



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΑΓΕΙΡΑΣ

**«Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός
νανοραβδίων οξειδίου του
Ψευδαργύρου (ZnO)»**

Ερευνητικός Επιβλέπων: Χρήστος Τσάμης	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Δημήτριος Τσουκαλάς
Ίδρυμα : ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»	Ίδρυμα : Τμήμα Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

[Δρ. Χρήστος Τσάμης, Διευθυντής Ερευνών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»]

[Δρ. Δημήτριος Τσουκαλάς, Καθηγητής, Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ]

[Δρ. Λεωνίδα Τσέτσερης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ]

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2019

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN), του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος». Με την περάτωση της θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντά μου, Δρ. Χρήστο Τσάμη, Διευθυντή Ερευνών στο ΕΚΕΦΕ «Δ», για τη καθοδήγηση και τη συνεχή υποστήριξη που προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια τόσο της εκπόνησης όσο και της συγγραφής. Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαίτερα την Δρ. Αριάδνη Κερασίδου για τη συμβολή της στη παρούσα εργασία και στην επίβλεψη και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής.

Ακόμη ευχαριστώ τους συνεργάτες και φίλους του Ινστιτούτου για το άριστο κλίμα και τη βοήθεια τους. Ιδιαίτερα τον υπ. Δρ. Αχιλλέα Μπαρδάκα, τον υπ. Δρ. Απόστολο Σέγκο και τους μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές: Αντιγόνη Σιάρρακα, Βασιλική Πρίφτη, Κατερίνα Γιαννούλη, Νίκο Μπίρμπα και Χαραλαμπία Καλογήρου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την αμέριστη ψυχολογική βοήθειά τους.

Γιάννης Μάγειρας

© (2019) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος - Ευχαριστίες.....	2
Πίνακας περιεχομένων.....	4
Περίληψη.....	6
Abstract.....	8
Κεφάλαιο 1.....	13
Κίνητρα και Υπόβαθρο.....	13
1.1 Η αναζήτηση νέων υλικών.....	13
1.2 Νανοδομές υλικών.....	17
1.3 Νανοραβδία Οξειδίου του Ψευδαργύρου.....	23
1.4 Εφαρμογές ZnO NRs.....	25
1.4.1 Νανογεννήτριες/Πιεζογεννήτριες (Nanogenerators).....	26
1.4.2 Αισθητήρες Αερίων (Gas Sensors).....	27
1.4.3 Ανιχνευτές υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Detectors).....	27
1.4.4 Λέιζερ υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Laser).....	28
Κεφάλαιο 2.....	29
Η δομή και η ανάπτυξη των Νανοραβδίων ZnO.....	29
2.1 Κρυσταλλικές δομές του ZnO.....	29
2.2 Σημαντικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.....	33
2.3 Φυσικές Ιδιότητες νανοραβδίων ZnO.....	38
2.3.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	38
2.3.2 Οπτικές ιδιότητες.....	39
2.5 Μέθοδοι ανάπτυξης νανοραβδίων οξειδίου του ψευδαργύρου.....	42
2.5.1 Τεχνικές Υψηλής Θερμοκρασίας και αέριας φάσης.....	43
2.5.2 Τεχνικές Χαμηλής Θερμοκρασίας ή φάσης διαλύματος.....	45
2.6 Υδροθερμική ανάπτυξη Νανοραβδίων ZnO.....	47
Κεφάλαιο 3.....	49
Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO με υδροθερμικές τεχνικές.....	49
3.1 Προεργασία της ανάπτυξης.....	49
3.1.1 Προετοιμασία/Καθαρισμός των υποστρωμάτων.....	49
3.1.2 Δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης (Seeding Layer Deposition).....	51
3.1.3 Παρασκευή του διαλύματος ανάπτυξης και βύθιση των δειγμάτων.....	55
3.2 Επεξεργασία εικόνων με το ελεύθερο λογισμικό ImageJ.....	57
3.3 Πειράματα Ανάπτυξης Νανοραβδίων ZnO.....	58
3.3.1 Εξάρτηση από το χρόνο της ανάπτυξης.....	58
3.3.2 Εξάρτηση από το είδος του υποστρώματος και από την ποιότητα του E-gel.....	64

3.2.3 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία και από την ανάδευση (stirring).....	70
3.2.4 Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO χωρίς στρώμα πυρήνωσης (seedless growth) με εξάρτηση από τη συγκέντρωση του διαλύματος	75
Κεφάλαιο 4.....	81
Νόθευση ZnO νανοραβδίων με Li και παρασκευή πυκνωτών τύπου MIS βασισμένων σε αυτά	81
4.1 Ενδογενείς ατέλειες και νόθευση	81
4.2 Πειράματα ανάπτυξης νοθευμένων νανοραβδίων ZnO / Li.....	84
Κεφάλαιο 5.....	93
Κατασκευή και χαρακτηρισμός πυκνωτών με νανοραβδία ZnO	93
5.1 Κατασκευή πυκνωτών τύπου MIS βασισμένων σε νανοραβδία ZnO.....	93
5.2 Αρχή Μέτρησης Χαρακτηριστικών Διαγραμμάτων πυκνωτών	95
5.3 Εισαγωγή στην επαφή μετάλλου - ημιαγωγού μονωτή - <i>MIS</i>	98
5.4 Προσομοίωση με COMSOL της δομής MIS με στρώμα ZnO και PMMA ως διηλεκτρικό	104
5.4 Χαρακτηριστικές C-V και I-V του πυκνωτή Reference.....	106
5.3 Χαρακτηριστικές C-V και I-V πυκνωτών με ενδογενή νανοραβδία ZnO	109
5.4 Χαρακτηριστικές C-V και I-V πυκνωτών με εξωγενή νανοραβδία ZnO νοθευμένα με Λίθιο	114
5.5 Επίδραση της ανόπτησης των νανοραβδίων ZnO στη λειτουργία του πυκνωτή Cap120_Li0.5	118
Κεφάλαιο 6.....	121
Συμπεράσματα και Προοπτικές.....	121
Βιβλιογραφία.....	127

Περίληψη

Το οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) αποτελεί ένα ισχυρό υποψήφιο για μελλοντικές οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Το ευρύ και άμεσο ενεργειακό του χάσμα καθώς και η ενδογενής (n-type) νόθευσή του είναι κάποια από τα χαρακτηριστικά που έχουν κεντρίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον. Τα νανοραβδία ZnO αποτελούν μια μορφή του οξειδίου του ψευδαργύρου ανάμεσα σε ένα τεράστιο πλήθος από νανοδομές που αυτό επιδεικνύει. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές μελέτες για τον τρόπο ανάπτυξης των νανοραβδίων ZnO υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας, με αρκετά μεγάλες διαφορές μεταξύ τους ως προς το κόστος, τη θερμοκρασία και τα πρόδρομα υλικά για τη ανάπτυξή τους.

Ο βασικός πυλώνας της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO με την υδροθερμική μέθοδο, μια φθηνή χαμηλής θερμοκρασίας μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον. Ο έλεγχος των συνθηκών ανάπτυξης με σκοπό την επαναληψιμότητα της διαδικασίας για ευθυγραμμισμένα υψηλής ποιότητας νανοραβδία οξειδίου του ψευδαργύρου παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 3 με μια σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Ο έλεγχος αυτός αφορούσε το χρόνο ανάπτυξης των νανοραβδίων, το είδος του υποστρώματος, την ανάδευση ή όχι του διαλύματος κατά τη ανάπτυξη των NRs και τέλος τη ποιότητα καθώς και την έλλειψη εξ' ολοκλήρου του στρώματος πυρήνωσης.

Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα των νανοραβδίων ZnO είναι η δυσκολία μετατροπής τους σε p-type ημιαγωγό από την ενδογενή n-type κατάσταση στην οποία βρίσκονται. Υπάρχουν πολλοί τρόποι που μπορεί να επιχειρηθεί μια τέτοια μετατροπή παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί μια αστάθεια αυτής της p - type νόθευσης. Συγκεκριμένα, παρατηρείται η μεταστροφή των νανοραβδίων ZnO στην πρότερη n-type κατάστασή τους έπειτα από ένα χρονικό διάστημα κάποιων μηνών, στην πιο αισιόδοξη περίπτωση. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα νόθευσης ZnO NRs με τη χρήση Λιθίου. Συγκεκριμένα μέσω της υδροθερμικής μεθόδου και με τη προσθήκη Νιτρικού Λιθίου στο διάλυμα της ανάπτυξης επιχειρήθηκε η νόθευση αυτών κατά τη διαδικασία ανάπτυξης τους.

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των νανοραβδίων ZnO κατασκευάστηκαν πυκνωτές τύπου MIS βασισμένων σε αυτά. Συγκεκριμένα έπειτα από την ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO πάνω σε υποστρώματα Πυριτίου (n-type) επιστρώθηκε ένα στρώμα, περίπου ενός μικρομέτρου, του

μονωτή PMMA (Poly-methyl methacrylate). Τέλος, ως μεταλλικές επαφές χρησιμοποιήθηκε το αλουμίνιο (Al).

Μεγάλο κομμάτι της εν λόγω εργασίας αποτέλεσε ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των πυκνωτών που κατασκευάστηκαν, δηλαδή η εξαγωγή των χαρακτηριστικών καμπυλών $I-V$ και $C-V$ μέσω ενός micromanipulator - probe. Αυτή η ανάλυση γίνεται στο κεφάλαιο 5 της εργασίας. Από αυτές τις χαρακτηριστικές έγινε προσπάθεια εξαγωγής πληροφορίας σχετικά με τη νόθευση των νανοραβδίων με Li αφού έγινε σύγκριση με όμοιους κατασκευασμένους πυκνωτές βασισμένους σε ZnO NRs χωρίς την νόθευση Λιθίου.

Τέλος, στο κεφάλαιο 6 της εργασίας περιγράφονται συνοπτικά τα συμπεράσματα και οι προοπτικές για μελλοντική εξέλιξη της εν λόγω δουλειάς.

Λέξεις Κλειδιά: Οξείδιο του ψευδαργύρου, νανοραβδία, νανονήματα, Υδροθερμική ανάπτυξη, Πυκνωτές MIS, Χαρακτηριστικές καμπύλες C-V και I-V

Abstract

Zinc oxide is a strong candidate for future optoelectronic applications. The wide and direct energy band gap of ZnO (3.37 eV) and the native n-type conductivity are some of the characteristics that have attracted researchers' interest. While ZnO generally demonstrates a large variety of nanostructures, in the current work we focused on the study of ZnO nanorods. In the past few years a lot of methods have been reported about the growth of ZnO nanorods. These methods appear to have lots of differences, namely the cost, the growth temperature and the precursor elements used for the growth.

The main object of this thesis is the growth of ZnO NRs through the hydrothermal method. This method is a cheap, low temperature method which is also environmentally friendly. In chapter 3 we discuss the control mechanisms of growth conditions in order to achieve high quality ZnO NRs vertically grown on the substrate. The parameters that were investigated were the growth time and temperature, the type of substrate, the stirring of the solution during the growth and the quality of the seeding layer. The seedless growth of ZnO NRs was also studied.

One of the main disadvantages of ZnO NRs is the difficulty in converting the native n-type ZnO into a p-type. Many attempts have been made into the p-type doping of ZnO and all of them have shown a lack of stability. Specifically, the conductivity of ZnO NRs is reversed back to n-type after a short period of time, mainly within a few months. At the present thesis we discuss the results of the experiments that have been performed concerning the doping of ZnO NRs with Lithium. The doping was attempted through the hydrothermal method and the addition of Lithium Nitrate in the solution during the growth time.

In order to characterize the electrical properties, MIS capacitors have been constructed using ZnO NRs on a Silicon substrate and PMMA (thickness $\sim 1\mu\text{m}$) as the insulator. Aluminum has been used as metal contacts.

The C-V, I-V characteristics were extracted utilizing a micromanipulator - prober. From the analysis of the plots a comparison was attempted between the capacitors with native ZnO NRs and the ones doped with Li.

Finally, in chapter 6 of the thesis we briefly discuss our results and possible prospects for future investigations of the work done.

Keywords: ZnO, Nanorods, Nanowires, Hydrothermal growth, MIS capacitors, PMMA, Li doping, C-V and I-V characteristics,

Συντομογραφίες - Abbreviations

- ZnO - Zinc Oxide - Οξείδιο του Ψευδαργύρου
- CBD - Chemical Bath Deposition - Χημική Εναπόθεση Λουτρού
- VLS - Vapour Liquid Solid - Μέθοδος Αερίου Υγρού Στερεού
- ECD - ElectroChemical Deposition - Ηλεκτροχημική Εναπόθεση
- NRs - Nanorods - Νανοραβδία
- O_{Zn} - Oxygen anti-site - Ανταλλαγή πλεγματικής θέσης μεταξύ O και Zn
- O_i - Oxygen interstitials - Ενδοπλεγματικές θέσεις οξυγόνου
- V_O - Oxygen Vacancies - Κενά Οξυγόνου
- Zn_o - Zinc anti-site - Ανταλλαγή πλεγματικής θέσης μεταξύ O και Zn
- Zn_i - Zinc interstitials - Ενδοπλεγματικές θέσεις ψευδαργύρου
- V_{Zn} - Zinc Vacancies - Κενά Ψευδαργύρου
- pH - power of Hydrogen - δύναμη Υδρογόνου
- SEM - Scanning Electron Microscopy - Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης
- TEM - Transmission Electron Microscopy - Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης
- STM - Scanning Tunneling Microscopy - Μικροσκόπιο Σύραγγας Σάρωσης
- AFM - Atomic Force Microscopy - Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης
- XRD - X-Ray Diffraction - Σκέδαση Ακτίνων - X
- FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- HMTA - Hexamethylenetetramine
- I - V - Current and Voltage Characteristic - Χαρακτηριστική Ρεύματος και Τάσης
- C - V - Capacitor Voltage Characteristic - Χαρακτηριστική Χωρητικότητας και Τάσης
- HCP - Hexagonal Close Packed - Εξαγωνική Δομή Πυκνής Διάταξης
- FCC - Face Centered Cubic - Κυβικό Ενδροκεντρωμένο

Κεφάλαιο 1

Κίνητρα και Υπόβαθρο

1.1 Η αναζήτηση νέων υλικών

Η ανακάλυψη του τρανζίστορ από τους Bardeen και Brattain το 1947 και η περαιτέρω τροποποίηση του από τον William Shockley η οποία ήταν βασισμένη στο Ge αποτελεί ίσως μια από τις μεγαλύτερες τεχνολογικές προόδους του ανθρώπινου πολιτισμού. Παρόλο όμως, που το πρώτο τρανζίστορ κατασκευάστηκε από Ge η χαμηλή θερμοκρασία τήξης του επέβαλαν σημαντικούς περιορισμούς στην εφαρμογή του για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Ως αποτέλεσμα, το πυρίτιο (*Si*) έγινε το κυρίαρχο υλικό στην παγκόσμια βιομηχανία ημιαγωγών με χρήσεις σε πεδία όπως οι τηλεπικοινωνίες, η αποθήκευση πληροφορίας, οι επεξεργαστές και τα ολοκληρωμένα κυκλώματα.

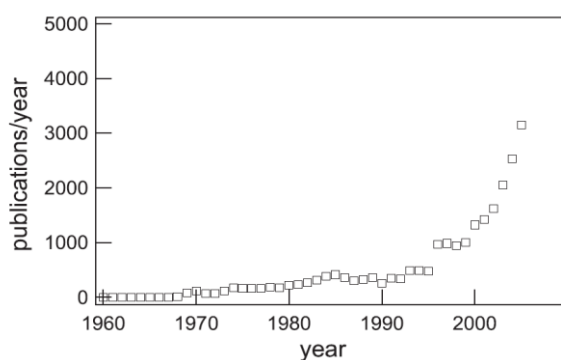
Ένα χαρακτηριστικό της ανθρώπινης προϊστορίας είναι να τη διαχωρίζουμε ανάλογα με το κυρίαρχο υλικό της εκάστοτε εποχής, καταλήγοντας έτσι σε ένα σύστημα ταξινόμησης τριών κυρίως εποχών. Την εποχή του Λίθου, του Χαλκού και του Σιδήρου. Το πυρίτιο έχει εντυφήσει σε τέτοιο βαθμό στην ανθρώπινη σύγχρονη κοινωνία που ένα εύλογο ερώτημα θα ήταν εάν τελικά η δική μας εποχή πρόκειται ονομαστεί εποχή του Πυριτίου.

Το πυρίτιο είναι ένας ημιαγωγός στενού σχετικά και έμμεσου ενεργειακού χάσματος (1.12 eV). Υλικά τα οποία έχουν έμμεσο ενεργειακό χάσμα κατά την αποδιέγερση των ηλεκτρονίων τους ένα μέρος της ενέργειας αυτών μετατρέπεται σε *φωνόνια* - ταλαντώσεις δηλαδή του ίδιου του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι, οπτοηλεκτρονικές συσκευές βασισμένες στο Si δεν είναι προτιμητέες λόγω της πολύ χαμηλής απόδοσης, συγκριτικά με υλικά άμεσου ενεργειακού χάσματος. Επιπρόσθετα, το στενό ενεργειακό του χάσμα εμποδίζει τη χρήση σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Αυτοί οι περιορισμοί οδήγησαν στην δημιουργία μιας δεύτερης γενιάς ημιαγωγών, *δυναδικών ενώσεων* (*binary compounds*), με την ονομασία *ημιαγωγοί τύπου III - V*. Η ονομασία προέρχεται από τη θέση του κάθε στοιχείου

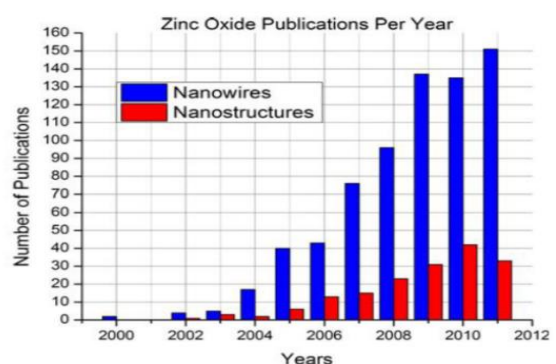
στον περιοδικό πίνακα. Αυτά τα υλικά είναι καταλληλότερα από το Si για υψηλής ταχύτητας συσκευές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές όπως δίοδοι εκπομπής φωτός (*LEDs*), δίοδοι *laser* και αισθητήρες υπεριώδους ακτινοβολίας (*UV detectors*). Ανάμεσα σε αυτά τα ημιαγωγιμα υλικά το GaAs - Αρσενικό Γάλλιο - ξεχώρισε λόγω του άμεσου ενεργειακού χάσματος, των υψηλών ηλεκτρονιακών κινητικότητων καθώς και των καλών οπτικών ιδιοτήτων του. Αυτές και άλλες ιδιότητες έκαναν το GaAs (καθώς και κράματα αυτού όπως το InGaAs και AlGaAs) πολύ καλό υποψήφιο για υψηλής ταχύτητας ολοκληρωμένα κυκλώματα και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Παραδείγματος χάριν, *LEDs* βασισμένα σε ημιαγωγούς τύπου *III - V* παρουσιάζουν μια πολύ υψηλή κβαντική απόδοση (35% για το InGaN) συγκριτικά με την 2% απόδοση των Si - *LEDs*.¹

Παρόλα αυτά, οι φυσικές ιδιότητες που απαιτούνται για εφαρμογές ακόμα υψηλότερης ισχύος με ανάγκες λειτουργίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς και κατασκευή αποδοτικότερων *δίοδων εκπομπής φωτός (LEDs)* στην περιοχή του UV και μπλε μέρος του φάσματος είναι υπεράνω των ορίων του Si καθώς και των παραδοσιακών *III - V* ημιαγωγών. Αυτοί οι περιορισμοί έδωσαν το έναυσμα για τη δημιουργία μιας τρίτης γενιάς ημιαγωγών, τους *ημιαγωγούς τύπου II - VI* με ευρύ και άμεσο ενεργειακό χάσμα².

Ανάμεσα σε αυτούς τους 3^{ης} γενιάς ημιαγωγούς, οι *νανοδομές οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)* έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των ποικίλων πλεονεκτημάτων έναντι των «ανταγωνιστών» του. Παρακάτω φαίνεται ένα γράφημα που δείχνει την αύξηση των δημοσιεύσεων σχετικά με το οξείδιο του ψευδαργύρου σύμφωνα με τη βάση δεδομένων SCOPUS.



(α)



(β)

Σχήμα 1.1: (α) Αύξηση των δημοσιεύσεων σχετικά με το οξείδιο του ψευδαργύρου ως υλικό σύμφωνα με τη βάση δεδομένων SCOPUS (β) Αριθμός δημοσιεύσεων σχετικά με νανοδομές ZnO (κόκκινη μπάρα) και συγκεκριμένα νανοραβδίων ZnO (μπλε μπάρα) στη πάροδο του χρόνου

Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει ένα ευρύ και άμεσο ενεργειακό χάσμα (3.37 eV), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου του είναι περιέργως μεγάλη - 60 meV . Συγκριτικά, αξίζει να αναφερθεί ότι ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου του GaN (Gallium Nitride) - ενός από τους κυριότερους «ανταγωνιστές» του ZnO - είναι 28 meV . Το ZnO έχει επίσης υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, καλή θερμική αγωγιμότητα και το ευρύ ενεργειακό του χάσμα εξασφαλίζει την διαφάνεια του (χρήσιμο για οπτικές εφαρμογές), τη χρήση του για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας καθώς και τη μεγάλη τάση κατάρρευσης πεδίου (high breakdown field). Έχει έντονο **πιεζοηλεκτρικό χαρακτήρα** κάτι που το καθιστά ιδανικό υποψήφιο για εφαρμογές συλλογής μηχανικής ενέργειας από το περιβάλλον (**energy harvesters**). Είναι επίσης **μη τοξικό** και **φιλικό ως προς το περιβάλλον** και επομένως ιδανικό για βιολογικές εφαρμογές.

Το υλικό αυτό βέβαια δεν αποτελεί ένα καινούργιο υλικό αλλά έχει μελετηθεί εκτεταμένα από τις αρχές ήδη του 20^{ου} αιώνα. Η κοινή του ονομασία είναι το λευκό του ψευδαργύρου και ο λόγος είναι γιατί υφίσταται σε λευκή σκόνη η οποία είναι και αδιάλυτη στο νερό αλλά διαλυτή σε οξέα ή βάσεις. Αξίζει να σημειωθεί πως το λευκό του ψευδαργύρου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μετατρέπεται σε κίτρινο υποδεικνύοντας τις θερμοχρωμικές του ιδιότητες. Η παρουσία του υλικού στη φύση υπάρχει μέσω του ορυκτού ψευδαργυρίτη (**zincite**) το οποίο σε πολλές περιπτώσεις περιέχει μαγγάνιο και άλλα στοιχεία.

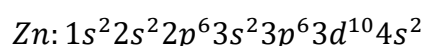
Όπως αναφέραμε το οξείδιο του ψευδαργύρου αποτελείται από τη χημική ένωση του ψευδαργύρου (Zn) με το οξυγόνο (O), για αυτό και η ονομασία οξείδιο. Το χημικό στοιχείο **ψευδάργυρος** είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65.38 amu (*atomic mass unit*). Βρίσκεται στην 4^η περίοδο του περιοδικού πίνακα και στην 12^η ομάδα (ή **IIB** από την οποία παίρνει την ονομασία ο ημιαγωγός), συνεπώς τα ηλεκτρόνια του κατανέμονται σε 4 στιβάδες (K, L, M, N) με 2 ηλεκτρόνια σθένους. Ο ψευδάργυρος ανήκει επίσης στα στοιχεία μετάπτωσης τα οποία είναι μεταξύ των κύριων ομάδων I και II και βρίσκονται στον τομέα d. Τα στοιχεία μετάπτωσης δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές ανάμεσα στις ιδιότητες τους και αυτό διότι κατά την ηλεκτρονιακή τους δόμηση το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική *υποστιβάδα d* ενώ τα ηλεκτρόνια σθένους παραμένουν ίδια (κανόνας του *Hund*). Το **οξυγόνο** από την άλλη μεριά είναι ένα πολύ δραστικό αμέταλλο με ατομικό αριθμό 8 και

ατομικό βάρος 15.99 amu . Βρίσκεται στην 16^η ομάδα (ή **VIA**) και 2^η περίοδο. Συνεπώς, τα ηλεκτρόνια του κατανέμονται σε 2 στιβάδες (K, L) με 6 ηλεκτρόνια σθένους.

