδομημένης διάταξης.



Εικόνα 4.27: Σύγκριση της φασματικής απόκρισης των δύο διατάξεων με εφαρμογή θετικής τάσης.

- 5) Από διάγραμμα φασματικής απόκρισης σε θετική τάση (+1V) για την διάταξη ZnO/black-Si παρατηρείται η εμφάνιση δύο φασματικών περιοχών ανίχνευση, η πρώτη στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (<400 nm) και η άλλη κοντά στα 850 nm. Αντίθετα η διάταξη ZnO/flat-Si παρουσιάζει επιλεκτική ανίχνευση για μήκη κύματος στο κοντινό υπέρυθρο (άνω των 900 nm). Επομένως στη μικροδομημένη διάταξη φαίνεται να συμβάλει στην φωτοαγωγιμότητα και το ZnO, ενώ στην επίπεδη διάταξη μόνο το Si.
- 6) Η απόκριση της επίπεδης διάταξης είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της μικροδομημένης διάταξης ακόμα και στην περιοχή λειτουργίας τους στο κοντινό υπέρυθρο.

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα που αφορούν τη λειτουργία των ετεροδιατάξεων ZnO/Si σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές φωτοανίχνευσης.

Η ανάλυση των συμπερασμάτων θα γίνει σε δύο θεματικές ενότητες:

- A) Επίδραση της μορφολογίας: Σύγκριση της λειτουργίας των διατάξεων οξειδίου του ψευδαργύρου που αναπτύχθηκαν σε επίπεδο υπόστρωμα Si σε σχέση με τη λειτουργία των διατάξεων που αναπτύχθηκαν σε μικροδομημένο υπόστρωμα πυριτίου (black-Si).
- B) Επίδραση του είδους προσμίξεων: Επίδραση του είδους του υποστρώματος πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε, τόσο για τις μικροδομημένες όσο και τις επίπεδες ετερεοεπαφές, στη λειτουργία των φωτοδιόδων.

5.1 Επίδραση μορφολογίας

Η επίδραση της μορφολογίας διαδραματίζει σίγουρα καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία των διατάξεων.

Για τις διατάξεις σε p-τύπου υπόστρωμα η μικροδόμηση της επιφάνειας λειτούργησε ευεργετικά τόσο ως προς την διοδική συμπεριφορά όσο και ως προς την ικανότητα ανίχνευσης. Πιο συγκεκριμένα:

- Οι διατάξεις ZnO/black-Si και ZnO/flat-Si εμφανίζουν ανορθωτική συμπεριφορά στην ανάστροφη πόλωση.
- Σημαντική αύξηση του ρεύματος λειτουργίας της διάταξης ZnO/black-Si στην ανάστροφη πόλωση υπό συνθήκες σκότους, λόγω αύξησης της ειδικής επιφάνειας.
- Συγκριτική αύξηση του φωτορεύματος της μικροδομημένης διάταξης στην ανάστροφη πόλωση στο ορατό και στο υπεριώδες χάρη στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

- Ανίχνευση υπέρυθρης ακτινοβολίας μήκους κύματος 1500 nm, από τη διάταξη ZnO/black-Si, παρόλο που έχει ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα του Si. Σε αυτό καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει η ύπαρξη θείου κατά τη μικροδόμηση και όχι η ίδια η μορφολογία.
- Τρείς φασματικές περιοχές ανίχνευσης: Στο υπεριώδες κάτω από τα 380 nm (εξιτόνιο ZnO), στο ορατό (500nm)-πλεγματικές ατέλειες του ZnO και στο κοντινό υπέρυθρο (900nm)-περιοχή Si.
- Σε όλες τις φασματικές περιοχές σημαντικά βελτιωμένη απόκριση της μικροδομημένης διάταξης υπό μηδενική τάση.