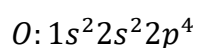
Oxygen																	
Most of me is you. I strive for independence, fail with every breath.																	
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
119 Uue																	
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Σχήμα 1.2: Η θέση των Zn και O στον περιοδικό πίνακα

Το μόριο του ZnO θα μπορούσαμε να πούμε πως δεν υπάρχει και ο κρύσταλλος σχηματίζεται από το κατιόν Zn^{+2} και το ανιόν O^{-2} και επομένως ο δεσμός μεταξύ τους είναι ιοντικός (όπως και στον κρύσταλλο $NaCl$). Για τον κρύσταλλο ZnO όμως, όπως και για τους περισσότερους II - VI ημιαγωγούς, ο δεσμός κυριαρχείται από μια τετραεδρική διάταξη στο χώρο εξαιτίας του sp^3 υβριδισμού ο οποίος εμφανίζεται στους ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι τελικά θα μπορούσαμε να πούμε πως ο δεσμός μεταξύ του ψευδαργύρου και του οξυγόνου είναι **ομοιοπολικός με εξαιρετικά έντονο ιοντικό χαρακτήρα** κάτι που του προσδίδει τις πολύ έντονες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητές του. Ο πολικός χαρακτήρας, ποιοτικά, οφείλεται στην πολύ ισχυρή ηλεκτραρνητικότητα του Οξυγόνου η οποία είναι 3.44. Αυτή είναι η δεύτερη μεγαλύτερη από όλα τα γνωστά χημικά στοιχεία, μετά το Φθόριο. Σε συνδυασμό λοιπόν με την επίσης μικρή ηλεκτραρνητικότητα του ψευδαργύρου ο χημικός τους δεσμός βρίσκεται στο μεταίχμιο μεταξύ ομοιοπολικού, ο οποίος είναι χαρακτηριστικός των αγωγών και ιοντικού που συμβαίνει κυρίως μεταξύ μονωτών ή ημιαγωγών. Για να κατανοήσουμε καλύτερα την ένωση ZnO και το βασικό χαρακτηριστικό της, τον **sp^3 υβριδισμό** χρειάζεται μια πιο λεπτομερής περιγραφή της ηλεκτρονιακής του δομής. Η ηλεκτρονιακή δομή του ψευδαργύρου - Zn σύμφωνα με τον κανόνα του Hund είναι:



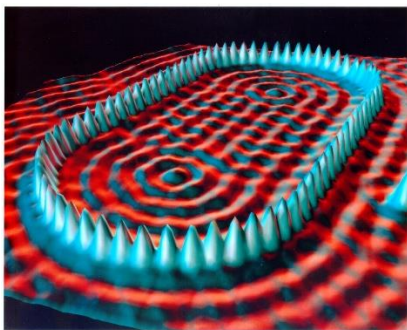
Ομοίως για το Οξυγόνο - O ισχύει:



Η ένωση ZnO στο κρυσταλλικό πλέγμα τελικά περιγράφεται από 4 όμοια sp^3 τροχιακά των ηλεκτρονιακών καταστάσεων, δημιουργώντας μια **χαρακτηριστική τετραεδρική δομή**. Οι δεσμικές αυτές καταστάσεις των ηλεκτρονίων αποτελούν την ζώνη σθένους του ημιαγωγού ενώ η ζώνη αγωγιμότητας προέρχεται από τις καταστάσεις των αντίστοιχων αντι-δεσμικών τροχιακών.

1.2 Νανοδομές υλικών

Μέχρι στιγμής αναφέραμε γιατί μας ενδιαφέρει το ZnO ως υλικό ενώ είναι ενδιαφέρον να περιγραφεί επίσης ο λόγος για τον οποίο η επιστημονική κοινότητα ασχολείται με νανοδομές αυτού του υλικού.



Σχήμα 1.3: Κβαντικό στάδιο. Η εικόνα δείχνει μεμονωμένα άτομα Fe τοποθετημένα ένα ένα πάνω σε υπόστρωμα Cu.H εικόνα παράχθηκε από ένα μικροσκόπιο STM από την **IBM** το 1993

Η νανοεπιστήμη αποτελεί ένα συνονθύλευμα διαφόρων κλάδων παρά έναν καινούργιο αυτούσιο κλάδο. Ανταποκρίνεται σε νανοδομημένα υλικά και συσκευές τα οποία είναι τουλάχιστον 1000 φορές μικρότερα από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας. Ακριβώς αυτή η ιδιότητα, των χαμηλών διαστάσεων, είναι που γεννάει όλες τις διαφορετικές και παράξενες συμπεριφορές οι οποίες δεν παρατηρούνται στον μακρόκοσμο. Υπό αυτή την έννοια, κάθε κλάδος της επιστήμης μπορεί να συνδυαστεί με τη νανοεπιστήμη κάτι το οποίο οδηγεί σε

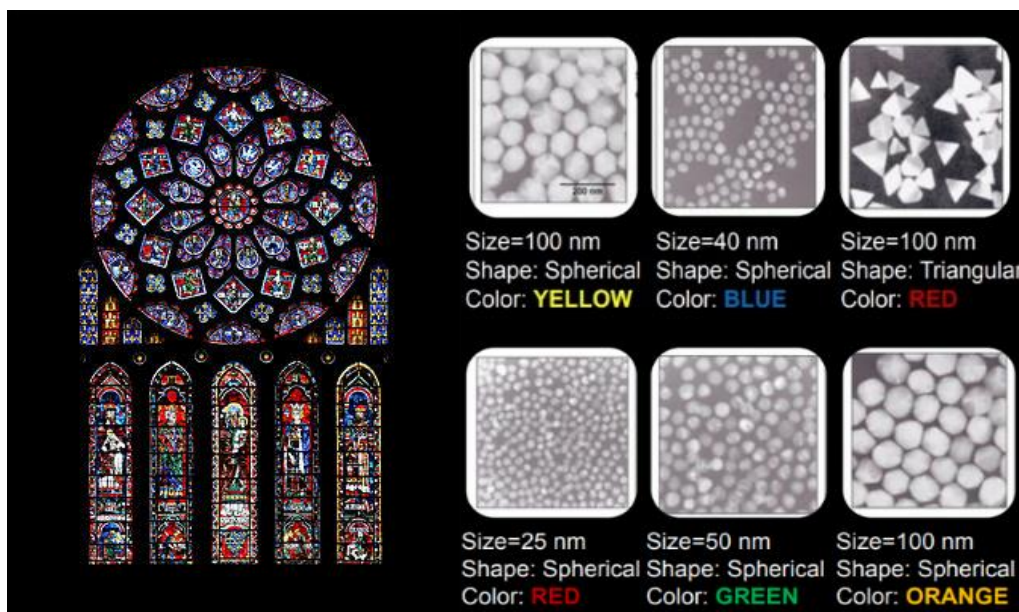
ένα τεράστιο όγκο διεπιστημονικών εργασιών όπου η βιολογία, η ιατρική, η επιστήμη των υλικών, η χημεία και η θεωρητική φυσική συναντιούνται με έναν πρωτοφανή τρόπο. Σε αυτή την πρώτη εισαγωγή, γίνεται μια προσπάθεια να τεθούν οι βασικές ερωτήσεις που ο καθένας θα μπορούσε να έχει σχετικά με τη νανοεπιστήμη καθώς και να δοθούν κάποιες βασικές απαντήσεις.

Πόσο μικρό είναι το νάνο;

Το νάνο σημαίνει ένα δισεκατομμυριοστό ή 10^{-9} . Επομένως, εάν πάρουμε κάτι που είναι ένα μέτρο και το χωρίσουμε σε ακριβώς ένα δισεκατομμύριο κομμάτια, κάθε ένα κομμάτι θα έχει μήκος ενός νανομέτρου. Για να το δούμε αναλογικά έχουμε:

- Ένα φύλλο χαρτί και μία ανθρώπινη τρίχα έχουν πάχος περίπου $0,1 \text{ mm}$ δηλαδή $100.000 \text{ νανόμετρα (nm)}$.
- Μια έλικα ανθρώπινου DNA έχει διάμετρο $2,5 \text{ nm}$.
- Ένα και μόνο άτομο χρυσού (Au) είναι περίπου το $1/3$ του νανομέτρου.
- Εάν η διάμετρος ενός σβώλου ήταν 1 nm η διάμετρος όλης της Γης δεν θα ήταν περισσότερη από 1 m .
- Τα ανθρώπινα νύχια μεγαλώνουν με ρυθμό περίπου 1 nm κάθε second.
- Το άτομο του ψευδαργύρου (Zn) έχει μια ακτίνα περίπου το $1/10$ του νανομέτρου.
- Ένα ερυθρό αιμοσφαίριο έχει διάμετρο περίπου $6000 - 8000 \text{ nm}$.
- Ένας ιός έχει μέγεθος περίπου $10 - 100 \text{ nm}$.

Καταλαβαίνουμε λοιπόν πως εφόσον τα υλικά και οι συσκευές βρίσκονται στο κόσμο των νανομέτρων αποτελούνται από μόνο κάποιες δεκάδες μέχρι ίσως κάποιες χιλιάδες άτομα στην έκτασή τους. Καθίσταται λογικό επομένως το γεγονός πως οι ερευνητές που ασχολούνται με την νανοεπιστήμη στηρίζονται σε διάφορες τεχνικές που τους επιτρέπει να έχουν μια απεικόνιση καθώς και έναν χειρισμό αυτών των αντικειμένων στις τόσο χαμηλές διαστάσεις.



Σχήμα 1.4: Οι πρώτοι νανοτεχνολόγοι εκατοντάδες χρόνια πριν ήξεραν ότι αν προσθέσουν πολύ μικρές ποσότητες χρυσού και αργύρου στο γυαλί μπορούν να δημιουργήσουν τα διάφορα χρώματα που παρατηρούνται σε παράθυρα βιτρό. Είναι αξιοσημείωτο ότι εκείνη την εποχή η ανθρωπότητα όχι απλά δεν γνώριζε την ύπαρξη των ατόμων αλλά πίστευε ότι η Γη είναι το κέντρο του σύμπαντος. Η εικόνα στα αριστερά προέρχεται από τον καθεδρικό ναό της Παναγίας των Παρισίων.

Τι είναι τόσο ενδιαφέρον με το νάνο;

Το σημαντικό που πρέπει να κατανοήσουμε με τις νανοδομές είναι ότι δεν είναι απλά μικρές, αλλά ταυτόχρονα συμπεριφέρονται με έναν τελείως διαφορετικό τρόπο ακριβώς λόγω της μικρής τους διάστασης. Το αναπάντεχο σε αυτό είναι ότι παρόλο που η γνώση της παραπάνω πληροφορίας προέρχεται από έρευνες των τελευταίων δεκαετιών η χρήση της έχει ιστορία χιλιάδων χρόνων. Ένα από τα πιο συνήθη παραδείγματα νανοδομών είναι τα νανο-σωματίδια χρυσού και αργύρου που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία διαφόρων χρωμάτων σε βιτρό παράθυρα, σε εκκλησίες, εδώ και χιλιάδες χρόνια.

Πράγματι, πώς «βάζεις» χρώμα σε ένα κομμάτι γυαλί (το οποίο είναι διαφανές); Για να απαντηθεί το παραπάνω ερώτημα ας ξεκινήσουμε με ένα κομμάτι χρυσού, με το γνώσιμο κίτρινο και γυαλιστερό χρώμα του. Εάν κόψουμε αυτό το κομμάτι στα δύο τότε καθένα από τα κομμάτια φαίνεται ίδιο και έχει τις ίδιες ιδιότητες με το αρχικό κομμάτι - είναι δηλαδή κίτρινο και γυαλιστερό - χωρίς καμία έκπληξη. Παρόλα αυτά, αν συνεχιστεί η κοπή σε όλο και μικρότερα κομμάτια το χρώμα θα αρχίσει να αλλάζει όταν φτάσουμε στην κλίμακα των νανομέτρων. Θα πρέπει να επισημανθεί βέβαια πως σε αυτές τις διαστάσεις δεν μιλάμε για ένα μόνο σωματίδιο χρυσού εφόσον είναι αδύνατο να το δούμε με γυμνό μάτι και να επισημάνουμε την αλλαγή του χρώματος του. Αντίθετα, αναφερόμαστε σε έναν τεράστιο αριθμό από τέτοια σωματίδια χρυσού *εμβαπτισμένα* σε κάποιο άλλο υλικό, είτε γυαλί είτε κάποιο υγρό, και τα οποία όλα μαζί δίνουν ένα διαφορετικό χρώμα σε σχέση με το bulk υλικό. Έτσι για παράδειγμα αν αναμείξουμε νανο-σωματίδια χρυσού διαφορετικής διαμέτρου σε ένα υγρό, θα μπορούσαμε να παρατηρήσουμε χρώματα σε όλο το ορατό φάσμα (μπλε ως κόκκινο) με εξάρτηση από το ακριβές μέγεθος του νανο-σωματιδίου. Για νανο-σωματίδια χρυσού με διάμετρο 25 nm εμβαπτισμένα σε γυαλί θα παίρναμε ένα βαθύ κόκκινο χρώμα ενώ για διπλάσια διάμετρο, 50 nm , ένα πράσινο χρώμα. Η αλλαγή στο χρώμα υποδηλώνει τεράστιες αλλαγές στις ιδιότητες του υλικού και ακριβώς η ικανότητα να τις ελέγχουμε είναι η βάση της

νανοτεχνολογίας. Επισημαίνεται ξανά πως αυτό πραγματοποιείται αλλάζοντας το μέγεθος και το σχήμα του υλικού και όχι την σύνθεση του (όπως συμβαίνει για παράδειγμα στη δημιουργία των χρωμάτων στις μπογιές, όπου διαφορετικά μόρια και χημικές ενώσεις συνδυάζονται για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου χρώματος).

Μια ποιοτική εξήγηση σχετικά με το πώς το μέγεθος και το σχήμα επηρεάζει της ιδιότητες ενός υλικού επιτυγχάνεται με την παρομοίωση ενός μεταλλικού νανοσωματιδίου με τη χορδή μιας κιθάρας. Ο ήχος ή καλύτερα η νότα που παράγει μια κιθάρα εξαρτάται από τη θέση του δαχτύλου πάνω στη χορδή, η οποία ουσιαστικά αλλάζει το μήκος της. Η χορδή στη συνέχεια δονείται με κάποια συχνότητα η οποία είναι άμεσα εξαρτώμενη από το μήκος της. Ο αέρας που βρίσκεται σε επαφή με τη χορδή δονείται με ακριβώς την ίδια συχνότητα με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα διαμήκες κύμα στο χώρο που ονομάζουμε ήχο. Είναι εμφανές λοιπόν πως μια αλλαγή στις διαστάσεις της χορδής έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διαφορετικού ήχου στο χώρο. Κατά παρόμοιο τρόπο, εξαρτώμενο από το μέγεθος ενός μεταλλικού νανο-σωματιδίου, το φως που προσπίπτει πάνω του μπορεί να προκαλέσει δόνηση στο νέφος των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του και αυτή ακριβώς η συχνότητα δόνησης θα καθορίσει ποιο χρώμα θα εμφανιστεί κατά την έξοδο του φωτός από το γυαλί.

Μια αλλαγή στο χρώμα μπορεί να πραγματοποιηθεί επίσης από ένα παρόμοιο είδος νανο-σωματιδίων, τις ημιαγωγικές κβαντικές τελείες (*semiconducting quantum dots*). Σε αυτή τη περίπτωση οι κβαντικές τελείες απορροφούν το φως (φωτόνια) που προσπίπτει πάνω τους και το επανεκπέμπουν σε κάποιο διαφορετικό μήκος κύματος. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται *φωσφορισμός* (για μεγάλους χρόνους επανεκπομπής) ή *φθορισμός* (για μικρούς χρόνους). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα μεταλλικά νανοσωματίδια, στα οποία το παρατηρούμενο χρώμα προέρχεται από την σκέδαση ή απορρόφηση συγκεκριμένων μηκών κύματος αφήνοντας τα υπόλοιπα να περάσουν (λόγω ενός άλλου φαινομένου, της *πλασμονικής επιφανειακής αντήχησης - surface plasmon resonance*).



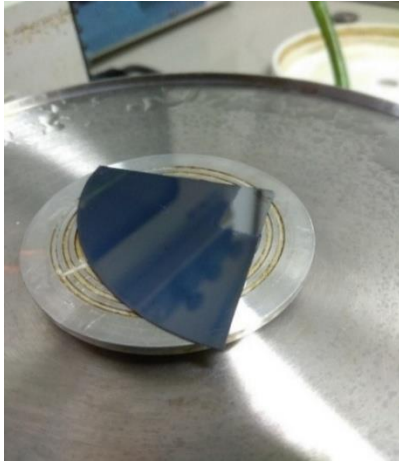
Σχήμα 1.5: Διαλύματα κβαντικών τελειών

Τέτοιες κβαντικές τελείες χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην τεχνολογία σήμερα στην ιατρική σε μεθόδους απεικόνισης καθώς και σε οθόνες τηλεόρασης. Αξίζει να σημειωθεί επίσης η σημαντικότητα των νανοδομών για βιολογικές εφαρμογές καθώς αυτές βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους με τα δομικά στοιχεία του οργανισμού μας. Συνεπώς, η σχεδίαση τέτοιων νανοδομών θα μπορούσε να αλληλεπιδράσει θετικά με κύτταρα του σώματός μας και να παρέχει αποδοτικά συστήματα διανομής φαρμάκων (drug delivery systems), εμφυτεύματα, ολόκληρα εργαστήρια πάνω σε ένα τσιπ (lab on a chip) ακόμα και εξάλειψη καρκινικών κυττάρων.

Μέχρι στιγμής έχουμε αναφέρει γιατί η νανοεπιστήμη είναι σημαντική για οπτικές κυρίως εφαρμογές. Όμως, υπάρχουν πολλές ακόμα ενδιαφέρουσες εφαρμογές όπως είναι η χρήση νανοσωματιδίων σε αντιηλιακά για την απορρόφηση της UV ακτινοβολίας ακόμα και σε χρωστικές. Επίσης, βιο-εμπνευσμένες εφαρμογές (bio-inspired) τα τελευταία χρόνια είναι στο επίκεντρο της νανοεπιστήμης. Η αντιγραφή και η προσπάθεια δημιουργίας νανοδομών που υπάρχουν στη φύση, όπως είναι στα φτερά των πεταλούδων Blue Morpho (που τους δίνουν το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα) ή στα πόδια των gecko σαυρών (που τους επιτρέπουν να περπατούν στο νερό) έχουν οδηγήσει σε μια πληθώρα καινοτόμων εφαρμογών που βασίζονται στην ικανότητα μας να χειριζόμαστε την ύλη στη κλίμακα του νανομέτρου. Τέλος, μια από τις μεγαλύτερες εφαρμογές της νανοεπιστήμης, την οποία χρησιμοποιούμε καθημερινά, είναι η τεχνολογία των transistor και της αποθήκευσης της πληροφορίας. Αναφορικά, κάθε επεξεργαστής ενός κινητού τηλεφώνου περιέχει δισεκατομμύρια τρανζίστορ με μέγεθος μικρότερο από 15 nm το καθένα.

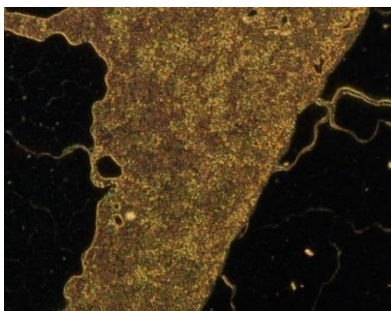
Αν αυτές οι δομές είναι τόσο μικρές πως μπορούμε να τις «δούμε»;

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η νανοεπιστήμη ασχολείται με δομές οι οποίες δεν φαίνονται με γυμνό μάτι. Αναφέραμε επίσης πως για ένα νανοσωματίδιο χρυσού, των 20 nm,

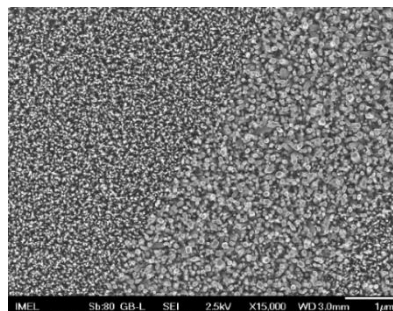


Σχήμα 1.6: Παρατηρούμε την εικόνα δειγμάτων πυριτίου πάνω στα οποία έχει πραγματοποιηθεί ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO. Είναι εμφανής η αλλαγή του χρώματος του υποστρώματος. Συγκεκριμένα η σκοτεινή περιοχή περιέχει περισσότερα από 10^{10} κάθετα προσανατολισμένα νανοραβδία ZnO ενώ η φωτεινή περιοχή είναι σκέτο πυρίτιο χωρίς νανοραβδία.

δεν μπορούμε να πούμε ότι έχει κόκκινο χρώμα αλλά χρειαζόμαστε ένα μεγάλο πλήθος από αυτά διεσπαρμένα πιθανώς σε κάποιο άλλο μέσο για να αποδοθεί η κόκκινη απόχρωση των βιτρό, παραδείγματος χάριν, παραθύρων. Με το ίδιο σκεπτικό, κανένας δεν θα μπορούσε να επισημάνει αν υπάρχει ή όχι ένα και μόνο νανοραβδίο πάνω σε μια επιφάνεια. Όμως, αν υπήρχε ένα μεγάλο πλήθος από αυτά κάποιος θα παρατηρούσε μια πιο σκούρα απόχρωση του υποστρώματος, κάτι που οφείλεται στον τρόπο που αλληλοεπιδρά το φως με τα νανοραβδία (Σχ. 1.5). Παρόλα αυτά, θα μπορούσε κανείς να αναρωτηθεί πως είμαστε σίγουροι ότι υπάρχουν πράγματι νανοραβδία σε αυτήν την επιφάνεια και ποιες είναι οι ιδιότητές τους; Μεγάλο μέρος της διπλωματικής αυτής εργασίας αφορούσε τη χρήση διάφορων εργαλείων που επιτρέπουν την εμφάνιση και τον χαρακτηρισμό αυτών των πολύ μικρών νανοδομών. Ένα από τα πιο γνωστά τέτοια εργαλεία είναι το οπτικό μικροσκόπιο. Ένα σύνηθες οπτικό μικροσκόπιο επιτρέπει την εμφάνιση δομών με μέγεθος μερικών εκατοντάδων νανομέτρων, το οποίο δεν είναι αρκετό για να παρθεί αρκετή πληροφορία για τις ίδιες τις νανοδομές. Η μέγιστη ανάλυση ενός οπτικού μικροσκοπίου βρίσκεται από την ικανότητα του να διαχωρίσει δύο κοντινούς δίσκους Airy ή με πιο απλά λόγια από την ικανότητα του μικροσκοπίου να αποκαλύψει δύο γειτονικές δομικές λεπτομέρειες ως ξεχωριστές.



(a)



(b)

Σχήμα 1.7: Εικόνα κάτοψης νανοραβδίων ZnO (μέρος της παρούσας εργασίας) πάνω σε στρώμα πυριτίου από (α) οπτικό μικροσκόπιο και (β) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

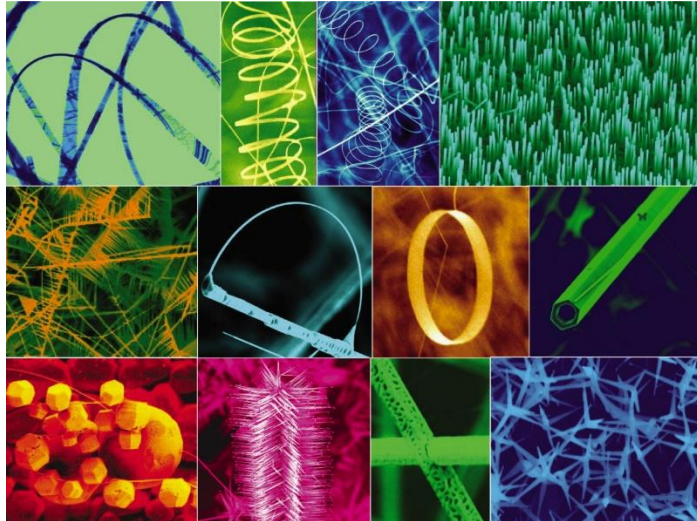
Η έκταση και το μέγεθος των μοτίβων περίθλασης

επηρεάζεται τόσο από το μήκος κύματος του φωτός (λ), τα διαθλαστικά υλικά που φτιάχνουν το φακό καθώς και από το αριθμητικό διάφραγμα (NA) του αντικειμενικού φακού. Το όριο επομένως ενός οπτικού μικροσκοπίου, γνωστό και ως διαθλαστικό όριο (diffraction limit) δίνεται από τον τύπο: $d = \frac{\lambda}{2NA}$. Για μήκος κύματος $\lambda=550 \text{ nm}$ (πράσινο φως) και αριθμητικό διάφραγμα: $NA=0.95$ παίρνουμε περίπου μια διακριτική ικανότητα $d=290 \text{ nm}$. Πρακτικά, ακόμα και με την καλύτερη κατασκευή το όριο δεν μπορεί να κατέβει πιο χαμηλά από τα 200 nm , εκτός από κάποιους ειδικούς τύπους οπτικών μικροσκοπίων με πολλαπλές σκεδάσεις του φωτός που επιτρέπουν την εμφάνιση δομών έως και 100 nm . Για την εμφάνιση ακόμα μικρότερων δομών απαιτείται η χρήση κάποιου μέσου με πολύ μικρότερο μήκος κύματος από αυτό του ορατού φωτός. Το μικροσκόπιο που επιτυγχάνει αυτή την απαίτηση είναι το **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης - Scanning Electron Microscope (SEM)**. Η αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι πολύ παρόμοια με εκείνη ενός οπτικού, αλλά αντί της χρήσης φωτονίων γίνεται χρήση μιας δέσμης ηλεκτρονίων καθώς και μαγνητικών έναντι οπτικών φακών. Στο Σχήμα 1.6 βλέπουμε την σύγκριση ενός οπτικού και ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για ένα δείγμα πυριτίου με ανεπτυγμένα νανοραβδία ZnO. Επισημαίνεται πως το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει σε ακόμα μεγαλύτερες μεγεθύνσεις ενώ το οπτικό μικροσκόπιο στην παραπάνω εικόνα έχει φτάσει περίπου στο όριο του.

Συνοπτικά αναφέρουμε και τη χρήση άλλων μικροσκοπίων όπως είναι το **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy - TEM)**, το **Μικροσκόπιο Σάρωσης Σύραγγας (Scanning Tunneling Microscope - STM)** και το **Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscope - AFM)**.

1.3 Νανοραβδία Οξειδίου του Ψευδαργύρου

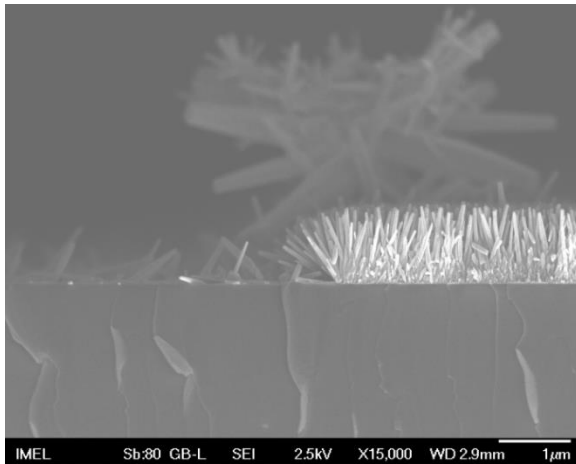
Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποτελεί ίσως το υλικό με τις πιο πλούσιες νανοδομές σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο υλικό. Μπορεί να επιδείξει κρυστάλλους εξαιρετικής καθαρότητας σε νανοδομές όπως, 1. νανοραβδία, 2. νανοέλικες, 3. νανοζώνες, 4. νανοελατήρια, 5. νανοπροπέλες, 6. νανοχτένες 7. νανοσφαίρες και άλλα.



Σχήμα 1.8.: Η συλλογή των νανοδομών ZnO. Η εικόνα προέρχεται από εργασία του Zhong Lin Wang του Georgia Institute of Technology³.

Ένα «μέσο» νανοραβδίο ZnO έχει αναλογία ύψους και διαμέτρου (*aspect ratio*) περίπου 10 ή και περισσότερο. Για αυτόν το λόγο και για ακόμα έναν που θα αναφερθεί στη συνέχεια συχνά αναφέρονται και ως μονοδιάστατα υλικά. Τα νανοραβδία ZnO έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες οι οποίες δεν εμφανίζονται στο μακροσκοπικό (bulk) 3-D ZnO υλικό. Ο κυριότερος λόγος είναι διότι τα ηλεκτρόνια μέσα στα νανοραβδία είναι *περιορισμένα* να κινούνται σε 1 διάσταση με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν ενεργειακές στάθμες οι οποίες είναι διαφορετικές από τις παραδοσιακές στάθμες ή ζώνες που υπάρχουν στο 3-D υλικό. Αυτός ο περιορισμός είναι κβαντικής φύσεως και επομένως η ονομασία του είναι *κβαντικός περιορισμός (quantum confinement)*.

Στο Σχήμα 1.10 (α) φαίνεται μια εικόνα SEM καθετα προσανατολισμένων νανοραβδίων ZnO ανεπτυγμένα με την υδροθερμική μέθοδο. Η εικόνα αποτελεί μέρος της εν λόγω εργασίας. Στο Σχήμα 1.10 (b) φαίνεται μια προσομοίωση της κίνησης των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό ενός νανοραβδίου.



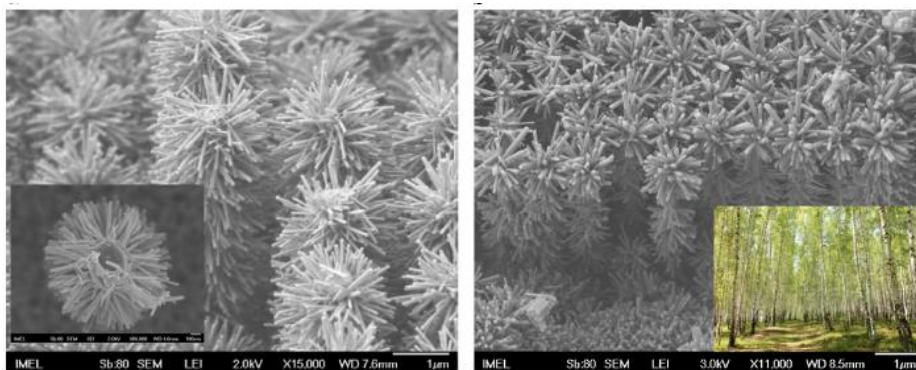
(α)



(β)

Σχήμα 1.10: (α) Μια εγκάρσια απεικόνιση ZnO νανοραβδίων τα οποία παρήχθησαν στο INN ως μέρος της παρούσας εργασίας. Η ανάπτυξη των νανοραβδίων έγινε με την υδροθερμική μέθοδο. Παρατηρούμε επίσης δύο περιοχές με εμφανές στοιχείο την διαφορετική πυκνότητα των νανοραβδίων, κάτι που οφείλεται στην απουσία στρώματος πυρήνωσης στην αραιή περιοχή. Το πάχος των νανοραβδίων που φαίνονται στην εικόνα είναι $\sim 50\text{nm}$. Βλέπουμε επίσης στο πίσω μέρος την εικόνας μια **τεράστια** δομή που αναπτύχθηκε η οποία έχει διάμετρο $5\ \mu\text{m}$ δηλαδή το $1/20$ της ανθρώπινης τρίχας, (β)Κίνηση των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό ενός νανοραβδίου μέσω υπολογιστικής προσομοίωσης. Καλλιτεχνική απεικόνιση από τον Eric J. Heller.

Μπορούν επίσης να υπάρξουν και πιο περίπλοκες δομές όπως είναι αυτές των νανοδέντρων, εργασία που έχει πραγματοποιηθεί παλαιότερα επίσης στο INN του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» (Σχ. 1.11)⁴. Οι δομές αυτές μπορούν να θεωρηθούν και ως τρισδιάστατες αρχιτεκτονικές με καινοτόμες εφαρμογές σε διόδους εκπομπής φωτός, συλλέκτες μηχανικής ενέργειας, ανιχνευτές υπεριώδους ακτινοβολίας και ηλιακές κυψελίδες.



Σχήμα 1.10: Νανοδομές δέντρων από οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO, εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Η εικόνα προέρχεται από εργασία που πραγματοποιήθηκε στο INN⁴

1.4 Εφαρμογές ZnO NRs

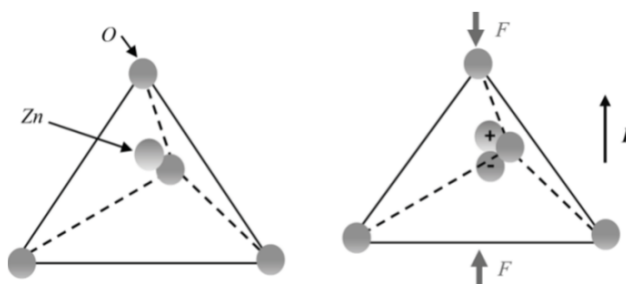
Τα νανοραβδία ZnO μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα πλήθος από εφαρμογές, όπως έχουμε αναφέρει, διαφορετικών πεδίων, λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών, οπτικών και

μηχανικών ιδιοτήτων τους. Στο παρακάτω υποκεφάλαιο αναφέρονται οι βασικές εφαρμογές που απασχολούν την επιστημονική κοινότητα καθώς και μερικές πληροφορίες για αυτές.

1.4.1 Νανογεννήτριες/Πιεζογεννήτριες (Nanogenerators)

Οι νανογεννήτριες/πιεζογεννήτριες είναι ένας τύπος νανοσυσκευών οι οποίες βασίζονται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Πιεζοηλεκτρισμός καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο συσσωρεύεται σε ορισμένα υλικά ηλεκτρικό φορτίο όταν αυτά υποστούν μηχανική τάση. Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο μπορεί να γίνει κατανοητό ως η γραμμική ηλεκτροχημική αλληλεπίδραση μεταξύ μηχανικής και ηλεκτρικής κατάστασης κρυσταλλικών υλικών τα οποία χαρακτηρίζονται από έλλειψη κέντρου συμμετρίας. Η φύση επίσης του πιεζοηλεκτρισμού είναι στενά συνδεδεμένη με την εμφάνιση ηλεκτρικής διπολικής ροπής στα στερεά.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου, όπως αναφέραμε και προηγουμένως ανήκει στην κατηγορία των πιεζοηλεκτρικών υλικών και οφείλει τις ανισοτροπικές πιεζοηλεκτρικές του ιδιότητες στη κρυσταλλική του δομή και την έλλειψη κέντρου συμμετρίας σε αυτό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στη μοναδιαία κυψελίδα του ZnO, στο νοητό σημείο του κέντρου βάρους τα θετικά και αρνητικά φορτία να μην αλληλοαναιρούνται και να εμφανίζεται ένα ηλεκτρικό δίπολο εντός του κρυστάλλου, όταν σε αυτό ασκηθεί κάποια μηχανική τάση. Αυτό γίνεται καλύτερα εμφανές από την παρακάτω εικόνα.



Σχήμα 1.11: Έλλειψη κέντρου συμμετρίας των φορτίων

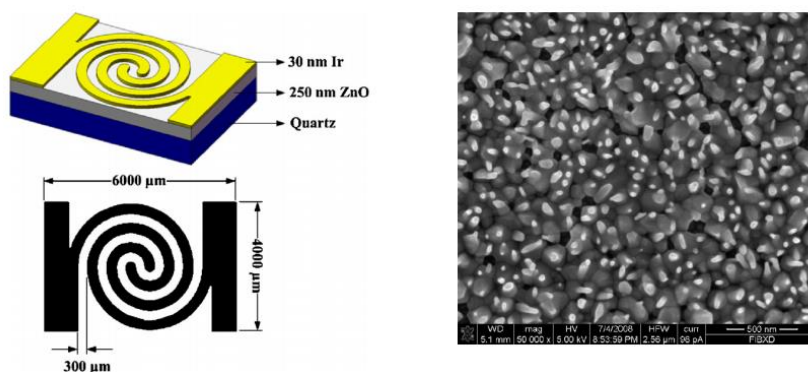
Η πιεζογεννήτρια λοιπόν είναι μια συσκευή η οποία κάνοντας χρήση του παραπάνω φαινομένου μετατρέπει τη μηχανική ενέργεια του περιβάλλοντος σε ηλεκτρική. Η λειτουργία της πιεζογεννήτριας μπορεί να εξηγηθεί για 2 διαφορετικές περιπτώσεις: 1.για δυνάμεις που ασκούνται κάθετα και 2. για δυνάμεις που ασκούνται παράλληλα στο νανοραβδίο.

1.4.2 Αισθητήρες Αερίων (Gas Sensors)

Το ZnO ήταν ένα από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε **αισθητήρες αερίων**. Το ZnO λειτουργεί ως ένα ευαίσθητο στα αέρια υλικό λόγω της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας η οποία επηρεάζεται δραματικά από την προσρόφηση ή εκρόφηση μορίων αερίου στην επιφάνειά του. Μονοδιάστατες νανοδομές όπως είναι αυτές των νανοραβδίων είναι περαιτέρω ευαίσθητες και επιλεκτικές (sensitive and selective) λόγω της υψηλής αναλογίας μήκους και πάχους (high aspect ratio). Υπάρχουν πολλά αέρια που μπορούν να ανιχνευτούν από αισθητήρες βασισμένους σε νανοραβδία ZnO όπως το μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου (NO και NO₂)⁵ ⁶, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), η αμμωνία (NH₃), το μοριακό υδρογόνο και οξυγόνο καθώς και η αιθανόλη.

1.4.3 Ανιχνευτές υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Detectors)

Η ανίχνευση υπεριώδους ακτινοβολίας αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη οπτική εφαρμογή των ZnO νανοραβδίων ⁷ ⁸. Η υπεριώδης φωτο-απόκριση ZnO λεπτών υμενίων παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Mollow στα τέλη του 1940 ⁹. Παρόλα αυτά, η έρευνα σχετικά με φωτο-ανιχνευτές βασισμένους στο ZnO άνησε σταδιακά από το 1980. Αρχικά, οι ανιχνευτές είχαν απλή δομή και οι ιδιότητες δεν ήταν πάρα πολύ καλές. Με βελτιώσεις όμως στις μεθόδους παρασκευής ZnO υμενίων και νανοραβδίων δημιουργήθηκαν αρκετά σύνθετες δομές με πολύ καλές ιδιότητες. Οι Chen et al. κατασκεύασαν ένα φωτο-ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας φέρνοντας σε επαφή μιας σπειροειδής μορφής νανοραβδία ZnO με 30nm ηλεκτρόδια οξειδίου του ιριδίου - IrO₂.



Σχήμα 1.12: Σπειροειδής μορφή νανοραβδίων ZnO για την κατασκευή ανιχνευτών υπεριώδους ακτινοβολίας

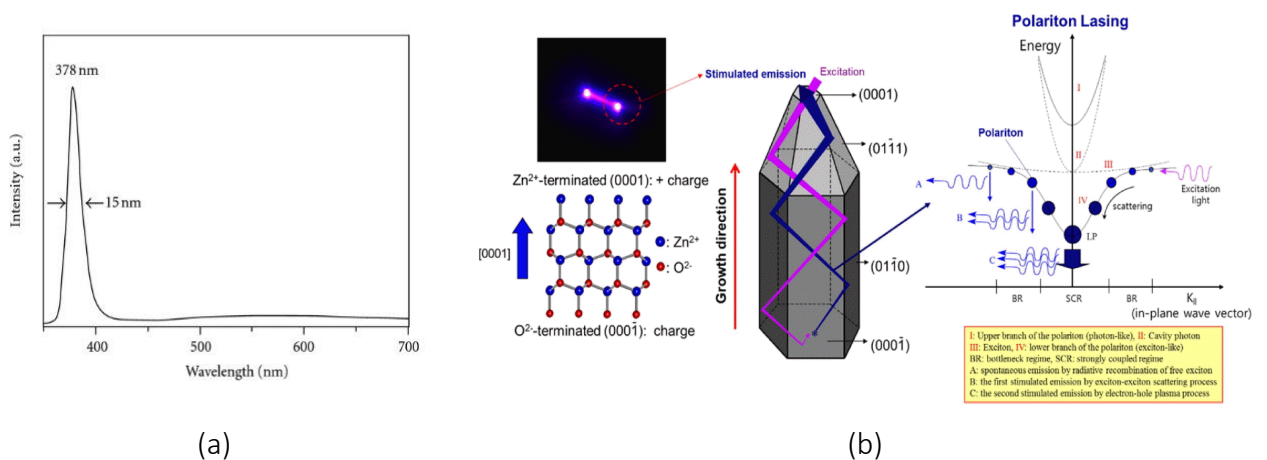
Οι μετρήσεις $I-V$ έδειξαν την ύπαρξη Schottky επαφής μεταξύ του μετάλλου και του ημιαγωγού με το παραγόμενο φωτο-ρεύμα να φτάνει τιμές μέχρι και $5.11 \times 10^{-7} A$, κάτω από τάση 5 V

καθώς και ότι το φωτο-ρεύμα ήταν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από το dark ρεύμα (Σχ.1.13). Οι Li et al. πρότειναν μια μέθοδο για την παρασκευή μιας δομής γεφυρωμένων ZnO

νανοραβδίων τα οποία παρουσίαζαν ανίχνευση UV για ακτινοβολίες της τάξης μεγέθους των nanowatt.

1.4.4 Λείζερ υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Laser)

Λείζερ θερμοκρασίας δωματίου βασισμένα σε νανοραβδία οξειδίου του ψευδαργύρου έχουν λάβει τα τελευταία χρόνια μεγάλο ενδιαφέρον. Η εικόνα 1.2.3 δείχνει ένα τυπικό διάγραμμα φωτοφωταύγειας νανοραβδίων ZnO με μήκος κύματος διέγερσης 325 nm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο διάγραμμα φαίνονται δύο κορυφές, μια ισχυρή στα 378 nm (ή 3.28 eV) και μια αρκετά ασθενής στο οπτικό μέρος του φάσματος.



Σχήμα 1.13: (a) Διάγραμμα φωτοφωταύγειας (PL spectra) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ZnO νανοραβδίων, (b) Εξαναγκασμένη εκπομπή φωτός από ένα κάθετα προσανατολισμένο νανοραβδίο ZnO

Όπως φαίνεται από το Σχ. όσο προχωράει η ανάπτυξη του νανοραβδίου η επιφάνεια (0 0 0 1) μειώνεται καταλήγοντας σε μια δομή που μοιάζει με μολύβι (*pencil-like shape*). Η εξαναγκασμένη εκπομπή η οποία παράγεται από την ενίσχυσης μέσω του φαινομένου laser polariton μεταξύ των ανακλώμενων επιφανειών (0 0 0 -1) και (0 0 0 1). Η μείωση της τελικής επιφάνειας (0 0 0 1) έχει σαν αποτέλεσμα αυτή η επιφάνεια να δρα ως παράθυρο εκπομπής για την έξοδο του φωτός.

Κεφάλαιο 2

Η δομή και η ανάπτυξη των Νανοραβδίων ZnO

2.1 Κρυσταλλικές δομές του ZnO

Η γνώση της κρυσταλλικής δομής των υλικών είναι απαραίτητη για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους. Μηχανικές, οπτικές, ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες των υλικών είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τη συμπεριφορά των ίδιων των ατόμων, τον τρόπο που συνδέονται, τη συμμετρία τους στο χώρο καθώς και με την απουσία ή την παρουσία τους σε σημεία του κρυστάλλου που δεν θα έπρεπε να βρίσκονται, δηλαδή από **ατέλειες**, **κενές** και **ενδοπλεγματικές θέσεις**.

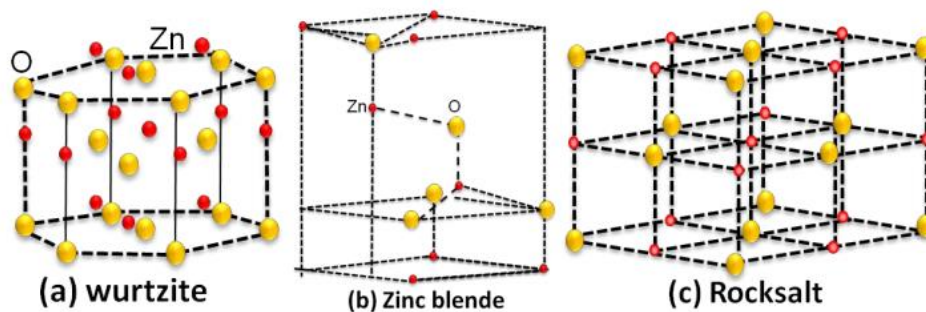
Τα στερεά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν λαμβάνοντας υπόψη την κανονικότητα με την οποία τα άτομα ή τα ιόντα διευθετούνται μεταξύ τους. Ένα στερεό θεωρείται κρυσταλλικό όταν τα άτομα του βρίσκονται σε μια επαναλαμβανόμενη ή περιοδική διάταξη για μεγάλες ατομικές αποστάσεις, δηλαδή έχουμε την ύπαρξη τάξης μακράς εμβέλειας, ώστε κατά την στερεοποίηση τα άτομα να τοποθετηθούν σε μια επαναλαμβανόμενη τρισδιάστατη διάταξη όπου κάθε άτομο είναι δεσμευμένο με τα κοντινότερα γειτονικά του άτομα. Για τα υλικά τα οποία δεν κρυσταλλώνονται, η μακράς εμβέλειας τάξη απουσιάζει και τα ονομάζουμε άμορφα υλικά.

Όπως αναφέραμε οι ιδιότητες των στερεών εξαρτώνται από την **κρυσταλλική δομή** του υλικού, δηλαδή από τον τρόπο με τον οποίο τα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια είναι διευθετημένα στο χώρο. Υπάρχει ένας εξαιρετικά μεγάλος αριθμός διαφορετικών κρυσταλλικών δομών - όλες με μακράς εμβέλειας τάξη. Αυτές οι δομές ποικίλουν από σχετικά απλές δομές για τα μέταλλα, μέχρι πολύ περίπλοκες όπως για παράδειγμα αυτές που εμφανίζουν ορισμένα κεραμικά ή

πολυμερή υλικά. Η δομή του ZnO όπως θα δούμε στη συνέχεια μπορεί να θεωρηθεί μια απλή σχετικά δομή.

Μια πολύ σημαντική απλοποίηση για την περιγραφή της κρυσταλλικής δομής είναι ότι θεωρούμε τα άτομα ή τα ιόντα ως στερεές σκληρές σφαίρες με καλά καθορισμένες διαμέτρους. Αυτό ονομάζεται το μοντέλο των *ατομικών σκληρών σφαιρών*, σύμφωνα με το οποίο οι σφαίρες που αντιπροσωπεύουν γειτονικά άτομα βρίσκονται σε επαφή.

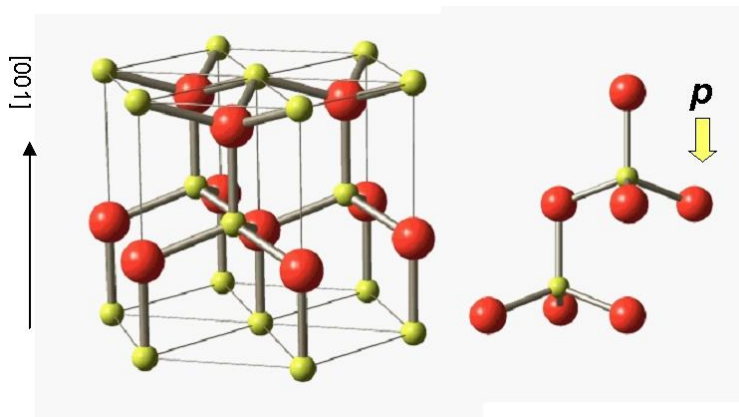
Ο *κρύσταλλος του οξειδίου του ψευδαργύρου* έχει τρεις δυνατές κρυσταλλικές δομές οι οποίες φαίνονται στην παρακάτω εικόνα (Σχ. 2.1).



Σχήμα 2.1: Οι τρεις δυνατές κρυσταλλικές δομές του ZnO. (a) Η δομή του ορυκτού βουρτσίτη, (b) Η δομή του ορυκτού σφαλερίτη και (c) η δομή του ορυκτού άλατος.

Συνολικά οι δομές είναι η δομή του βουρτσίτη (wurtzite structure), η δομή του σφαλερίτη (zinc blende structure) και η δομή του ορυκτού άλατος (rocksalt structure).

Οι πρώτες δύο δομές (**wurtzite και zinc blende**) διέπονται από τον ομοιοπολικό sp^3 υβριδισμό και συνεπώς μπορούν να περιγραφούν ως ένα σύνολο από εναλλασσόμενα επίπεδα στον κατακόρυφο άξονα z. Κάθε επίπεδο αποτελείται από τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα O^{2-} και Zn^{2+} . Αυτό φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 2.2 το οποίο είναι η περίπτωση μιας **εξαγωνικής δομής βουρτσίτη** (Οξυγόνο: κίτρινες, Ψευδάργυρος: κόκκινες σφαίρες) με αποτέλεσμα επίσης η πάνω τερματική επιφάνεια να απαρτίζεται από άτομα οξυγόνου, να είναι δηλαδή αρνητικά φορτισμένη εξαιτίας του ισχυρού ιοντικού χαρακτήρα που διέπει την ένωση ZnO.