Για τις διατάξεις σε n-τύπου υπόστρωμα η μικροδόμηση του πυριτίου σε γενικές γραμμές λειτούργησε δεν φαίνεται να λειτούργησε ευεργετικά ούτε ως προς την διοδική συμπεριφορά ούτε και ως προς την ικανότητα ανίχνευσης. Λειτούργησε όμως ευεργετικά στην ικανότητα ανίχνευσης UV ακτινοβολίας με την εφαρμογή θετικής τάσης (+1V) (Εικόνα 4.27). Και πάλι βέβαια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των διατάξεων αφού παρατηρούνται οι ακόλουθες διαφοροποιήσεις σε σχέση με την επίπεδη διάταξη:

- Η διάταξη ZnO/black-Si παρουσιάζει διαφορετική πολικότητα, με την εφαρμογή αρνητικού δυναμικού στο ZnO να αντιστοιχεί σε λειτουργία ορθής πόλωσης, ενώ στο ZnO/flat-Si σε λειτουργία ανάστροφης πόλωσης.
- Αλλαγή πολικότητας της διάταξης ZnO/flat-Si ανάλογα με το μήκος κύματος και τις συνθήκες πόλωσης. Σε μικρά μήκη κύματος παρουσιάζει ορθή πόλωση σε θετικές τιμές δυναμικού, σε μεγάλα μήκη κύματος (π.χ 1000 nm) ορθή πόλωση σε αρνητικές τιμές δυναμικού
- Επιλεκτική ανίχνευση ακτινοβολίας και από τις δύο διατάξεις σε μηδενική πόλωση, με μεγάλες τιμές απόκρισης στην περιοχή ανίχνευσης του πυριτίου (πάνω από 700 nm).
- Επιλεκτική ανίχνευση φωτονίων με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης για την επίπεδη διάταξη. Σε θετικές τιμές δυναμικού η διάταξη ZnO/flat-Si αποκρίνεται πολύ περισσότερο στην ανίχνευση φωτονίων μεγάλου μήκους

κύματος και συνεπώς αποδίδεται στην δημιουργία φορέων στην περιοχή του Si. Σε αρνητικές τιμές δυναμικού γίνεται ανίχνευση και στην περιοχή του ZnO.

5.2 Επίδραση του είδους προσμίξεων

Το είδος του υποστρώματος του Si, όπως είναι αναμενόμενο διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία των φωτοδιόδων, αφού προκαλεί αλλαγή των ενεργειακών διαγραμμάτων και συνεπώς του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και τους πάχους της περιοχής απογύμνωσης. Επιγραμματικά μπορούν να αναφερθούν οι εξής διαφορές:

- Αλλαγή διοδικής συμπεριφοράς. Στα δείγματα ZnO/p-Si καταγράφονται υψηλότερες τιμές ρεύματος για αρνητικές τιμές δυναμικού (συνθήκες ανάστροφης πόλωσης). Στα δείγματα ZnO/n-Si εμφανίζονται πάντοτε μεγαλύτερες τιμές ρεύματος για αρνητικές τιμές δυναμικού, δεν υπάρχει ωστόσο σταθερό είδος πόλωσης, αφού για τη διάταξη ZnO/black-Si η ορθή πόλωση αντιστοιχεί σε αρνητικές τιμές δυναμικού, ενώ για τη διάταξη ZnO/flat-Si η πολικότητα αλλάζει αναλόγως του μήκους κύματος ακτινοβολίας.
- Αλλαγή στην φασματική απόκριση, με σημαντική ενίσχυση της ανίχνευσης φωτονίων από το Si και λιγότερο από το ZnO για τις διατάξεις n-τύπου.
- Απόκριση φωτοανιχνευτών ZnO/n-Si και με την εφαρμογή εξωτερικής πόλωσης
 σε αντίθεση με τις διατάξεις ZnO/p-Si, για την οποία φασματική απόκριση
 φάνηκε μόνο σε μηδενική τάση.

- [1] S. Mridha, D. Basak. (2007). Journal of Applied Physics: 101, 083102
- [2] Femtosecond-laser Microstructuring of Silicon for Novel Optoelectronic Devices, James Edward Carey III, Eric Mazur, Harvard University, Cambridge, Massachussets, 2004

[3] A.B. Djurisi, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, Department of Physics, University of Hong Kong, *ZnO nanostructures for optoelectronics: Materialproperties and device applications,* Progress in Quantum Electronics 34 (2010) 191–259

[4] C. Klingshirn, *ZnO: From basics towards applications,* phys. stat. sol. (b) 244, No. 9, 3027–3073 (2007)