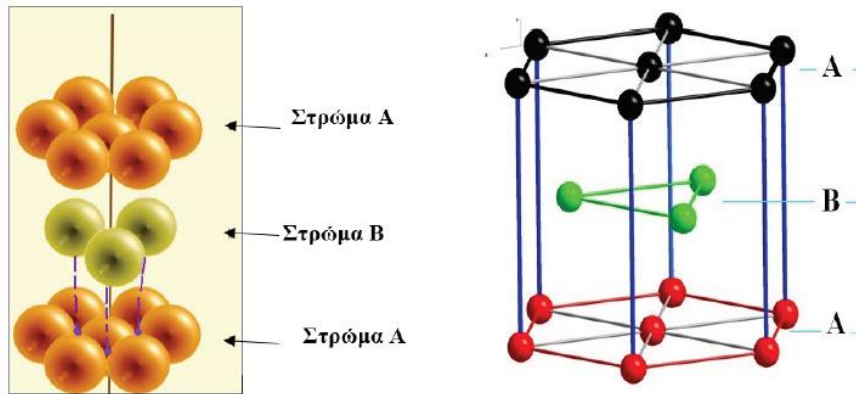
Σχήμα 2.2: Η τετραεδρική διάταξη στο χώρο της εξαγωνικής δομής του βουρτσιτή

Αυτή είναι επίσης η πιο σημαντική **κρυσταλλογραφική πολική επιφάνεια** της δομής ZnO και έχει την ονομασία **(0001)** το οποίο θα αναλύσουμε στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Η δομή του βουρτσιτή λοιπόν, έχει μια εξαγωνική συμμετρία ενώ η δομή του σφαλερίτη έχει κυβική συμμετρία. Η πιο σταθερή δομή από τις δύο είναι αυτή του εξαγωνικού βουρτσιτή και αυτή είναι που μελετάται στη συνέχεια. Αξίζει να σημειωθεί βέβαια ποια είναι η διαφορά μεταξύ του βουρτσιτή και του σφαλερίτη εφόσον και οι δύο δομές έχουν αυτή τη τετραεδρική διάταξη στο χώρο. Η διαφορά βρίσκεται στον τρόπο που τοποθετούνται τα εναλλασσόμενα επίπεδα που αναφέραμε προηγουμένως. Μπορούμε να φανταστούμε ότι φτιάχνουμε τον κρύσταλλο του ZnO τοποθετώντας το ένα επίπεδο μετά το άλλο. Προκύπτει ότι για να φτιαχτεί μια δομή πυκνής διάταξης όπως είναι αυτή του ZnO υπάρχουν δύο τρόποι να τοποθετήσουμε το ένα επίπεδο πάνω από το άλλο.

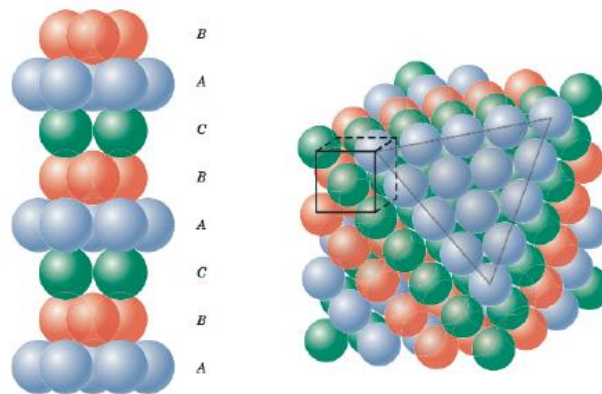
Ο πρώτος τρόπος πραγματοποιείται αν τοποθετήσουμε το δεύτερο επίπεδο (*στρώμα Β*) όχι ακριβώς πάνω από το πρώτο επίπεδο (*στρώμα Α*) αλλά λίγο μετατοπισμένο στον *x* άξονα με τέτοιο τρόπο ώστε να καλύπτει τα κενά όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3. Στη συνέχεια τοποθετούμε το τρίτο στρώμα στις ίδιες θέσεις με το πρώτο στρώμα, όσον αφορά το *xy* επίπεδο. Τέλος, επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία καταλήγοντας με μια ταξινόμηση του τύπου **ABABABABA...** Αποδεικνύεται ότι αυτή η δομή έχει εξαγωνική συμμετρία και καθώς εμφανίζεται σε πάρα πολλούς κρυστάλλους της έχουμε δώσει την ονομασία **HCP - Hexagonal Close Packed** ή Εξαγωνική Δομή Πυκνής Διάταξης. Η **δομή του βουρτσιτή** λοιπόν παράγεται μέσα από την παραπάνω διαδικασία. Βέβαια, είναι λίγο πιο περίπλοκη από την απλή δομή HCP καθώς αποτελείται από δύο πλέγματα HCP το ένα ενσωματωμένο μέσα στο άλλο κατά ένα βαθμό στον *z* άξονα. Αναφορικά, η δομή HCP δεν αποτελεί πλέγμα Bravais αλλά

δημιουργείται από δύο απλά εξαγωνικά πλέγματα Bravais το ένα μέσα στο άλλο. Τελικά, ο κρύσταλλος ZnO παράγεται από **4 συνολικά απλά εξαγωνικά πλέγματα Bravais**, τα δύο με άτομα ψευδαργύρου και τα υπόλοιπα δύο με άτομα οξυγόνου.



Σχήμα 2.3: Η κρυσταλλική δομή HCP όπως παράγεται από την διάταξη ABABABAB...

Ο δεύτερος τρόπος τοποθέτησης των επιπέδων είναι να τοποθετήσουμε το τρίτο επίπεδο σε μια νέα θέση ώστε να καλύπτονται τα κενά του στρώματος B. Έτσι καταλήγουμε σε μια διαστρωμάτωση τύπου **ABCABCABCABC...** (Σχ. 2.4) Αυτή η διαστρωμάτωση έχει κυβική συμμετρία και περιγράφεται από το πλέγμα **Bravais FCC** (Face Centered Cubic) - κυβικό ενδροκεντρωμένο. Η **δομή του σφαλερίτη** παράγεται λοιπόν από την παραπάνω διαδικασία.



Σχήμα 2.4: Η διαστρωμάτωση ABCABCABC.. η οποία δημιουργεί τη δομή FCC και κατ'επέκταση τη δομή του σφαλερίτη

Από κρυσταλλικής άποψης επομένως η δομή του βουρτσιτή και αυτή του σφαλερίτη έχουν ακριβώς την ίδια δομή. Τέλος, να αναφέρουμε πως η δομή του ορυκτού άλατος μπορεί να δημιουργηθεί μόνο υπό υψηλές πιέσεις της τάξης των GPa και είναι επομένως η λιγότερο

σταθερή. Αυτή η αλλαγή στη δομή προς παραγωγή αυτής του ορυκτού άλατος προκαλείται από τη μείωση των πλεγματικών αποστάσεων ¹⁰.

Στη συνέχεια, οποιαδήποτε αναφορά γίνεται στον κρύσταλλο ZnO θα εννοείται πως αφορά την εξαγωνική δομή του βουρτσιτή.

Αξίζει να αναφερθεί πως η δομή του ZnO δεν είναι η ιδανική δομή βουρτσιτή για τον οποίο ισχύει ότι: $c/a = \sqrt{8/3} = 1.6333$ και $u = 8/3 = 0.375$. Η μεταβλητή u ονομάζεται εσωτερικός παράγοντας και περιγράφει το μήκος του δεσμού ενός ανιόντος και ενός κατιόντος, στη περίπτωση μας του O^{2-} και του Zn^{2+} .

Οι κρυσταλλικές παράμετροι για την δομή του ZnO φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Παράμετροι						
Πλέγματος	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
ZnO						
Τιμές	3.292	3.292	5.298	90.0	90.0	120.0

Με βάση αυτές τις τιμές μπορούμε να υπολογίσουμε για τη δομή του ZnO τον εσωτερικό παράγοντα u καθώς και τον λόγο c/a . Έτσι έχουμε:

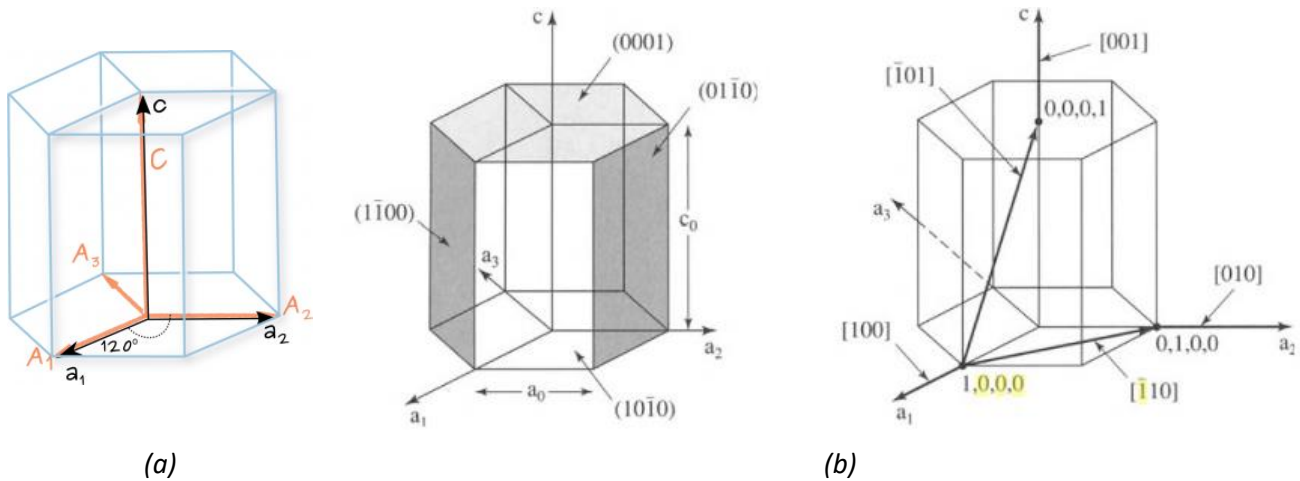
$$\frac{c}{a} = 1.6093$$

$$u = 0.382$$

Παρατηρούμε ότι αυτές οι τιμές είναι πολύ κοντά στην ιδανική δομή του βουρτσιτή και πράγματι το ZnO είναι ένα από τα υλικά με τη μικρότερη απόκλιση από αυτήν την ιδανική δομή.

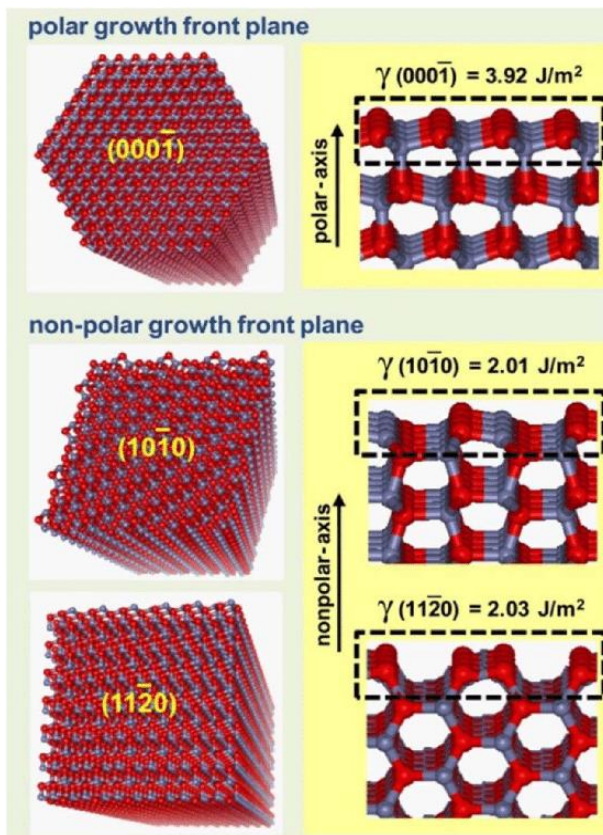
2.2 Σημαντικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις

Ο ημιαγωγός ZnO είναι ένα *ανισοτροπικό υλικό* και κατά συνέπεια έχει διαφορετικές τιμές επιφανειακής ενέργειας στις διάφορες έδρες του ως *νανοραβδίο*. Στο Σχήμα 2.5 βλέπουμε τα κύρια επίπεδα ενός κρυστάλλου ZnO πάντα της δομής του βουρτσιτή.



Σχήμα 2.5: (α) Καρτεσιανοί Αξονες για χρήση στους δείκτες Miller-Bravais, (β) Κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις και επίπεδα του κρυστάλλου ZnO της δομής του βουρσάιτη

Το επίπεδο που είναι κάθετο στον άξονα c αποτελείται από εναλλασσόμενα θετικά φορτισμένα επίπεδα Zn (0 0 0 1) και αρνητικά φορτισμένα επίπεδα O (0 0 0 -1) με επιφανειακές ενέργειες $\sim 4 \text{ J/m}^2$. Τα πλευρικά επίπεδα που αποτελούνται τόσο από Zn όσο και από O, είναι μη πολικά και με μικρότερη επιφανειακή ενέργεια, 2.01 J/m^2 . Επίσης και το a επίπεδο είναι



μη πολικό με επιφανειακή ενέργεια λίγο μεγαλύτερη. 2.03 J/m^2 ¹².

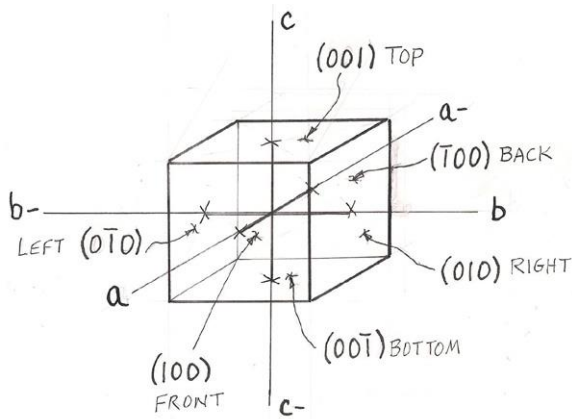
Σχήμα 2.6: Θεωρητικοί υπολογισμοί των επιφανειακών ενεργειών ενός νανοραβδίου ZnO (πολικών και μη)¹¹

Ο παραπάνω συμβολισμός των επιφανειών που δώσαμε έχει την ονομασία **δείκτες Miller - Bravais** και έχει κάποιες διαφορετικές ιδιότητες από τους κλασσικούς δείκτες Miller.

Αρχικά, οι **δείκτες Miller** χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του προσανατολισμού ενός κρυσταλλογραφικού επιπέδου ή μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης. Επίσης, χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της θέσης ενός ατόμου στον κρύσταλλο. Χρησιμοποιούνται ακόμα για την

κατανόηση πολλών φαινομένων στην επιστήμη των υλικών, όπως στην εξήγηση σχημάτων μεμονωμένων κρυστάλλων, τη μορφή της μικροδομής ορισμένων υλικών καθώς και την ερμηνεία ακτινογραμμάτων περίθλασης ακτίνων X.

Τα επίπεδα και οι διευθύνσεις στη γραφή Miller ορίζονται από τρεις ακεραίους αριθμούς ή δείκτες - ***h, k, l***. Η βάση για τον καθορισμό των δεικτών είναι η μοναδιαία κυψελίδα. Οι διευθύνσεις συμβολίζονται ως $[h\ k\ l]$ και τα επίπεδα ως $(h\ k\ l)$. Ακόμα πολλές φορές δεν αναφερόμαστε σε μια διεύθυνση ή σε ένα επίπεδο αλλά σε μια οικογένεια διευθύνσεων και επιπέδων όπου το κάθε ένα μπορεί να προκύψει από το άλλο εφαρμόζοντας τις συμμετρίες του πλέγματος. Οι συμβολισμοί για τις οικογένειες διευθύνσεων είναι $\langle h\ k\ l \rangle$ και για τις οικογένειες επιπέδων $\{h\ k\ l\}$. Στην παρακάτω εικόνα γίνεται εύκολα κατανοητή η χρήση των δεικτών Miller για μια κυβική μοναδιαία κυψελίδα.



Σχήμα 2.7: Δείκτες Miller μιας κυβικής δομής

μα παύλα πάνω από τον δείκτη. Επιπλέον, οι διευθύνσεις σε έναν κρύσταλλο είναι πάντα κάθετες στις αντίστοιχες επιφάνειες. Δηλαδή, η διεύθυνση $[0\ 0\ 1]$ είναι κάθετη στην επιφάνεια $(0\ 0\ 1)$.

Σε ένα κρύσταλλο εξαγωνικής συμμετρίας όμως (όπως είναι αυτός του νανοραβδίου ZnO) ο συμβολισμός Miller δεν είναι πολύ βοηθητικός. Το πρόβλημα έγκειται στο ότι δεν είναι εμφανές ποια επίπεδα ανήκουν στην ίδια οικογένεια.

Στη περίπτωση του κυβικού πλέγματος μπορούμε να παρατηρήσουμε πως όλες οι έδρες του κύβου ανήκουν στην ίδια οικογένεια επιπέδων εφόσον μπορούμε να πάρουμε τη μια έδρα από την άλλη με απλές συμμετρίες του κύβου. Η οικογένεια των επιπέδων των εδρών του κύβου είναι: $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$, $(\bar{1}\ 0\ 0)$, $(0\ \bar{1}\ 0)$, $(0\ 0\ \bar{1})$ και είναι εμφανές πόσο βολικός είναι ο τρόπος γραφής για την εύρεση και τον καθορισμό επιπέδων της ίδιας οικογένειας.

Το εξαγωνικό λοιπόν σύστημα περιγράφεται από 4 δείκτες κάθε ένας από τους οποίους σχετίζεται με 4 άξονες. Οι τρεις από τους δείκτες $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° (Σχ. 2.5). Ο τέταρτος (z ή c) είναι κάθετος στους άλλους τρεις. Έτσι τελικά ορίζουμε **4 δείκτες Miller-Bravais, h, k, i, l**. Συνεπώς, σύμφωνα και με τα παραπάνω, τα επίπεδα συμβολίζονται με τη μορφή παρενθέσεων $(h\ k\ i\ l)$ και οι διευθύνσεις με τη μορφή αγκυλών $[h\ k\ i\ l]$. Μια πολύ σημαντική ιδιότητα των δεικτών Miller-Bravais είναι ότι λόγω του σχηματισμού 120° μεταξύ των αξόνων $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ ο τρίτος δείκτης i μπορεί να βρίσκεται πάντα από τους δύο πρώτους. Δηλαδή:

$$i = -(h + k)$$

Σε μια εξαγωνική συμμετρία λοιπόν για να καταφέρουμε να περιγράψουμε τις οικογένειες των διευθύνσεων και των επιπέδων με μια γραφή που να βοηθάει στην εύκολη συσχέτιση μεταξύ

Είναι εμφανές ότι κάθε δείκτης σχετίζεται με κάθε έναν από τους τρεις άξονες του καρτεσιανού επιπέδου. Έτσι, για παράδειγμα η πάνω επιφάνεια $(0\ 0\ 1)$ είναι παράλληλη στον άξονα y (άξονας-b) και x (άξονας-a) και τέμνει τον άξονα z ακριβώς στο τέλος της κυψελίδας (άξονας-c). Άρα, συμβολίζεται $(0\ 0\ 1)$. Αξίζει να αναφερθεί πως τους αρνητικούς δείκτες τους συμβολίζουμε με

τους χρειαζόμαστε και έναν **τέταρτο δείκτη ο οποίος ανήκει στο ίδιο επίπεδο με τους δύο πρώτους (i)**.

Για να γίνουν ευκολότερα κατανοητά τα παραπάνω παρουσιάζουμε την οικογένεια επιπέδων $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ με τη γραφή *Miller-Bravais* και τη γραφή *Miller*:

Γραφή *Miller-Bravais* - $(h\ k\ i\ l)$: $(1\ \bar{1}\ 0\ 0)$, $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$, $(\bar{1}\ 1\ 0\ 0)$, $(\bar{1}\ 0\ 1\ 0)$, $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$, $(0\ \bar{1}\ 1\ 0)$

Γραφή *Miller* - $(h\ k\ l)$: $(1\ \bar{1}\ 0)$, $(1\ 0\ 0)$, $(\bar{1}\ 1\ 0)$, $(\bar{1}\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, $(0\ \bar{1}\ 0)$

Με τη γραφή *Miller-Bravais* είναι πιο εύκολο να βρούμε τη γραφή όλων των επιπέδων μιας οικογένειας εάν γνωρίζουμε μια από αυτές, ενώ με την καθιερωμένη γραφή των δεικτών *Miller* δεν είναι τόσο τετριμμένη η εύρεση.

Η οικογένεια επιπέδων $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ είναι οι 6 έδρες του εξαγώνου της θεμελιώδους κυψελίδας του κρυστάλλου ZnO (Σχ. 2.6) και είναι εμφανές ότι αποτελούν μια οικογένεια καθώς η κάθε έδρα μπορεί να προκύψει από μια άλλη με απλή περιστροφή 120° του εξαγώνου.

2.3 Φυσικές Ιδιότητες νανοραβδίων ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποτελεί έναν ημιαγωγό μεγάλου ενεργειακού χάσματος, με πληθώρα εφαρμογών σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Προκειμένου να καταστούν σαφή τόσο το εύρος της χρησιμότητάς του ως υποψήφιο υλικό για τις εφαρμογές αυτές όσο και τα περιθώρια βελτιστοποίησής τους, μια εκτενής ανάλυση της δομής των ενεργειακών ζωνών του (band structure) κρίνεται αναγκαία. Από τη μελέτη της, αναδύονται οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του ZnO. Στην παράγραφο που ακολουθεί, θα αναφέρουμε υπολογισμούς θεωρητικών μελετών μέσω της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (DFT), αλλά και πειραματικά αποτελέσματα για τη δομή του βουρτσίτη.

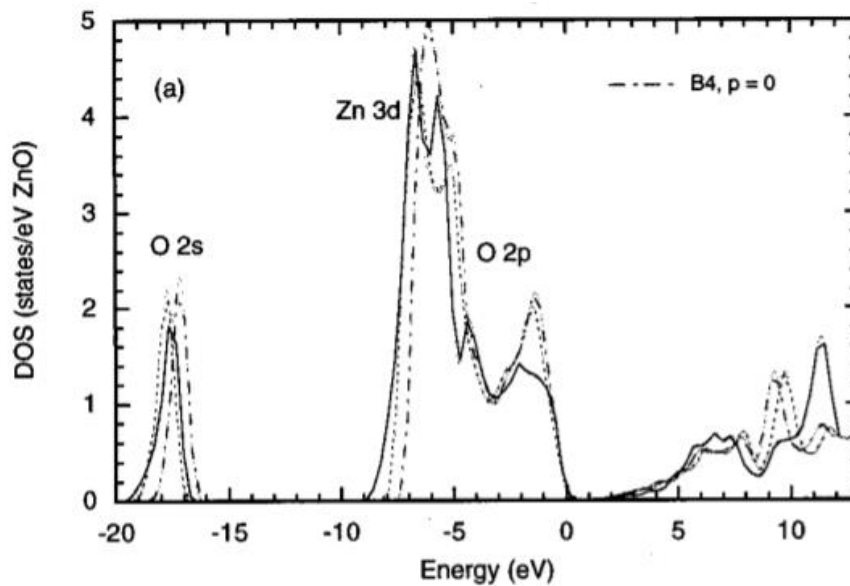
Πίνακας 2.1 Ιδιότητες του ZnO

Ενεργειακό Χάσμα	3.2 - 3.4
Ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου	60meV
Ατομική Μάζα	81.381
resistivity	6.16 $\mu\Omega$ cm
Bulk resistivity	7.14 Ω cm
Πυκνότητα	5.606 g/cm ³

2.3.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί από τους οποίους προκύπτουν οι ηλεκτρικές ιδιότητες βασίζονται στην επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham, στα πλαίσια της DFT, με χρήση των κατάλληλων συναρτησιακών για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής-συσχετισμού των ηλεκτρονίων (exchange-correlation functionals) και των κατάλληλων πακέτων ψευδοδυναμικών. Η εκλογή αυτών, που γίνεται με γνώμονα τη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, έχει οδηγήσει σε μια πληθώρα θεωρητικών προσεγγίσεων με μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους. Στην παρακάτω εικόνα, παριστάνεται η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων (density of states) για τη δομή του βουρτσίτη. Το μηδέν του άξονα της ενέργειας αντιστοιχεί στην μέγιστη κατειλημμένη ζώνη σθένους, και το ενεργειακό χάσμα προκύπτει ~ 3 eV. Όπως είναι εμφανές, η ζώνη σθένους κυριαρχείται από τα 2p τροχιακά του οξυγόνου, ενώ οι χαμηλότερες ενεργειακά στάθμες, γύρω στα -9 eV αντιστοιχούν στα 3d τροχιακά του

ψευδαργύρου. Αντίστοιχα, στις πρώτες στάθμες αγωγιμότητας κυρίαρχη συνεισφορά έχουν τα 3s-τροχιακά του Zn. Τα παραπάνω είναι εμφανή στο Σχήμα 2.8.

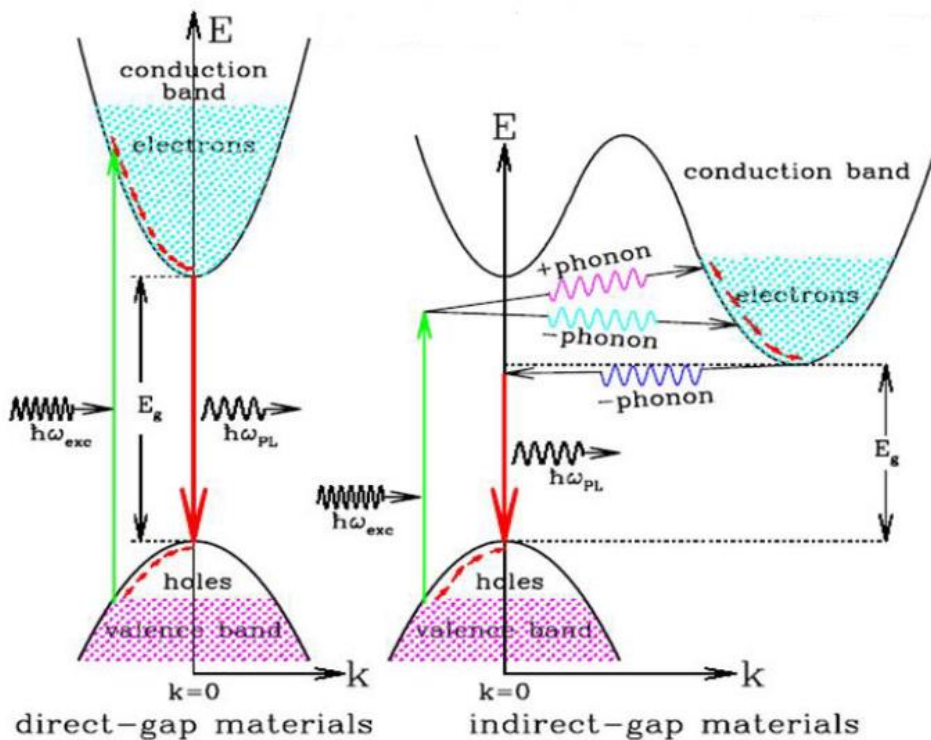


Σχήμα 2.8: Διάγραμμα Πυκνότητας Ενεργειακών καταστάσεων σε συνάρτηση με την ενέργεια. Δείχνει τη συνεισφορά κάθε είδους τροχιακού στις ενεργειακές στάθμες των διαφόρων τροχιακών.

2.3.2 Οπτικές ιδιότητες

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της φωταύγειας και των γραμμών εκπομπής του οξειδίου του ψευδαργύρου. Στους ημιαγωγούς, η εμφάνιση φασματικών γραμμών εκπομπής είναι το αποτέλεσμα της μετάβασης ενός ηλεκτρονίου από μια υψηλότερη σε μια χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Αντίστροφα, η διέγερση μέσω ακτινοβολίας ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, επιφέρει τη δημιουργία μιας θετικά φορτισμένης οπής στην προηγουμένως κατειλημμένη θέση. Η αμοιβαία αλληλεπίδραση μέσω της ηλεκτροστατικής δύναμης *Coulomb* μεταξύ τους έχει ως αποτέλεσμα τη γέννηση ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, το οποίο συνηθέστερα καλείται *εξιτόνιο*, με ενέργεια σύνδεσης αρκετά χαμηλότερη από το ενεργειακό χάσμα. Η διαδικασία επανένωσής τους επιτυγχάνεται μέσω δύο δυνατών μηχανισμών: της **επανασύνδεσης μέσω ακτινοβόλησης** (*radiative recombination*) και **χωρίς ακτινοβόληση** (*non-radiative recombination*), τους οποίους θα εξετάσουμε εκτενέστερα. Η πρώτη διαδικασία εσωτερικών οπτικών μεταβάσεων περιλαμβάνει μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων του εξιτονίου, ενός δότη (*n-type*) και ενός αποδέκτη (*p-type*) και ακολουθείται από την εκπομπή ενός φωτονίου ενέργειας ίσης ή περίπου ίσης με το ενεργειακό χάσμα (Σχ. 2.10). Ο δεύτερος όμως μηχανισμός περιλαμβάνει και ανταλλαγές ενέργειας με το πλέγμα, που οδηγεί σε

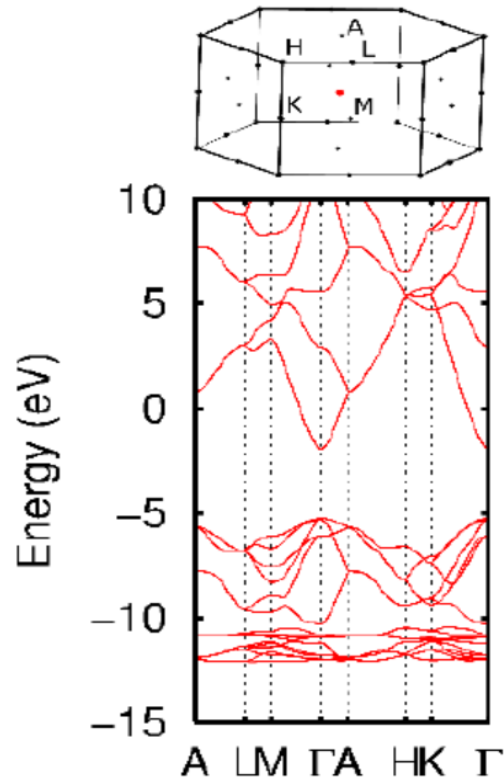
φωνονικούς τρόπους ταλάντωσης (Σχ. 2.9). Τυχούσες ατέλειες, όπως κενές θέσεις ατόμων (vacancies), μετατοπίσεις (dislocations) ή παρένθετη ύπαρξη άλλων ατόμων στο πλέγμα (interstitials) μπορούν να παράγουν νέες ενεργειακές στάθμες, εντός του ενεργειακού χάσματος, οι οποίες με τη σειρά τους δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης, και κατά συνέπεια συνεισφέρουν στους δύο μηχανισμούς επανασύνδεσης. Οι οπτικές αυτές μεταβάσεις, οι οφειλόμενες σε πλεγματικές ατέλειες ονομάζονται εξωτερικές (extrinsic).



Σχήμα 2.9: Διαγράμματα φωτονικών διεγέρσεων σε άμεσα και έμμεσα ενεργειακά χάσματα.

Οι οπτικές ιδιότητες του υλικού γίνονται εμφανείς από το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών $E(k)$, όπως αυτό που ακολουθεί (Σχ. 2.10), από υπολογισμό για το bulk ZnO υλικό. Στο πρώτο σχήμα αναπαρίσταται η ζώνη Brillouin, και η διαδρομή μέσω των σημείων μέγιστης συμμετρίας $A - L - M - \Gamma - A - H - K - \Gamma$ μέσα σε αυτή, κατά μήκος της οποίας εκτελείται ο υπολογισμός των ενεργειακών ζωνών. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ανώτερης στάθμης σθένους (VBM – valence band maximum) και της κατώτερης στάθμης αγωγιμότητας (CBM – conduction band minimum) σε αυτή την περίπτωση προκύπτει γύρω στα 3,35 eV. Σε αυτό το διάγραμμα, το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας συμπίπτουν στο σημείο Γ ($k=0$), συνεπώς ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται από ευθύ ενεργειακό χάσμα. Το γεγονός αυτό, που είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές (όπως

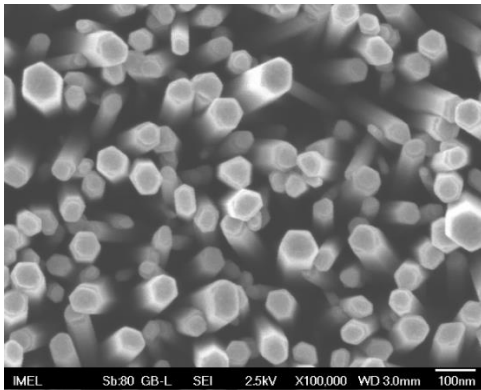
συζητήθηκε στο 1^ο κεφάλαιο), σημαίνει ότι για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ανώτερη κατάσταση σθένους στην κατώτερη αγωγιμότητας απαιτείται ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση με το ενεργειακό χάσμα.



Σχήμα 2.10: Ενεργειακό διάγραμμα του κρυστάλλου ZnO όπου φαίνονται τα σημεία συμμετρίας.

2.5 Μέθοδοι ανάπτυξης νανοραβδίων οξειδίου του ψευδαργύρου

Μονοδιάστατες νανοδομές ερευνώνται εκτεταμένα αρκετά χρόνια τώρα. Οι τρεις πιο ενεργές έρευνες μονοδιάστατων νανοδομών είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα ¹⁴, τα νανοραβδία ή νανονήματα πυριτίου και τα **νανοραβδία οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO NRs)**. Οι περιοχές που βρίσκει εφαρμογή η τεχνολογία των νανοραβδίων είναι ποικίλες και η αιτία βρίσκεται στον κβαντικό περιορισμό (quantum confinement), στις 2 διαστάσεις, που υπόκεινται τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν ελεύθερα μέσα στη νανοδομή. Ο πιο σωστός τρόπος να ονομάσουμε τις δομές αυτές είναι **ψεύδο - μονοδιάστατες** διότι προφανώς έχουν παραπάνω από μια διαστάσεις (Σχ. 2.11). Η ονομασία μονοδιάστατες προέρχεται από τον αριθμό των διαστάσεων στις οποίες επιτρέπεται στα ηλεκτρόνια να κινηθούν.



Σχήμα 2.11: Ψεύδο - μονοδιάστατες νανοδομές οξειδίου του ψευδαργύρου. Παρατηρείται η εξαγωνική δομή των νανοραβδίων ZnO. Οι δομές αναπτύχθηκαν ως μέρος της εν λόγω εργασίας μέσω της υδροθερμικής μεθόδου στο INN του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και η εικόνα προέρχεται από το μικροσκόπιο SEM του ινστιτούτου.

Μια δομή νανοραβδίου μπορεί να θεωρηθεί λοιπόν μονοδιάστατη εάν η διάμετρος του είναι της τάξης των *100 nm*.

Τα νανοραβδία ZnO βρίσκονται ανάμεσα στις πιο υποσχόμενες ημιαγωγικές νανοδομές που ερευνώνται σήμερα για μια πληθώρα ηλεκτρονικών, οπτικών και άλλων εφαρμογών, όπως είδαμε και στο *Κεφάλαιο 1*. Για αυτό το λόγο έχει αναπτυχθεί από ποικίλες ομάδες ένα πλήθος από στρατηγικές σχετικά με τη σύνθεση και την ανάπτυξη των ZnO νανοραβδίων. Αυτές οι στρατηγικές ανάπτυξης μπορούν να χωριστούν με βάση τις θερμοκρασίες που απαιτούνται για την δημιουργία των εν λόγω νανοραβδίων. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τεχνικές που

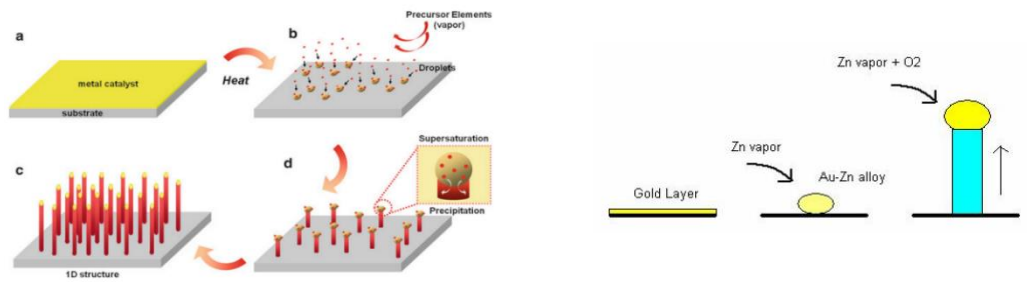
απαιτούν πολύ **χαμηλές θερμοκρασίες** (< 90 °C) οι οποίες ονομάζονται **υδάτινες χημικές (ACG - Aqueous Chemical Growth)** ή απλώς **υδροθερμικές (hydrothermal growth)** και τεχνικές που απαιτούν **υψηλές θερμοκρασίες** (> 500 °C) με κυριότερη την μέθοδο *Αερίου - Υγρού - Στερεού* γνωστή και ως **VLS (Vapour - Liquid - Solid)**. Οι δύο κατηγορίες διαχωρίζονται επίσης με βάση την φυσική κατάσταση που βρίσκεται το υλικό κατά τη διαδικασία ανάπτυξης ως *φάση διαλύματος (solution)* και *φάση αερίου (vapour)* αντίστοιχα.

2.5.1 Τεχνικές Υψηλής Θερμοκρασίας και αέριας φάσης

Σύνθεση Νανοραβδίων ZnO με την τεχνική φάσης αερίου (*vapour phase synthesis*):

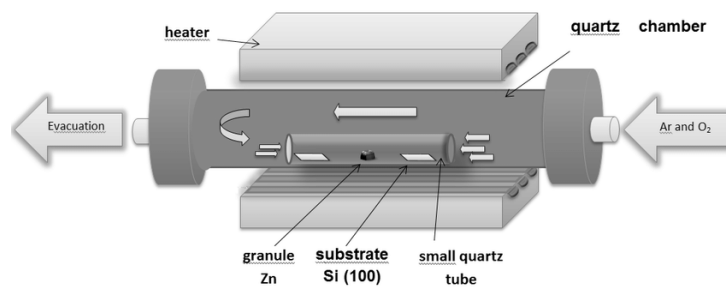
1. Η μέθοδος VLS είναι μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους ανάπτυξης μονοδιάστατων κρυσταλλικών υλικών στην κατηγορία της φάσης αερίου και των υψηλών θερμοκρασιών. Η μονοδιάστατη ανάπτυξη υλικών αναπτύχθηκε πριν από περίπου 60 χρόνια στη βιομηχανία πυριτίου (Si) και η μέθοδος VLS προτάθηκε για ευρύτερη χρήση από τον Wagner το 1964 για whiskers Πυριτίου¹⁵. Η ανάπτυξη ενός κρυστάλλου με απευθείας απορρόφηση μιας ουσίας σε αέρια μορφή πάνω σε ένα στερεό υπόστρωμα είναι γενικά μια πολύ αργή διαδικασία. Για αυτό το λόγο η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα μεταλλικό καταλύτη. Στο Σχήμα 2.12 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση του VLS μηχανισμού. Ο μηχανισμός για την ανάπτυξη ZnO νανοραβδίων λαμβάνει χώρα ως εξής:

- Εναποτίθεται ένα λεπτό υμένιο χρυσού - Au (~ 1-10nm) πάνω σε ένα wafer πυριτίου με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης (thermal evaporation) ή της καθοδικής ιοντοβολής (sputtering).
- Το υπόστρωμα υπόκειται σε ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες το λεπτό υμένιο μετατρέπεται σε νάνο-σταγονίδια (nanosized droplets) χρυσού τα οποία θα αποτελέσουν τα σημεία πυρήνωσης (nucleation points) των νανοραβδίων.
- Το υπό ανάπτυξη υλικό, στην περίπτωση μας το ZnO, προετοιμάζεται σε αέρια μορφή μέσα σε ένα φούρνο κενού σωλήνα (vacuum tube furnace) (Σχ. 2.13) τοποθετώντας το αρχικά σε μορφή σκόνης.
- Μέσα στο φούρνο τοποθετείται και το υπόστρωμα με το υμένιο χρυσού, πάνω στο οποίο θα δημιουργηθούν τα νανοραβδία, και κατόπιν αρχίζει η απορρόφηση των ατμών Zn από τα σταγονίδια Au.



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση των βημάτων που απαιτούνται για την ανάπτυξη νανοραβδίων με τη μέθοδο VLS

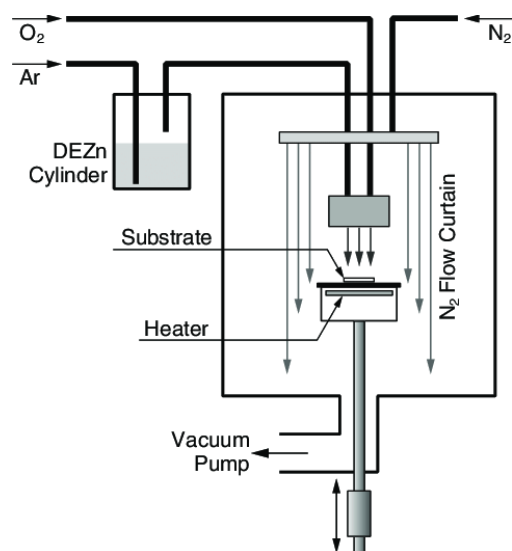
- Ως αποτέλεσμα δημιουργείται ένα κράμα Zn - Au σε υγρή μορφή στο οποίο τελικά το Zn φτάνει σε υπερκορεσμό. Τότε συμβαίνει καρακρήμιση (precipitation) του ZnO έξω από τη διεπιφάνεια του υγρού κράματος.



Σχήμα 2.13: Ο φούρνος κενού σωλήνα που χρησιμοποιείται στη μέθοδο VLS

- Υπάρχει μία ακόμα μέθοδος στην κατηγορία των υψηλών θερμοκρασιών η οποία δεν απαιτεί τη χρήση κάποιου μεταλλικού καταλύτη. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται *Metal Organic Chemical Vapour Deposition - MOCVD*. Οι θερμοκρασίες είναι ακόμα σχετικά υψηλές και κυμαίνονται από 300 - 900 °C. Με αυτή τη μέθοδο παρατηρείται εξάλειψη των ατελειών λόγω του μεταλλικού καταλύτη που υπάρχει στη μέθοδο VLS και έτσι παράγονται νανοραβδία ZnO υψηλότερης καθαρότητας (high-purity nanorods). Βασικό χαρακτηριστικό της εν λόγω μεθόδου για την ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO είναι η χρήση του DEZ (DiethylZinc) με χημικό τύπο - $(C_2H_5)_2Zn$ - και του οξειδίου του αζώτου - N_2O - ως πηγές του ψευδαργύρου και του οξυγόνου αντίστοιχα.

Παρόμοιες μέθοδοι ανάπτυξης σε αυτή την κατηγορία είναι η *MBE (Molecular Beam Epitaxy)*, η *PVD (Physical Vapour Deposition)*, η *PLD (Pulsed Laser Deposition)* και η *MOVDP (Metal Organic Vapour Phase Deposition)*.



Σχήμα 2.14: Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης MOCVD

2.5.2 Τεχνικές Χαμηλής Θερμοκρασίας ή φάσης διαλύματος

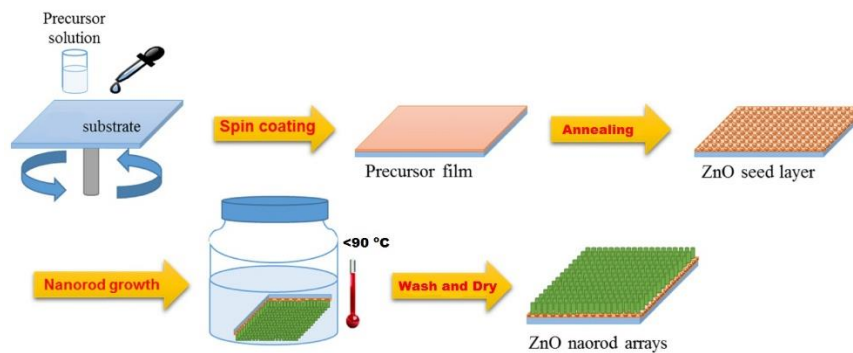
Σύνθεση Νανοραβδίων με την τεχνική φάσης διαλύματος χαμηλής θερμοκρασίας (*solution phase synthesis - low temperature*)

Η ικανότητα ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO υψηλής καθαρότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι επιτακτικής ανάγκης για τη ανάπτυξη οπτικών και ηλεκτρονικών συσκευών με μια μεγαλύτερη ελευθερία ως προς την επιλογή του υποστρώματος. Εύκαμπτα υποστρώματα πρόκειται να αποτελέσουν βασικό πυλώνα στις επόμενες τεχνολογίες και έτσι απαιτούν διαδικασίες χαμηλής θερμοκρασίας για την επεξεργασία τους. Οι τεχνικές χαμηλής θερμοκρασίας (όπως είναι αυτές της φάσης διαλύματος) έχουν πολλά ακόμα πλεονεκτήματα συγκριτικά με τις τεχνικές φάσης αερίου όπως **χαμηλό κόστος**, **επεκτασιμότητα** και **ευκολία στο χειρισμό**. Ακόμα, είναι φιλικές ως προς το περιβάλλον εφόσον τα διαλύματα είναι υδάτινα.

1. Η πιο διαδεδομένη τεχνική χαμηλής θερμοκρασίας είναι η **υδροθερμική ανάπτυξη (hydrothermal growth)** η οποία ακολουθήθηκε και στην εν λόγω εργασία και θα αναπτυχθεί περαιτέρω στη συνέχεια. Η γενική διαδικασία που ακολουθείται για την ανάπτυξη των νανοραβδίων είναι η εξής:

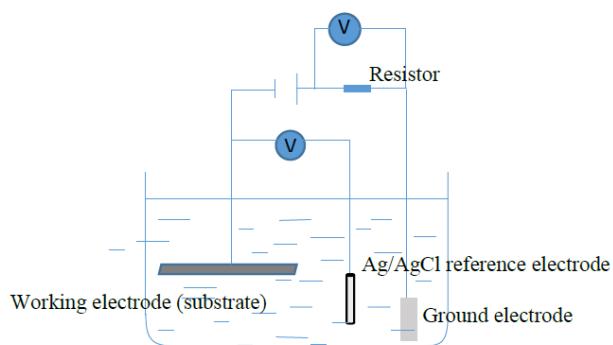
- Ένα λεπτό υμένιο ZnO επιστρώνεται πάνω σε κάποιο υπόστρωμα συνήθως με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης (*spin coating*). Στη συνέχεια το υπόστρωμα οδηγείται για ανόπτηση και το υμένιο ZnO μετατρέπεται σε ένα **στρώμα πυρήνωσης (seeding layer)** το οποίο παρέχει τα σημεία στα οποία θα αναπτυχθούν τα νανοραβδία ZnO λόγω της μείωσης του θερμοδυναμικού φράγματος (*thermodynamic barrier*) ¹⁶.

- Άλατα ψευδαργύρου τα οποία παρέχουν ιόντα (Zn^{2+}) και μια αλκαλική ουσία (όπως το καυστικό νάτριο - $NaOH$ ή η μεθенаμίνη - $HMTA$) τοποθετούνται σε ένα υδατικό διάλυμα το οποίο αποτελεί τον πρόδρομο (*precursor*) της ανάπτυξης των νανοραβδίων.
- Το υπόστρωμα με το υμένιο ZnO βυθίζονται μέσα στο **διάλυμα ανάπτυξης** (*growth solution*) σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (*growth temperature*), συνήθως $< 90\text{ }^{\circ}C$, και για ένα συγκεκριμένο χρόνο ανάπτυξης (*growth time*).
- Το τελικό υπόστρωμα, με τα ανεπτυγμένα νανοραβδία ZnO , καθαρίζεται διεξοδικά με απιονισμένο νερό (*DI water*) και στεγνώνεται.



Σχήμα 2.15: Σχεδιάγραμμα της υδροθερμικής μεθόδου

2. Μια ακόμη διαδεδομένη μέθοδος χαμηλής θερμοκρασίας και φάσης διαλύματος είναι η **ηλεκτροχημική εναπόθεση (Electrochemical Deposition)** η οποία μπορεί να θεωρηθεί μια επέκταση της απλής υδροθερμικής μεθόδου. Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου στο διάλυμα της ανάπτυξης έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μιας ανομοιόμορφης κατανομής των ιόντων που υπάρχουν μέσα σε αυτό. Αυτό συμβαίνει διότι η κάθοδος ελκύει τα κατιόντα που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα (στην περίπτωση μας κατιόντα ψευδαργύρου Zn^{2+}). Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται κυμαίνεται στα 0.8 V και 1.2 V και όσο μεγαλύτερη είναι τόσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοραβδίων. Η ηλεκτροχημική εναπόθεση στηρίζεται στο φαινόμενο της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (*redox reaction*) που λαμβάνει χώρα στα δύο ηλεκτρόδια μέσα στο διάλυμα όταν σε αυτά εφαρμοστεί μια τάση συνεχούς ρεύματος (*DC power supply*) (Σχήμα 2.16).

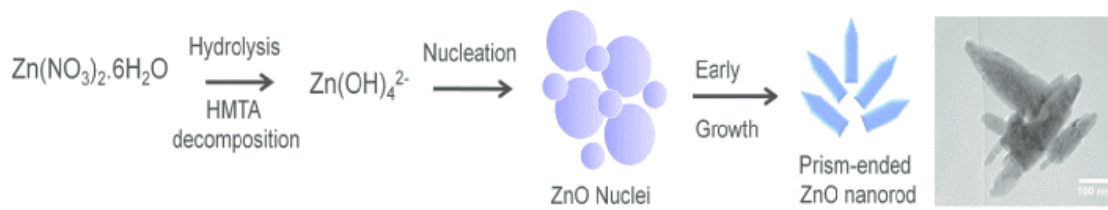


Σχήμα 2.16: Σχεδιάγραμμα της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης για τη δημιουργία νανοραβδίων ZnO

2.6 Υδροθερμική ανάπτυξη Νανοραβδίων ZnO

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως η υδροθερμική ανάπτυξη των νανοραβδίων βασίζεται σε 2 βασικές ενέργειες. Στην επίστρωση των υποστρωμάτων με ένα υμένιο πυρήνωσης (**seeding layer**) το οποίο θα παρέχει τα σημεία από τα οποία θα ξεκινήσει η ανάπτυξη των νανοραβδίων, καθώς και στη βύθιση αυτών των δειγμάτων σε ένα υδατικό διάλυμα Νιτρικού Ψευδαργύρου (Zinc Nitrate Hexahydrate), με χημικό τύπο $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, και μεθenaμίνης (Hexamethylenetetramine - HMTA), με χημικό τύπο $C_6H_{12}N_4$. Το υδατικό αυτό διάλυμα ονομάζεται **διάλυμα ανάπτυξης (growth solution)**. Παρακάτω φαίνονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των νανοραβδίων ZnO.