[5] 3. E. G. Barbagiovanni, V. Strano, G. Franzò, and S. Mirabella, *Applied Physics Letters*: 109, 143104 (2016)

[6] Yong Xie, Manfred Madel, Yujie Li, Wanqi Jie, Benjamin Neuschl, Martin Feneberg and Klaus Thonke, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS: 112*, 123111 (2012)

[7] Han-Don Um, Syed Abdul Moiz, Kwang-Tae Park, Jin-Young Jung, Sang-Won Jee, Cheol Hyoun Ahn, Dong Chan Kim, Hyung Koun Cho, Dong-Wook Kim and Jung-Ho Lee, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **98**, 033102 2011

[8] Z. Ghousheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegman, Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination, Phys. Rev. B, vol. 26, p. 5366, 1982.

[9]. H. M. van Driel, J. E. Sipe, and J. F. Young, Laser-induced periodic surface structures on solids: a universal phenomenon, Phys. Rev. Lett., vol. 49, p. 1955, 1982.

[10]. S. R. Foltyn, Surface modification of materials by cumulative laser irradiation, in pulsed laser deposition of thin films (D. B. Chrisey and G. K. Hubler, eds.), New York: WileyInterscience, 1994.

[11]. F. Sanchez, J. L. Morenza, R. Aguiar, J. C. Delgado, and M. Varela, Whiskerlike

structure growth on silicon exposed to ArF excimer laser irradiation, Appl. Phys. Lett. vol. 69, p. 620, 1996.

[12] W. Kautek and J. Kruger, Femtosecond-pulse laser microstructuring of semiconducting materials, in Material Science Forum (D. B. Chrisey and G. K. Hubler, eds.), vol. 173-174, p. 17, Switzerland: Trans Tech Publications Inc., 1995.

[13] J. Pedraza, J. D. Fowlkes, and D. H. Lowndes, Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond laser irradiation, Appl. Phys. Lett., vol. 74, p. 2322, 1999.

[19] D. G. Georgiadou, M. Ulmeanu, M. Kompitsas, P. Argitis and M. Kandyla, Mater. Res. Express 1, 045902 (2014).

[20] Donald A. Neamen, Semiconductor physics & devices: Basic Principles, 4th Edition, McGraw-Hill, New York, 2012

[21] Ζαφείρης Γ. Λοϊζος, Διαλέξεις Χημείας Ημιαγωγών, Ε.Μ.Π, Αθήνα (2014)

[22] Γ.Π. Τριμπέρης, Φυσική Ημιαγωγών, εκδόσεις Liberal Books, Αθήνα (2013)

[23] Γ. Μήτσου, Στοιχεία Θεωρίας ημιαγωγών, Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής και Laser, Τ.Ε.Ι Αθηνών

[24] Κ.Θ. Δέρβος, Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και φωτοβολταίκές διατάξεις, Ε.Μ.Π, Αθήνα (2010)

[25] Donald Neamen, Εισαγωγή στις διατάξεις Ημιαγωγών, Fountas Books, 2015

[26] Farhan Rana, comprehensive graduate level course on semiconductor optoelectronics., Cornell University.

[27] Διαλέξεις μαθήματος "Αρχές Ηλεκτρονικών Στοιχείων", Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Κύπρου.

[28] Wei Chin Wang, Optical Detectors, Department of Power Mechanical Enginnering, National Tsing Hua University

[29] S. Gardelis, , A. G. Nassiopoulou, P. Manousiadis, N. Vouroutzis, and N. Frangis, *Appl. Phys. Lett.* 103, 241114 (2013).

[30] J. Nelson, The Physics of Solar Cells, Imperial College Press, London (2004)

[31] D.G. Kotsifaki, M. Kandyla, P.G. Lagoudakis, Scientific Reports 6, 26275 (2016)

[32] D. Georgiadou, M. Ulmeanu, M. Kompitsas, P. Argitis, M. Kandyla, *Materials Research Express* 1, 045902 (2014)

[33] Μάρθα Α. Μποτζακάκη, Ανάπτυξη & Χαρακτηρισμός Οξειδίων Υψηλής Διηλεκτρικής Σταθεράς σε Διατάξεις MOS p-Ge, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών (2015)

[34] https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_layer_deposition#/media/File:ALD_schematics.jpg

[35] Εργαστηριακές σημειώσεις, Τεχνικές για την εναπόθεση λεπτών υμενίων, Διατμηματικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε Ε.Μ.Π

[36] Τεχνικές εναπόθεσης υμενίων, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

[37] Raúl J. Martín-Palma, Akhlesh Lakhtakia, in Engineered Biomimicry, 2013

[38] G. Voort, ASM Handbook-Volume 9: Metallography and Microstructure, ASM International, 1998.