Αντίδραση αποσύνθεσης (Decomposition reaction):	$C_6H_{12}N_4 + 6H_2O \xrightarrow{heat} 6H_2CO + 4NH_3$
Αντίδραση παροχής υδροξυλίων (Hydroxyl supply reaction):	$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$
Αντίδραση υπερκορεσμού (Supersaturation reaction):	$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$
Αντίδραση ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO (Formation of ZnO nanorods reaction):	$Zn(OH)_2 \xrightarrow{heat} ZnO + H_2O$



Σχήμα 2.17: Σχηματικά η διαδικασία ανάπτυξης των ZnO NRs

Μια βασική παράμετρος για την βελτιστοποίηση της ανάπτυξης των νανοραβδίων είναι ο έλεγχος του υπερκορεσμού των αντιδρώντων. Πιστεύεται ότι **υψηλά επίπεδα υπερκορεσμού** ευνοούν την **πυρηνοποίηση** ενώ **χαμηλά επίπεδα** ευνοούν την **κρυσταλλική ανάπτυξη**. Αν παραχθεί μεγάλη ποσότητα υδροξυλίων (OH^-) σε σύντομο χρονικό διάστημα, τα κατιόντα Zn^{2+} στο διάλυμα θα κατακρημνιστούν γρήγορα και θα δημιουργήσουν ίζημα λόγω του υψηλού pH. Επομένως, τα κατιόντα Zn^{2+} θα συνεισφέρουν πολύ λίγο στη κρυσταλλική ανάπτυξη εμποδίζοντας την περαιτέρω ανάπτυξη των νανοραβδίων. Έτσι, η συγκέντρωση των υδροξυλίων θα πρέπει να είναι ελεγχόμενη και να διατηρείται σε χαμηλά σχετικά επίπεδα καθ'όλη τη διάρκεια της ανάπτυξης (**growth time**). Αυτός ο σκοπός επιτυγχάνεται με τη χρήση της **HMTA** στο διάλυμα όπως αναφέρεται σε διάφορες βιβλιογραφίες ¹⁷

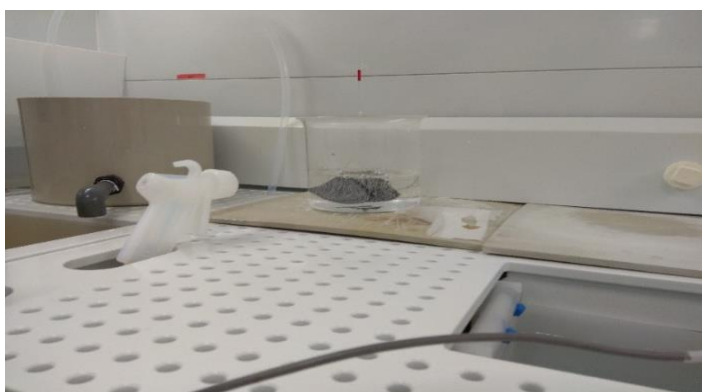
Κεφάλαιο 3

Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO με υδροθερμικές τεχνικές

3.1 Προεργασία της ανάπτυξης

3.1.1 Προετοιμασία/Καθαρισμός των υποστρωμάτων

Η προετοιμασία των υποστρωμάτων πάνω στα οποία θα πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των ZnO νανοραβδίων αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά βήματα της συνολικής διαδικασίας. Για να αποφευχθεί η μόλυνση των υποστρωμάτων από ακαθαρσίες και σκόνες που μπορεί να βρίσκονται στην ατμόσφαιρα απαιτείται προσεκτικός καθαρισμός καθώς και φύλαξη αυτών σε τρυβλία. Όπως είναι λογικό το επιτρεπτό όριο μεγέθους σωματιδίων που μολύνουν μια μικροκατασκευή μειώνεται ανάλογα με την τάξη μεγέθους αυτής. Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες σχετικά με τον καθαρισμό των υποστρωμάτων και αυτές είναι: *υγρός χημικός καθαρισμός* (wet chemical cleaning) και *στεγνός καθαρισμός* (dry cleaning). Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην εν λόγω εργασία ο καθαρισμός που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στην κατηγορία των υγρών χημικών καθαρισμών και ονομάζεται *piranha*.



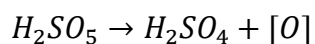
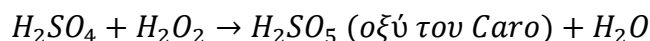
Σχήμα 3.1: Η διαδικασία καθαρισμού υποστρωμάτων με τη υγρή χημική μέθοδο *piranha*

Το διάλυμα ή η εγχάραξη *piranha* αποτελείται από ένα μίγμα θειικού οξέος (H_2SO_4) ή κοινός βιτριόλης και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ή κοινός οξυζενέ. Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν η διαδικασία καθαρισμού ήταν η εξής:

- Σε ένα ποτήρι ζέσεως, ειδικό για καθαρισμό *piranha*, τοποθετούμε τα δύο υγρά χημικά, θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου, σε κατάλληλες αναλογίες. Πολύ σημαντικό σε αυτό το στάδιο είναι να τοποθετηθεί πρώτα το H_2O_2 και στη συνέχεια το H_2SO_4 . Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 350 mL H_2SO_4 και 350 mL H_2O_2 ,
- Στη συνέχεια, τοποθετούμε τα υποστρώματα μέσα στο διάλυμα του *piranha* και τα αφήνουμε για 20min (Σχ. 3.1).
- Ξεπλένουμε καλά τα υποστρώματα με DI βάζοντας τα δείγματα στο bath με το απιονισμένο νερό, επιλέγοντας τον καθαρισμό **QDR** και κάνοντας *drain* μέχρι η ειδική αντίσταση να γίνει $\geq 10 M\Omega \cdot cm$.
- Τέλος, στεγνώνουμε διεξοδικά με συμπιεσμένο αέρα αζώτου για να φύγουν σταγόνες και υγρασία.

Ο καθαρισμός *piranha* επειδή είναι ισχυρά οξειδωτικός αφαιρεί από την επιφάνεια κυρίως μεταλλικούς και οργανικούς ρύπους. Επίσης, προσθέτει στις επιφάνειες μόρια υδροξυλίου (OH) με συνέπεια να τις μετατρέπει σε υδροφιλικές. Ακόμα, λόγω της αυτό-αποσύνθεσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου το διάλυμα του *piranha* θα πρέπει να μην αποθηκεύεται καθώς και να παρασκευάζεται καινούργιο σε κάθε καθαρισμό. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα μέσα στο μίγμα είναι *εξωθερμική* και η θερμοκρασία στην οποία φτάνει το διάλυμα είναι περίπου $120^\circ C$.

Αξίζει να αναφερθεί πως η οξειδωτική ισχύς του διαλύματος *Piranha* οφείλεται στο σχηματιζόμενο υπεροξομονοθειικό οξύ, γνωστό και ως *οξύ του Caro*, το οποίο διασπάται παρέχοντας το δραστικότερο ατομικό οξυγόνο:



Ακόμα, σε πολλές περιπτώσεις έγινε καθαρισμός των υποστρωμάτων με τη συμβατική μέθοδο καθαρισμού. Αυτή η μέθοδος αφορά τον καθαρισμό των δειγμάτων με τη χρήση 1.ακετόνης, 2.ισοπροπανόλης και 3.απιονισμένου νερού με ακριβώς αυτή τη σειρά.

3.1.2 Δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης (*Seeding Layer Deposition*)

Κάποιες τυπικές μέθοδοι για τη δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης είναι η θερμική αποσύνθεση του Zinc Acetate σε αιθανόλη και η επίστρωση του διαλύματος με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης (spin coating), η εναπόθεση με ιοντοβολή (sputtering) και η φυσική απόθεση ατμών (PVD). Προκειμένου να δημιουργηθούν οι «σπόροι» ZnO (ZnO seeds) πρέπει να γίνει ανόπτηση (annealing) του υποστρώματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Εκτενής μελέτη της ελάχιστης θερμοκρασίας που απαιτείται για τον σχηματισμό επιφανειακών σημείων πυρήνωσης πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου έχει γίνει από τους Greene et al.¹⁸. Βρέθηκε ότι απαιτείται θερμοκρασία τουλάχιστον 100 μέχρι περίπου 350 °C. Τα αποτελέσματα αναφέρουν πως θερμοκρασίες ανάμεσα στους 150 και 200 °C είναι ζωτικής σημασίας για την ευθυγράμμιση των σημείων πυρήνωσης (alignment of seeds) ενώ μεγαλύτερες θερμοκρασίες ανόπτησης προάγουν την κρυσταλλικότητα των σημείων καθώς και την ανάπτυξη των νανοραβδίων. Οι Buruah και Dutta¹⁹ έχουν αναφέρει ότι ένα ομοιόμορφο υμένιο από ZnO νανοσωματίδια μπορεί να παρατηρηθεί όταν έχει πραγματοποιηθεί ανόπτηση μεγαλύτερη από 350 °C. Οι Ghayour et al.²⁰ έχουν αναφέρει επίσης την επίδραση του στρώματος πυρήνωσης στην ευθυγράμμιση και μορφολογία των ZnO νανοραβδίων. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως με την αύξηση του πάχους μειώνεται τόσο η πυκνότητα όσο και το μήκος των νανοραβδίων.

Αξίζει να αναφερθεί, ότι η ανάπτυξη των ZnO νανοραβδίων πάνω σε υπόστρωμα χρυσού (Au) αλλά και σε άλλα μπορεί να επιτευχθεί και με την **απουσία του στρώματος πυρήνωσης (seedless growth)** με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας υδροξειδίου του αμμωνίου (NH₄OH) στο διάλυμα της ανάπτυξης. Ο χρυσός συγκεκριμένα χρησιμοποιείται ως ένα ενδιάμεσο στρώμα πάνω από το υπόστρωμα με τη μορφή λεπτού υμενίου και συνεισφέρει στην ανάπτυξη των νανοραβδίων²¹.

Τεχνική Spin-Coating ή sol-gel

Στα πειράματα ανάπτυξης ZnO νανοραβδίων που πραγματοποιήθηκαν το στρώμα πυρήνωσης οξειδίου του ψευδαργύρου (seeding layer of ZnO) δημιουργήθηκε με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης ή **spin-coating**. Ακόμα, σε κάποια από τα δείγματα το στρώμα πυρήνωσης δημιουργήθηκε με τη μέθοδο **atomic layer deposition (ALD)** και με τη μέθοδο της

ιοντοβολής/θρυμματισμού (sputtering) πάνω σε υποστρώματα: 1. Πυριτίου (Si) και 2. Οξειδίου του πυριτίου (SiO₂).

Φυσικά, εξαιρούνται από τη μέθοδο τα πειράματα που αφορούσαν την ανάπτυξη νανοραβδίων χωρίς στρώμα πυρήνωσης (*seedless growth of ZnO NRs*) τα οποία πραγματοποιήθηκαν πάνω σε υποστρώματα Si, SiO₂ και Au.

Στο παρόν υποκεφάλαιο θα αναλύσουμε κυρίως την μέθοδο **spin-coating** η οποία ήταν η βασικότερη που χρησιμοποιήθηκε στα παρακάτω πειράματα. Η μέθοδος είναι αρκετά απλή και κάνει χρήση ενός κολλοειδούς μείγματος. Συνοπτικά, αναφέρουμε ότι υπάρχουν τρεις μορφές μειγμάτων: τα διαλύματα, τα αιωρήματα και τα κολλοειδή. Τα **κολλοειδή** είναι μορφές μειγμάτων με διεσπαρμένα σωματίδια, τα οποία έχουν διαστάσεις από 1 έως 1000 nm. Τα σωματίδια αυτά παραμένουν διεσπαρμένα στο διαλύτη και δεν καταβυθίζονται. Επίσης να σημειωθεί ότι υπάρχει ομοιόμορφη διασπορά των δύο ουσιών στο κολλοειδές. Όταν λοιπόν διασπείρουμε ένα στερεό σε ένα υγρό τότε δημιουργείται ένας πηκτής ή *gel*. Γι'αυτό το λόγο η μέθοδος *spin-coating* πολλές φορές ονομάζεται και τεχνική **sol-gel**.

Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σε ένα κολλοειδές μείγμα

Αξίζει να αναφερθεί πως σε ένα κολλοειδές υπάρχει ποικιλία αλληλεπιδράσεων. Τα διεσπαρμένα σωματίδια έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος και είναι συμπαγή. Έτσι, κάποιο σωματίδιο παρεμποδίζεται στερεοχημικά από ένα άλλο σωματίδιο στην προσπάθειά του να καταλάβει ένα συγκεκριμένο χώρο που έχει ήδη καταληφθεί από το προηγούμενο σωματίδιο. Τα περισσότερα κολλοειδή αποτελούνται από διεσπαρμένα σωματίδια τα οποία εμφανίζουν φορτίο. Έτσι, μπορούν να έλξουν αντίθετου φορτίου σωματίδια και να απωθήσουν ομώνυμα φορτισμένα. Ακόμα, υπάρχουν δυνάμεις *Van der Waals* οι οποίες είναι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται σε όλα τα σωματίδια φορτισμένα και ουδέτερα. Ειδικά όμως για τα κολλοειδή συστήματα που τα διεσπαρμένα σωματίδια είναι σημαντικών διαστάσεων οι δυνάμεις αυτές είναι ιδιαίτερα ισχυρές. Επίσης, λόγω του 2^{ου} θερμοδυναμικού νόμου, η εντροπία σε ένα οποιοδήποτε κλειστό σύστημα τείνει να αυξάνει. Τελικά, κάθε κολλοειδές σωματίδιο δέχεται την επίδραση δύο αντίθετων δυνάμεων, μιας ελκτικής και μιας απωστικής. Όταν οι ελκτικές δυνάμεις πλεονεκτούν, τότε τα κολλοειδή σωματίδια συσσωματώνονται και δημιουργούν ακόμα μεγαλύτερων διαστάσεων σωματίδια. Αυτά πλέον δεν μπορούν να είναι διεσπαρμένα και καταβυθίζονται. Η αλλαγή στη *θερμοκρασία*, στην *υγρασία* ή στο *pH* του *sol-gel* διαλύματος μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το φορτίο των σωματιδίων και να τα οδηγήσει τελικά σε συσσωμάτωση και καταβύθιση. Αυτό το φαινόμενο, όπως θα δειχτεί παρακάτω

εμφανιζόταν σε κάποια παρασκευασμένα sol-gel διαλύματα και μελετήθηκε η επίδραση του στην ανάπτυξη των νανοραβδίων.



Σχήμα 3.2: Καταβύθιση ενός κολλοειδούς.

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ σε μορφή σκόνης, ως διεσπαρμένη ουσία. Η αιθανόλη που χρησιμοποιείται είναι της εταιρίας *Carlo Erba Reagents* και ο οξικός ψευδάργυρος της εταιρίας *Merck*. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

1. Σε ένα γυάλινο μπουκάλι τοποθετείται η ποσότητα της αιθανόλης (80mL) και εν συνεχεία προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα Zinc Acetate Dihydrate (0,7024g) ώστε να προκύψει η επιθυμητή συγκέντρωση.
2. Στη συνέχεια, στο μπουκάλι εισάγεται μαγνητικός αναδευτήρας και τοποθετείται σε μια θερμαντική πλάκα (hot plate) πάνω στην οποία αναδεύεται υπό σταθερή θερμοκρασία στους 60 °C για 60 min (το hot plate πρέπει να βρίσκεται στους 130 °C ώστε να επιτύχουμε την επιθυμητή θερμοκρασία στο εσωτερικό του διαλύματος).

Συγκέντρωση του Διαλύματος Sol-gel

Η συγκέντρωση του διαλύματος sol-gel που παρασκευαζόταν για τη δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης, το οποίο ονομάστηκε *E-gel*, ήταν $C = 40 \text{ mM}$ και οι ποσότητες της αιθανόλης και του οξικού ψευδάργυρου που απαιτούνταν ήταν:

Ethanol	80mL
Zinc Acetate	0,7024g



Σχήμα 3.3: Αριστερά: Η χημική συσκευασία της σκόνης Zinc Acetate Dihydrate από την εταιρία Merck. Δεξιά: Παρασκευασμένο διάλυμα (80mL) sol-gel συγκέντρωσης 40 mM

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγινε χρήση αιθανόλης (ethanol) - C_2H_5OH ως διαλύτης και διϋδρικός οξικός ψευδάργυρος (Zinc Acetate Dihydrate) - $C_4H_{10}O_6Zn$ ή

του οξικού ψευδάργυρου που απαιτούνταν ήταν: Εφόσον παρασκευαστεί το διάλυμα *E-gel* και αφεθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για ένα 24ωρο ακολουθεί η επίστρωση των δειγμάτων. Για τη επίστρωση γίνεται χρήση ενός φυγόκεντρου (spinner) και μιας θερμαντικής πλάκας (Σχ. 3.4).

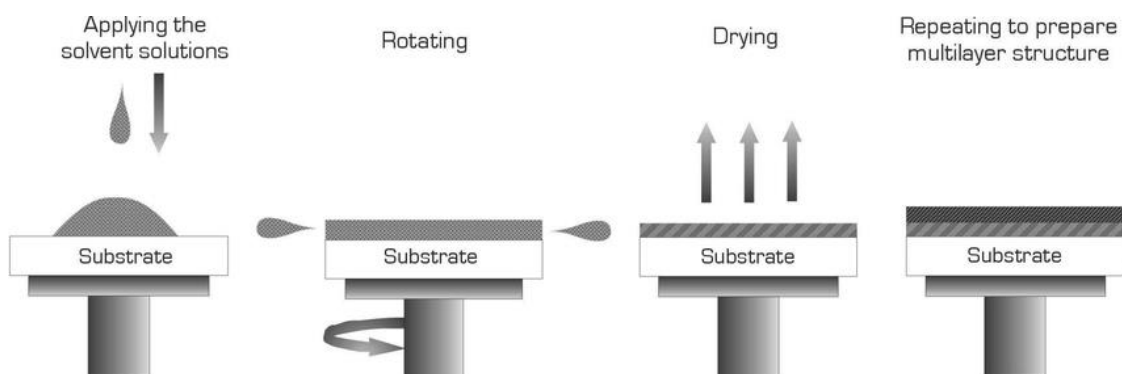


Σχήμα 3.4: Αριστερά: Φυγόκεντρος(Spinner), δεξιά: θερμαντική πλάκα (hot plate)

Η διαδικασία της επίστρωσης έχει ως εξής:

1. Αρχικά, ρυθμίζουμε τον spinner στα 1000rpm (ή 17 rps), για χρόνο λειτουργίας 30 sec. Το υπόστρωμα στη συνέχεια τοποθετείται στο spinner και ενεργοποιείται η αντλία κενού για τη συγκράτηση του.
2. Με μια σύριγγα συλλέγεται ποσότητα από το E-gel και ενσταλάζεται πάνω στο υπόστρωμα αφού πρώτα φιλτραριστεί με ειδικό φίλτρο.
3. Έπειτα, ενεργοποιείται ο spinner και αρχίζει το φαινόμενο της φυγοκέντρωσης για την απόρριψη της περίσσειας ποσότητας E-gel αλλά και για την ομοιόμορφη επίστρωση της υπόλοιπης (επισημαίνεται ότι η εν λόγω μέθοδος είναι ιδανική για λεία υποστρώματα και δεν ενδείκνυται για υποστρώματα με υψηλή τραχύτητα).
4. Στη συνέχεια, το υπόστρωμα οδηγείται για ανόπτηση στη θερμαντική πλάκα για **10 min** στους **500 °C**.
5. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνολικά 10 φορές όπου τελικά το υπόστρωμα οδηγείται για την τελική ανόπτηση για **1h** στην ίδια θερμοκρασία.

Η διαδικασία φαίνεται στο Σχήμα 3.5.

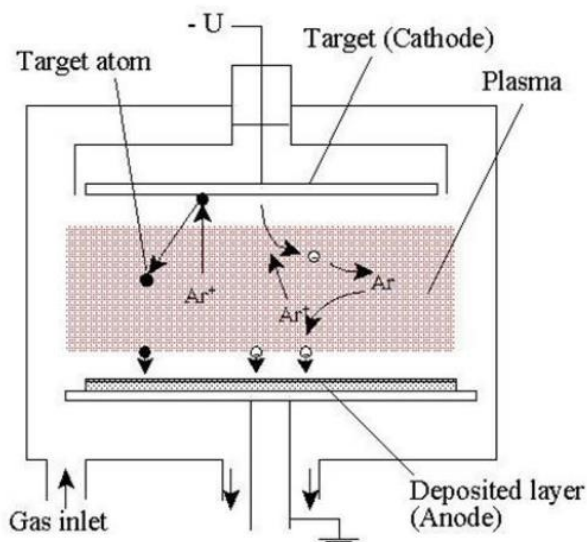


Σχήμα 3.5: Η διαδικασία επίστρωσης των δειγμάτων με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης (spin-coating)

Όπως θα δούμε και παρακάτω στις αναλύσεις των εικόνων SEM, το πάχος του υμενίου που δημιουργείται με τη παραπάνω μέθοδο και με βάση τις παραπάνω τιμές είναι περίπου **30 nm**.

Τεχνική ιοντοβολής (sputtering)

Μια ακόμα τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη του στρώματος πυρήνωσης ήταν η τεχνική ιοντοβολής (sputtering) στο πείραμα του **κεφαλαίου 3.4**. Η τεχνική αυτή αποτελεί μια μέθοδο φυσικής εναπόθεσης ατμών, με βάση την οποία εναποτίθεται ένα λεπτό υμένιο ή φιλμ από το επιθυμητό υλικό, στην περίπτωση μας οξείδιο του ψευδαργύρου. Ο λόγος που η τεχνική ονομάζεται ιοντοβολή είναι διότι το υλικό προς εναπόθεση το οποίο ονομάζεται στόχος εξατμίζεται μέσω του βομβαρδισμού του με θετικά ιόντα, συνήθως ιόντα αργού. Για την αποτελεσματική μεταφορά της ορμής, το ατομικό βάρος του αερίου που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι κοντά στο ατομικό βάρος του στόχου. Η ύπαρξη πολλών παραμέτρων που ελέγχουν την τεχνική της ιοντοβολής την καθιστούν μια δύσκολη διαδικασία που επιτρέπει όμως περισσότερο έλεγχο επί της ανάπτυξης και της μικροδομής του υμενίου σε σχέση πάντα με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης.



Σχήμα 3.6: Πειραματική Διάταξη τεχνικής sputtering

3.1.3 Παρασκευή του διαλύματος ανάπτυξης και βύθιση των δειγμάτων

Για την ανάπτυξη των νανοραβδίων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά λουτρά ανάπτυξης όπως φαίνονται στο Σχήμα 3.7.

Τα δείγματα μετά την δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης είναι έτοιμα για την εισαγωγή τους στο λουτρό ανάπτυξης (chemical bath) αφού πρώτα παρασκευαστεί η επιθυμητή συγκέντρωση διαλύματος *Zinc Nitrate Hexahydrate (ZNH)* και *HMTA*. Η παρασκευή του διαλύματος αφορούσε, στη πληθώρα των πειραμάτων, ισομοριακή συγκέντρωση $C=40mM$ ανάμεσα στο *ZNH* και *HMTA*.

Η συγκέντρωση σε Molarity (M: mol/L) (γραμμομοριακός όγκος) δηλώνει τον αριθμό των moles μιας διαλυμένης ουσίας σε 1 L διαλύματος.

$$C = \frac{n}{V}$$

n : moles διαλυμένης ουσίας (mol)

V : Όγκος διαλύματος (L)

Απαραίτητη προϋπόθεση για να έχει νόημα η έννοια της συγκέντρωσης είναι η διαλυμένη ουσία να μην αντιδρά με τον διαλύτη. Αν υπάρχουν πολλές διαλυμένες ουσίες τότε η συγκέντρωση αναφέρεται χωριστά σε κάθε διαλυμένη ουσία και μπορεί να είναι διαφορετική για κάθε μία από αυτές.

Στη περίπτωση μας λοιπόν όπου έχουμε ισομοριακή συγκέντρωση τόσο το *ZNH* όσο και η *HMTA* έχουν συγκέντρωση $C=40mM$. Στις περισσότερες των περιπτώσεων ο όγκος του διαλύματος ήταν $V=500mL$ οπότε προκύπτει εύκολα από τον παραπάνω τύπο ότι κάθε ουσία είναι σε mol: $n=20 mmol$.

Τα mol μιας ουσίας βρίσκονται από τον τύπο: $n = \frac{m}{M.B}$

όπου m =μάζα της ουσίας και $M.B$: Μοριακό Βάρος

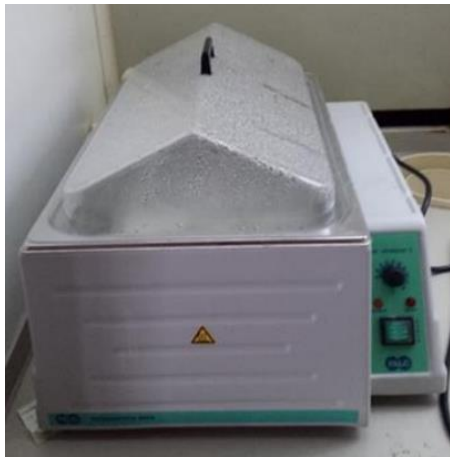
Για το *ZNH* έχουμε πως $M.B=297,49 g/mol$ επομένως η ποσότητα σε γραμμάρια για τη δημιουργία $n=20 mmol$ *ZNH* κατ' επέκταση $C=40mM$ βρίσκεται:

$$m_{ZNH} = n \cdot M.B = 20mmol \cdot \frac{297,49g}{mol} = \mathbf{5,949g}$$

Ομοίως για την *HMTA* το $M.B = 140,186 g/mol$ επομένως η ποσότητα σε γραμμάρια που απαιτούνταν ήταν:

$$m_{HMTA} = n \cdot M.B = 20mmol \cdot \frac{140,186g}{mol} = \mathbf{2,803g}$$

Παρακάτω βλέπουμε τα δύο λουτρά που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των NRs.



(a)



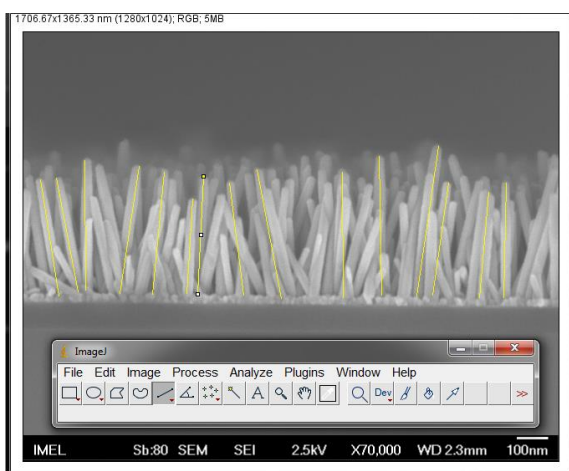
(b)

Σχήμα 3.7: Λουτρά ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO

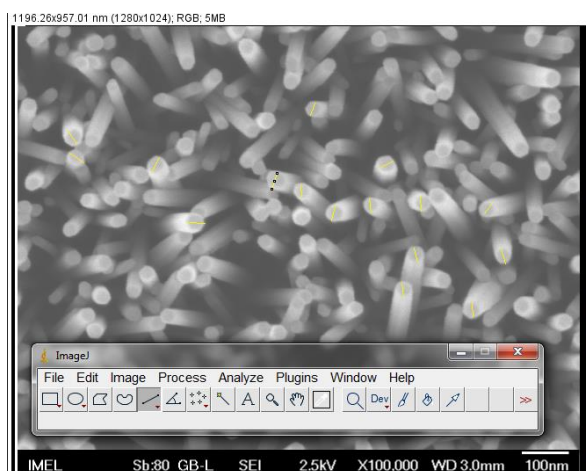
3.2 Επεξεργασία εικόνων με το ελεύθερο λογισμικό ImageJ

Το ImageJ είναι ένα ελεύθερου λογισμικού πρόγραμμα επεξεργασίας εικόνων βασισμένο σε Java. Με το ImageJ μπορεί να μετρηθεί η επιφάνεια μιας εικόνας, αποστάσεις καθώς και γωνίες.

Στη περίπτωση των εικόνων SEM για τα νανοραβδία ZnO που μας ενδιαφέρει μπορούμε να υπολογίσουμε τα μήκη των νανοραβδίων, τις διαμέτρους τους καθώς και τη γωνία προσανατολισμού. Επίσης, είναι εφικτό να μετρηθεί η πυκνότητα ανά μονάδα επιφάνειας.



(a)



(b)

Σχήμα 3.8: Διαδικασία μετρήσεων σε νανοραβδία ZnO μέσω του ImageJ για (α) μήκη και (b) διαμέτρους νανοραβδίων.

Με βάση τα παραπάνω πραγματοποιούνται οι μετρήσεις για τις τιμές που παρατίθενται στους πίνακες των πειραμάτων. Μέσω του ImageJ παράγεται μια μέση τιμή όλων των μετρήσεων που έχουν ληφθεί καθώς και η τυπική απόκλιση από αυτή τη μέση τιμή. Αυτή ακριβώς η τιμή είναι που αναφέρεται ως το μέσο μήκος ή διάμετρος των νανοραβδίων.

Μια λεπτομερέστερη περιγραφή της διαδικασίας λήψης μιας μέτρησης μέσω του ImageJ υπάρχει στο Παράρτημα Ι.

3.3 Πειράματα Ανάπτυξης Νανοραβδίων ZnO

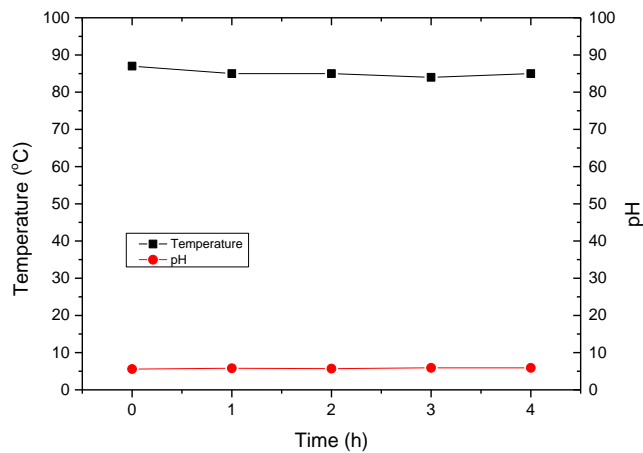
3.3.1 Εξάρτηση από το χρόνο της ανάπτυξης

Στο εν λόγω πείραμα έγινε μελέτη της επίδρασης του **χρόνου ανάπτυξης** στη μορφολογία των ZnO νανοραβδίων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση στο μήκος, τη διάμετρο και την πυκνότητα αυτών. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν τέταρτα κομμάτια από ένα 3'' wafer πυριτίου - Si/SiO₂ (100 nm) p-type. Οι συνθήκες και οι ονομασίες των δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 -Συνθήκες Πειράματος

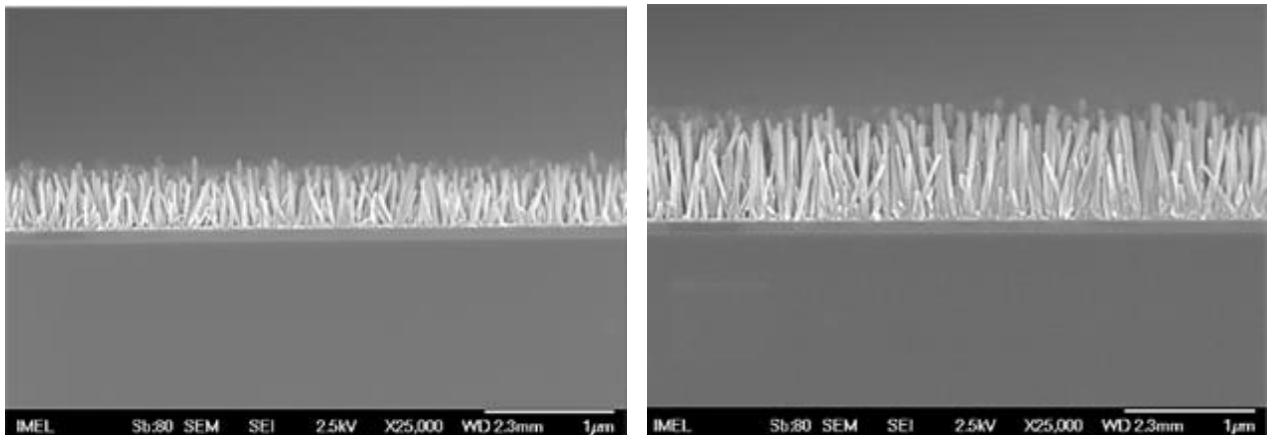
Τεχνική - στρώματος πυρήνωσης	Συγκέντρωση διαλύματος growth	Χρόνος Ανάπτυξης (min)	Ονομασία δειγμάτων
E-gel - 40mM	ZNH - HMTA Ισομοριακή ποσότητα C = 40mM	60	H ₁
		120	H ₂
		180	H ₃
		240	H ₄

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των νανοραβδίων πραγματοποιούνταν μέτρηση της θερμοκρασίας και του pH του διαλύματος κάθε μια ώρα. Οι μετρήσεις αυτές φαίνονται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα θερμοκρασίας (μαύρη γραμμή) και pH (κόκκινη γραμμή) συναρτήσει του χρόνου

Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι τόσο η θερμοκρασία όσο και το pH παραμένουν σε σχετικά σταθερές τιμές καθ' όλη τη διάρκεια του growth. Στη συνέχεια, φαίνονται οι εικόνες SEM κάθετης τομής (cross section) και κάτοψης (planar) των παραπάνω δειγμάτων.

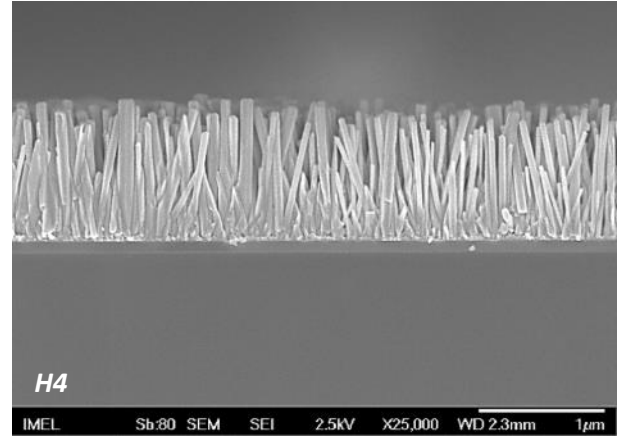
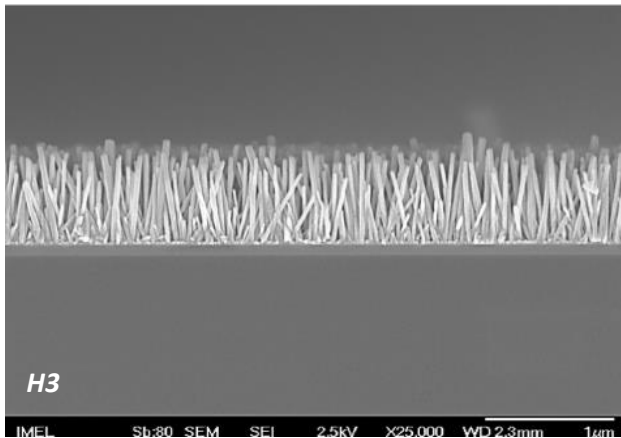


(a)

(b)

Εικόνα 3.1: Κάθετη τομή νανοραβδίων ZnO για (a) 1h και (b) 2h ανάπτυξης. Είναι εμφανής η αύξηση του μήκους των νανοραβδίων.

Στην *Εικόνα 3.2* συγκρίνουμε τα μήκη των νανοραβδίων ZnO για (a) 1h και (b) 2 h ανάπτυξης. Παρατηρούμε μια παρόμοια συμπεριφορά με την εικόνα 3.1, δηλαδή μια περαιτέρω ανάπτυξη του μήκους των νανοραβδίων, δηλαδή κατά τη διεύθυνση $[0\ 0\ 0\ 1]$ και μια περαιτέρω ανάπτυξη κατά τη διεύθυνση $[1\ -1\ 0\ 0]$ δηλαδή της διαμέτρου των νανοραβδίων.



(α)

(β)

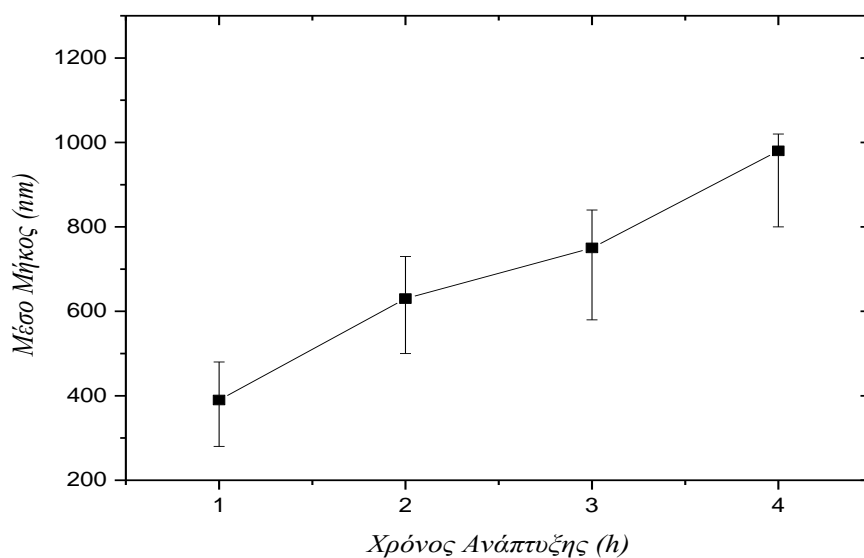
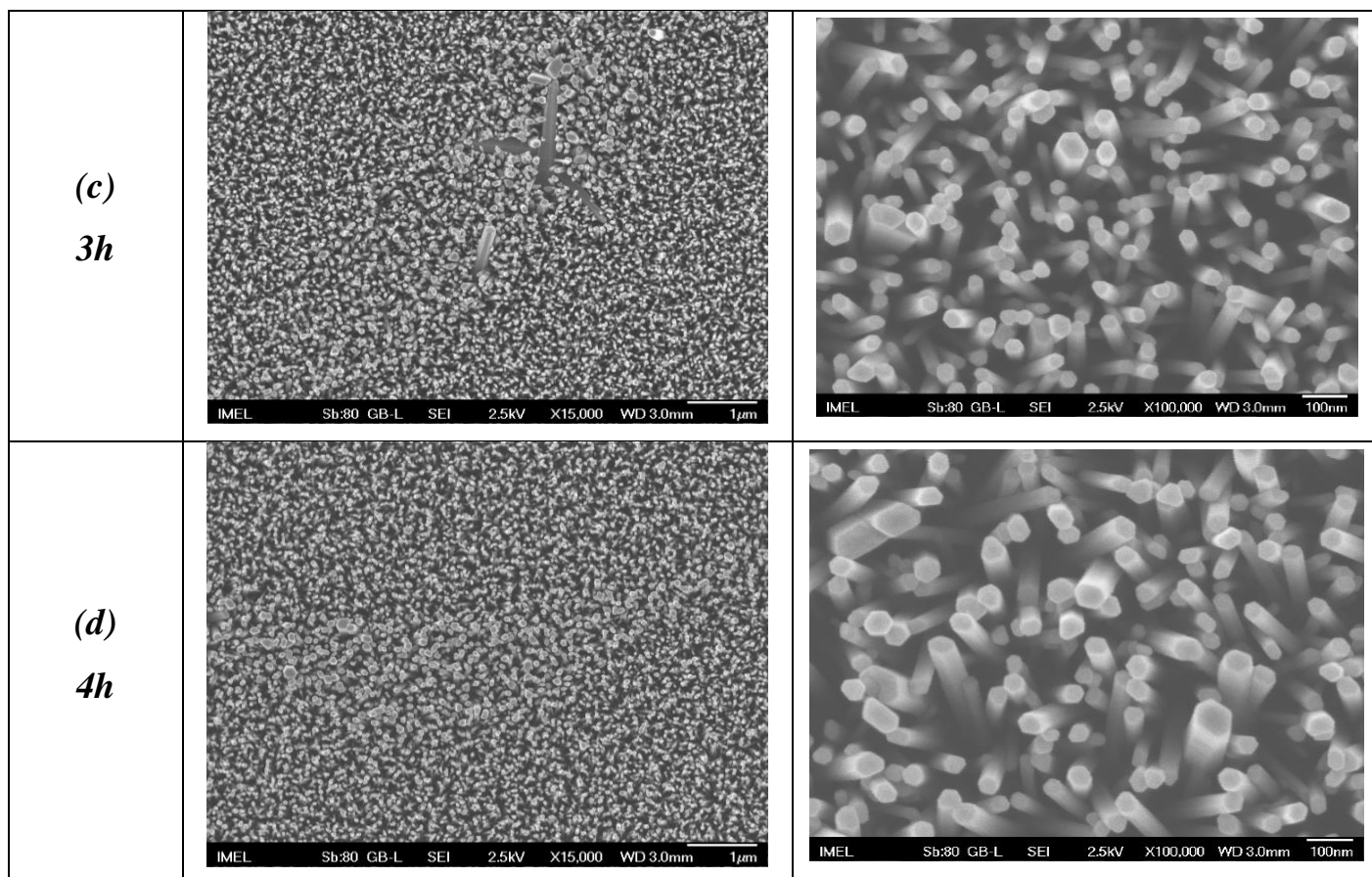
Εικόνα 3.2: Κάθετη τομή νανοραβδίων ZnO για (α) 3h ανάπτυξης, (β) 4h ανάπτυξης.

Στον Πίνακα 3.2 φαίνονται οι εικόνες κάτοψης από τον χαρακτηρισμό SEM που πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα του εν λόγω πειράματος. Παρατηρούμε μια μείωση στη

Πίνακας 3.2

Εικόνες κάτοψης για 1, 2, 3 και 4 ώρες ανάπτυξης για μεγεθύνσεις x15.000 και x100.000.

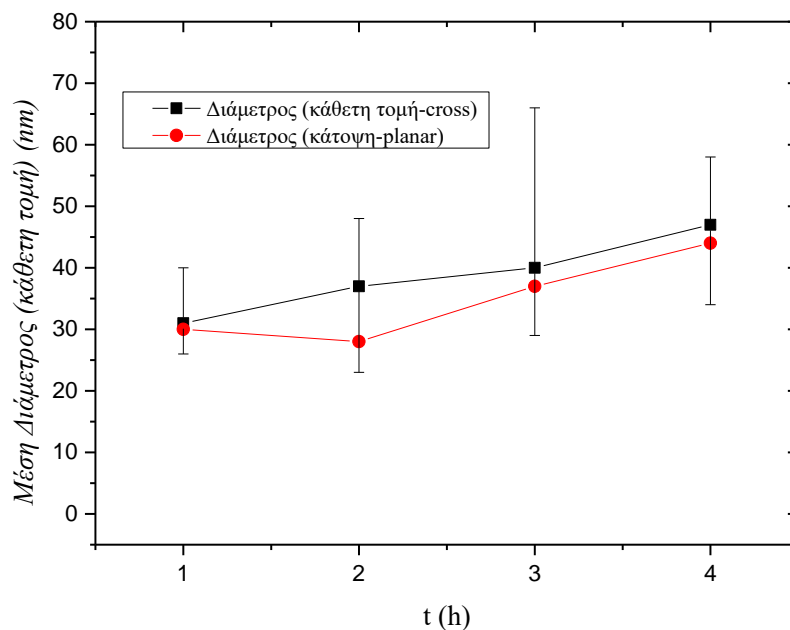
Συνθήκες	Μεγέθυνση x15.000	Μεγέθυνση x100.000
(α) 1h		
(β) 2h		



Σχήμα 3.10: Διάγραμμα μέσου μήκους NRs συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης

Από το Σχήμα 3.10 προκύπτει αρχικά πως το μήκος των νανοραβδίων αυξάνεται σχεδόν γραμμικά συναρτήσει του χρόνου της ανάπτυξης. Βέβαια, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία παρατηρούμε ότι έπειτα από τις 2 ώρες ανάπτυξης ο ρυθμός μειώνεται. Αυτό, όπως

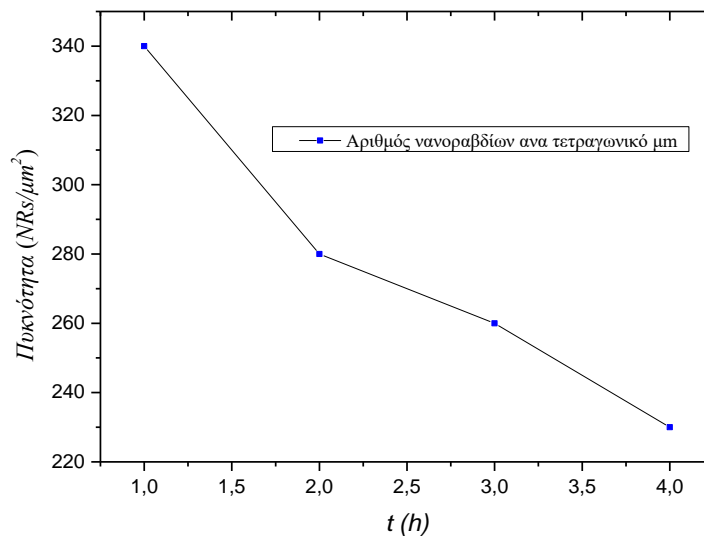
αναφέραμε και προηγουμένως οφείλεται στο γεγονός ότι εξαντλούνται τα αντιδρώντα της αντίδρασης. Μια συνολική εικόνα του ρυθμού της ανάπτυξης μπορούμε να λάβουμε από την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων (linear fit) του Σχήματος 3.10. Από αυτό προκύπτει ότι ο μέσος ρυθμός ανάπτυξης είναι **230 nm/h**. Οι Buiuah και Dutta ²² εκτέλεσαν διάφορα πειράματα ανάπτυξης ZnO νανοραβδίων από 5 - 15 h χρησιμοποιώντας υποστρώματα με zinc-acetate-σημεία πυρήνωσης. Οι αναλύσεις από τις εικόνες SEM έδειξαν πως τόσο τα μήκη όσο και οι διαμέτροι των νανοραβδίων αυξάνονταν όσο αυξανόταν και ο χρόνος της ανάπτυξης. Ωστόσο, έδειξαν ακριβώς όπως και ο Yuan ότι έπειτα από κάποιο χρονικό διάστημα ο ρυθμός της ανάπτυξης μειωνόταν και επομένως απαιτούνταν «ανεφοδιασμός» του διαλύματος με νέες ποσότητες αντιδρώντων για περαιτέρω ανάπτυξη ^{23 24}. Επίσης, επισήμαναν το γεγονός πως με την συνεχόμενη αύξηση της διαμέτρου των νανοραβδίων τελικά δημιουργείται ένα ενιαίο στρώμα οξειδίου του ψευδαργύρου το οποίο όμως έχει δομηθεί από περισσότερα από 10^{10} νανοραβδία καλής κρυσταλλικής ποιότητας.



Σχήμα 3.11: Μέση διάμετρος NRs από εικόνα κάθετης τομής (μαύρη γραμμή) και από εικόνα κάτοψης (κόκκινη γραμμή)

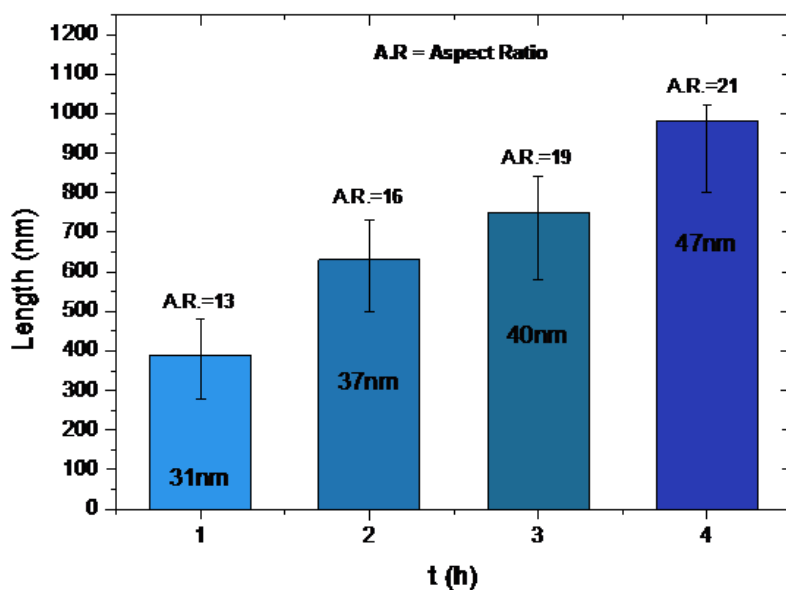
Από το Σχήμα 3.11 φαίνεται πως η διάμετρος των νανοραβδίων αυξάνεται με το χρόνο της ανάπτυξης αλλά με έναν πολύ αργότερο ρυθμό. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως από μετρήσεις της διαμέτρου τόσο από τις εικόνες κάτοψης (*planar view*) όσο και από τις εικόνες κάθετης τομής (*cross section*) προκύπτει πως τα νανοραβδία είναι πιο χοντρά στη μέση τους

από ότι στην κορυφή τους. Συνδυασμός των δύο παραπάνω συμπερασμάτων είναι ο λόγος μήκους (*aspect ratio*) να αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 3.13). Οι Yuan et al.²⁵ ανέπτυξαν νανοραβδία ZnO χρησιμοποιώντας ισομοριακές ποσότητες (equimolar - 50 mM) Zinc Nitrate και HMTA στους 93 °C. Οι ερευνητές ανέφεραν πως η μέση διάμετρος των νανοραβδίων αυξάνεται με το χρόνο της ανάπτυξης για χρόνους μικρότερους από 2.5h. Για μεγαλύτερους χρόνους παρατήρησαν πως ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται λόγω της εξάντλησης των αντιδρώντων.