[39] Iowa State University, «Electron Microscopes-Radiation Safety Requirements»

[40] https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7610FPlus.html

[41] http://www.electronmicroscopylab.upatras.gr/index.php/el/

[42] https://en.wikipedia.org/wiki/Secondary_ion_mass_spectrometry

[43] https://www.cameca.com/products/sims/technique

[44] http://pprco.tripod.com/SIMS/Theory.htm

[45]https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/S upplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Surface_Science/7%3A_Surface_Imagi ng_and_Depth_Profiling/7.4%3A_SIMS_-_Imaging_and_Depth_Profiling [46] J. Pedraza, J. D. Fowlkes, S. Jesse, C. Mao, and D. H. Lowndes, Surface microstructuring of silicon by excimer-laser irradiation in reactive atmospheres, Appl. Surf. Sci., vol. 168, p. 251, 2000.

[47] J. D. Fowlkes, A. J. Pedraza, and D. H. Lowndes, Microstructural evolution of laser exposed silicon targets in SF6 atmospheres, Appl. Phys. Lett., vol. 77, p. 1629, 2000.

[48] V. V. Voronov, S. I. Dolgaev, S. V. Lavrishchev, A. A. Lyalin, A. V. Simakin, and G. A. Shafeev, Formation of conic microstructures upon pulsed laser evaporation of solids, Quantum Electron., vol. 30, p. 710, 2000.32

[49] S. I. Dolgaev, S. V. Lavrishev, A. A. Lyalin, A. V. Simakin, V. V. Voronov, and G. A. Shafeev,Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids, Appl. Phys. A, vol. 73, p. 177, 2001.

[50] Jian Lv, Ting Zhang, Peng Zhang, Yingchun Zhao and Shibin Li, Review Application of Nanostructured Black Silicon, Lv et al. Nanoscale Research Letters (2018).

[51] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 3, 2007

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Όνομα: Χατζηγιαννάκης Γεώργιος

Τηλέφωνα επικοινωνίας: 6939945897/2155409797

Email: hatzigiannakis_ge@hotmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

- 2017–Σήμερα: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα (Ελλάδα)
- 2017–2018: Πιστοποιητικό Ετήσιας Επιμόρφωσης στην Ειδική Αγωγή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα (Ελλάδα)
- 2011–2016: Πτυχίο Φυσικής-Τμήμα Φυσικής, Εθνικό και Καποδιστριακό
 Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα (Ελλάδα)

Ξένες γλώσσες

- Αγγλικά-Certificate of Proficiency in English, University of Michigan
- Γαλλικά-Κρατικό Πιστοποιητικό Γλωσσομάθειας, επίπεδο B2

Ψηφιακες δεξιότητες

- Γνώση χειρισμού προγραμμάτων: Word, Excel, PowerPoint, Internet, Origin
- Γνώση της γλώσσας προγραμματισμού.
- •

Συνέδρια

• G. Chatzigiannakis, K. Nikolaidou, S. Gardelis, and M. Kandyla, *Lasermicrostructured ZnO/Si heterojunction photodetectors with enhanced performance*, European Materials Research Society (E-MRS) 2019 Spring Meeting, Nice, France (May 2019).

- S. Gardelis, M. Kandyla, K. Nikolaidou, G. Chatzigiannakis, V. Lykodimos, Enhancement of responsivity of a ZnO/Si heterojunction formed on lasermicrostructured Si substrates, 7th International Conference "Micro&Nano 2018", Thessaloniki (November 2018)
- Γ. Χατζηγιαννάκης, Σ. Γαρδέλης, Β. Λυκοδήμος, Μ. Κάνδυλα, Μελέτη της απόκρισης φωτοδιόδου οξειδίου του ψευδαργύρου σε μικροδομημένο και επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου (ZnO/Si), 12° Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα (Μάιος 2019)