Σχήμα 3.12: Διάγραμμα Πυκνότητας νανοραβδίων συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης

Σχετικά με την πυκνότητα των νανοραβδίων (Σχήμα 3.12) προκύπτει το συμπέρασμα πως αυτή μειώνεται συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης. Ο λόγος μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα νανοραβδία αυξάνουν την διάμετρό τους συναρτήσει του χρόνου με αποτέλεσμα να χωράνε λιγότερα σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια. Βέβαια, λόγω του ότι ένα μέτρο της πυκνότητας μπορεί να βρεθεί μόνο από της εικόνες κάτοψης, ίσως ένα μέρος των νανοραβδίων να είναι περισσότερο βυθισμένα (μικρότερο μήκος) από άλλα όσο αυξάνεται ο χρόνος της ανάπτυξης και τελικά να μην γίνεται να συνυπολογιστούν στην συνολική πυκνότητα, τουλάχιστον με τον τρόπο που μετριέται στην προκειμένη περίπτωση.



Σχήμα 3.13: Aspect ratio νανοραβδίων συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης

3.2.2 Εξάρτηση από το είδος του υποστρώματος και από την ποιότητα του E-gel

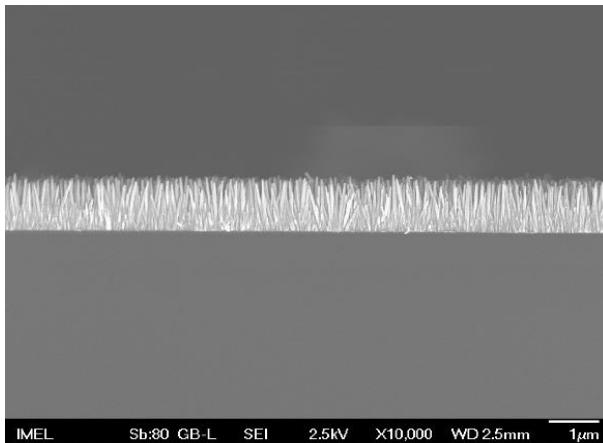
Στο εν λόγω πείραμα μελετήθηκε η επίδραση του υποστρώματος στη μορφολογία των νανοραβδίων ZnO. Συγκεκριμένα, έγιναν αναπτύξεις νανοραβδίων κρατώντας σταθερές όλες τις σχετικές παραμέτρους πάνω σε υποστρώματα Πυριτίου (Si) και Οξειδίου του Πυριτίου (SiO₂).

Όπως έχουμε προαναφέρει ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της υδροθερμικής μεθόδου είναι η ελευθερία που δίνει ως προς την επιλογή του υποστρώματος. Σχεδόν οποιοδήποτε υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη των νανοραβδίων αφού πρώτα έχει προηγηθεί η δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης (seeding layer) πάνω σε αυτό. Βέβαια, κάθε υπόστρωμα έχει διαφορετικές ιδιότητες και συνεπώς ο έλεγχος των συνθηκών ανάπτυξης διαφέρει από υπόστρωμα σε υπόστρωμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα ZnO NRs έχουν αναπτυχθεί με την υδροθερμική μέθοδο ακόμα και σε οργανικά υποστρώματα όπως είναι το polydimethylsiloxane (PDMS)²⁶, το polyethylene terephthalate (PET)²⁷, τα polyethylene fibers²⁸, η polyimide²⁹ ακόμα και το κοινό χαρτί³⁰.

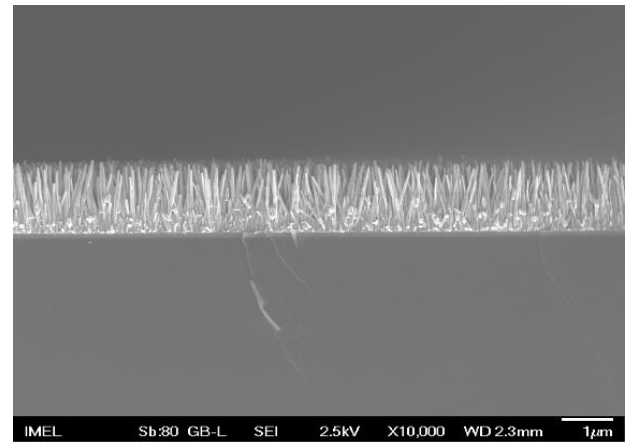
Πίνακας 3.3 Συνθήκες Πειράματος

Τεχνική - στρώματος πυρήνωσης	Συγκέντρωση διαλύματος growth	Χρόνος Ανάπτυξης (min)	Ονομασία δειγμάτων
<i>E-gel_1 - 40mM</i>	ZNH - HMTA Ισομοριακή ποσότητα C = 40mM	120	<i>Si_1</i>
		120	<i>SiO₂_1</i>
<i>E-gel_2_crystals - 40mM</i>		120	<i>Si_2_crystals</i>
		120	<i>SiO₂_2_crystals</i>

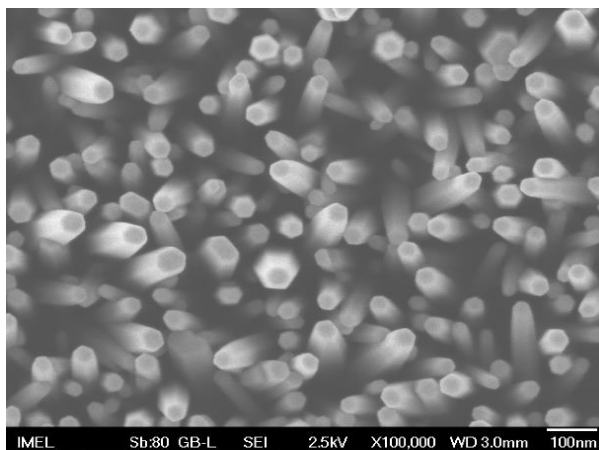
Στην **εικόνα 3.3** συγκρίνουμε τη μορφολογία των νανοραβδίων πάνω σε υπόστρωμα Πυριτίου (a) και σε υπόστρωμα SiO₂ (b). Παρατηρούμε ότι το μήκος των νανοραβδίων σε υπόστρωμά SiO₂ είναι εμφανώς μεγαλύτερο κατά περίπου ~ 430nm σε σχέση με το μήκος των NRs στο Si. Επίσης η διάμετρος των NRs είναι μεγαλύτερη στη περίπτωση του SiO₂ κάτι που δείχνει ένα μεγαλύτερο συνολικά ρυθμό ανάπτυξης σε υπόστρωμα SiO₂.



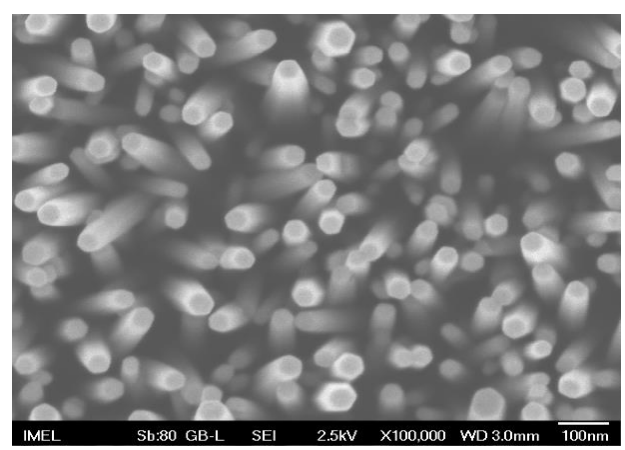
(a)



(b)



(c)

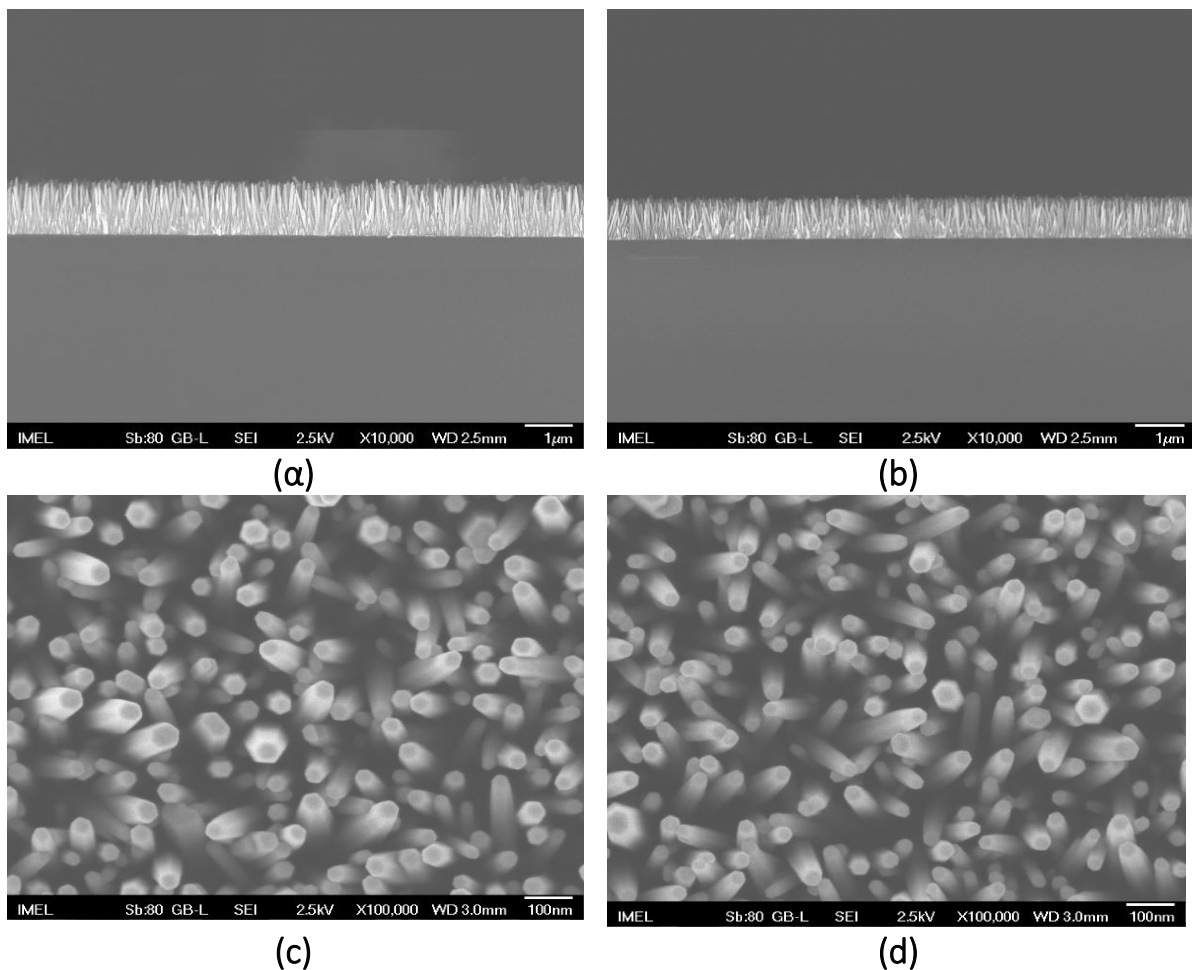


(d)

Εικόνα 3.3: Ανάπτυξη NRs πάνω σε υπόστρωμα Si (a) (cross section) (c) (planar), Ανάπτυξη NRs πάνω σε υπόστρωμα SiO₂ (b) (cross section) (d) (planar)

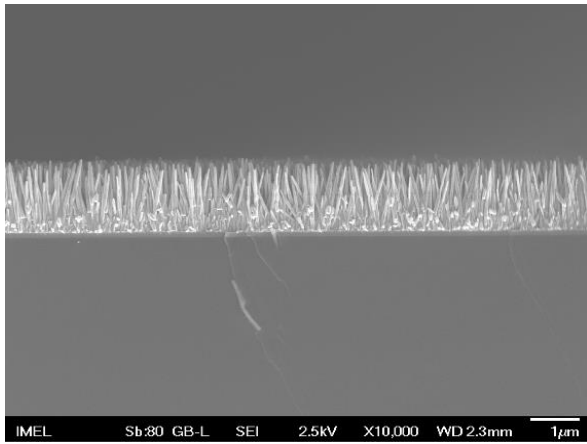
Στο εν λόγω πείραμα μελετήθηκε επίσης και η ποιότητα του E-gel σε σύγκριση με τα δείγματα στην Εικόνα 3.3. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε σε ένα από τα κολλοειδή διαλύματα *sol-gel* που παρασκευάστηκαν, το οποίο ονομάστηκε *E-gel_2_crystals*, η δημιουργία κρυστάλλων στο εσωτερικό του. Αυτό πιθανότατα προκλήθηκε λόγω ύπαρξης υγρασίας στο εσωτερικό του μπουκαλιού όπως συζητήθηκε προηγουμένως. Για την αποφυγή της δημιουργίας κρυστάλλων στο Egel από το οποίο φτιάχτηκαν τα δείγματα στην εικόνα 3.3 το μπουκάλι πριν την χρήση του αφέθηκε για 1h σε φούρνο στους 90°C. Πράγματι το E-gel_1 δεν υπέδειξε οποιουδήποτε είδους καταβύθιση και είναι αυτό που θεωρήθηκε πιο αντιπροσωπευτικό για τη σύγκριση μεταξύ του Si και SiO₂.

Στην εικόνα 3.4 συγκρίνουμε τη μορφολογία των νανοραβδίων σε υπόστρωμα Si ανάμεσα στα δύο παρασκευασμένα E-gel (με τους κρυστάλλους και μη). Παρατηρούμε πως στη περίπτωση του E-gel_2_crystals, δηλαδή με τη δημιουργία κρυστάλλων στο εσωτερικό του, οι δομές των νανοραβδίων (μήκος και διάμετρος) είναι εμφανώς μικρότερες.

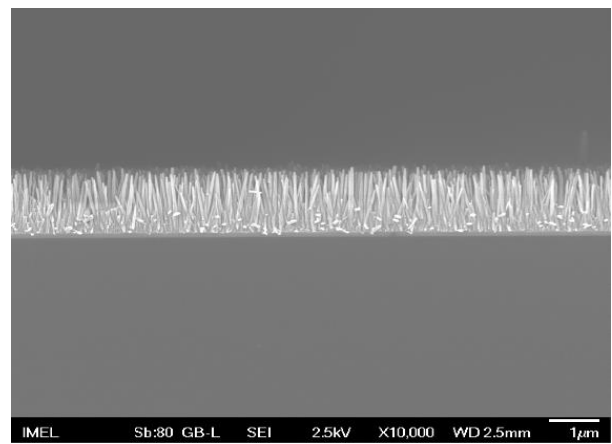


Εικόνα 3.4: Ανάπτυξη νανοραβδίων σε υπόστρωμα Si με το E-gel_1 (a) cross section, (c) planar, Ανάπτυξη νανοραβδίων σε υπόστρωμα Si με το E-gel_2_crystals (b) cross section, (d) planar

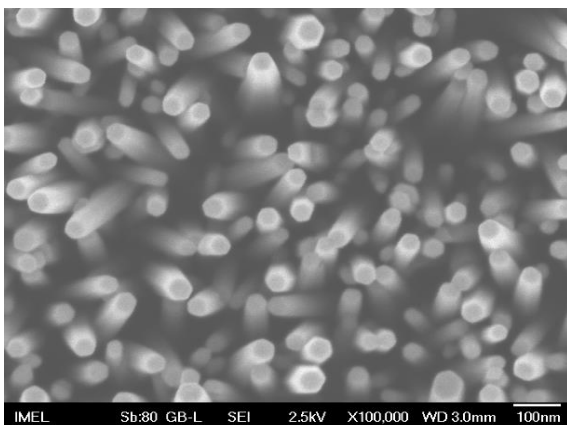
Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούμε και στην περίπτωση που το υπόστρωμα είναι SiO_2 . Ειδικότερα στην **Εικόνα 3.5 (b), (d)** παρατηρούμε μια μείωση τόσο στο μήκος όσο και στη διάμετρο των νανοραβδίων που συμπεραίνουμε ότι οφείλεται στη ποιότητα του ίδιου του E-gel, εφόσον όλες οι άλλες συνθήκες κρατήθηκαν ίδιες.



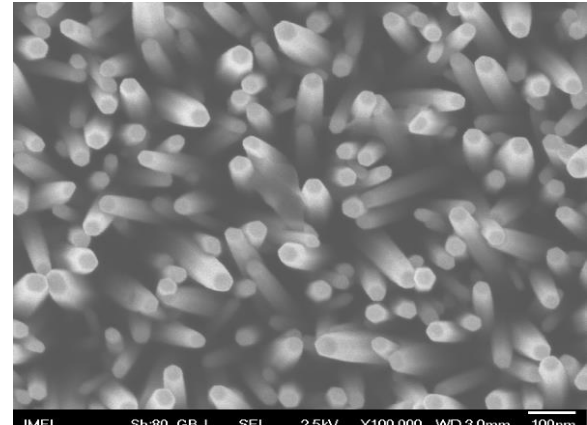
(a)



(b)



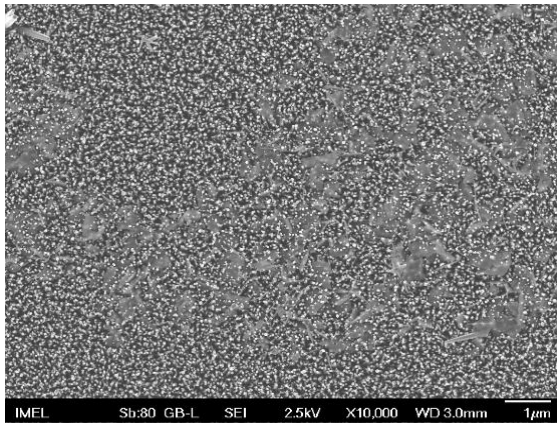
(c)



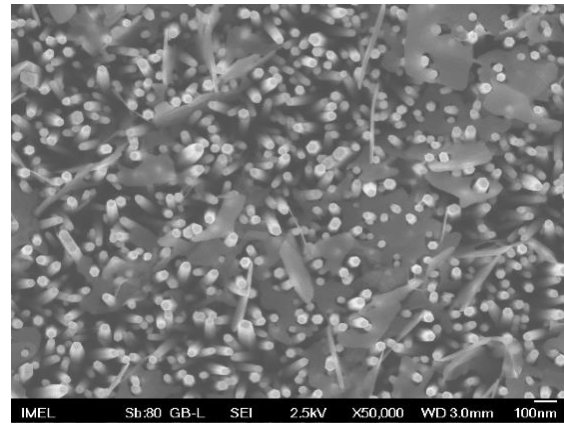
(d)

Εικόνα 3.5: Ανάπτυξη νανοραβδίων σε υπόστρωμα SiO_2 με το E-gel_1 (a) cross section, (c) planar, Ανάπτυξη νανοραβδίων σε υπόστρωμα SiO_2 με το E-gel_2_crystals (b) cross section, (d) planar

Στην **Εικόνα 3.6** παρατηρούμε τη δημιουργία κάποιων **φυλλόμορφων δομών** πάνω από τα νανοραβδία. Αυτές οι δομές παρατηρήθηκαν μόνο στη περίπτωση του E-gel με τη δημιουργία των κρυστάλλων τόσο στο υπόστρωμα του Si όσο και στο υπόστρωμα του SiO_2 .



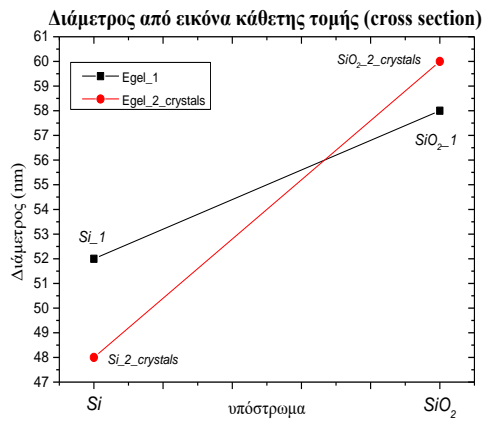
(a)



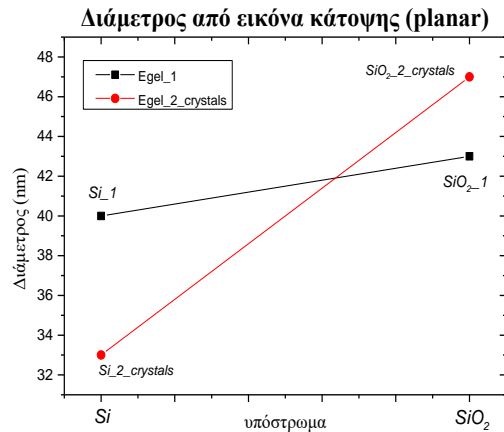
(b)

Εικόνα 3.6: Δημιουργία φυλλόμορφων δομών στη περίπτωση του *E-gel_2_crystals*, μεγέθυνση (α) $\times 10.000$, (b) $\times 50.000$.

Βιβλιογραφικά αξίζει να αναφερθεί ότι οι Buruah και Dutta³¹ μελέτησαν επίσης και την επίδραση της διακύμανσης του pH κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης στις διαστάσεις και τη μορφολογία των ZnO νανοραβδίων. Τα νανοραβδία τα ανέπτυξαν πάνω σε γυάλινα υποστρώματα κρατώντας σταθερή τη περιεκτικότητα και αναλογία σε Zinc Nitrate και HMTA. Το pH του διαλύματος (growth solution) βρέθηκε ότι αυξανόταν από 6.4 σε 7.3 περίπου μέσα σε 5h. Όταν η διαδικασία της υδροθερμικής ανάπτυξης άρχιζε με ένα βασικό διάλυμα (pH από 8-12) αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι οι δομές που δημιουργούνται δεν είχαν το σχήμα νανοραβδίου αλλά περισσότερο σαν λουλούδι (**flower-like nanostructures**). Οι Akhavan et al.³² μελέτησαν την επίδραση του pH από 7.5 μέχρι 11.44 στην ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO χρησιμοποιώντας zinc nitrate και NaOH. Ανέφεραν πως η μέση διάμετρος των νανοραβδίων αυξάνεται με την αύξηση του pH μέχρι την δημιουργία ενιαίου στρώματος ZnO. Μεγαλύτερες τιμές του pH οδήγησαν επίσης σε μεγαλύτερους ρυθμούς ανάπτυξης κάτι που είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του οπτικού ενεργειακού χάσματος. Αυτό παρατηρήθηκε διότι κατά τη γρηγορότερη ανάπτυξη υπάρχουν περισσότερες ατέλειες στον τελικό κρύσταλλο του νανοραβδίου.



(α)

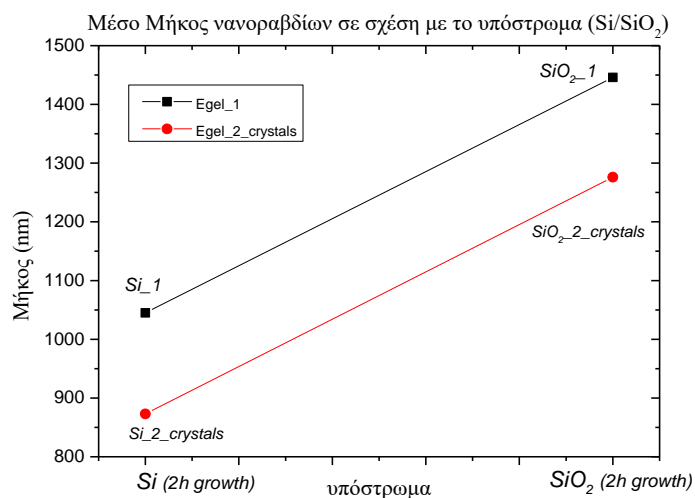


(β)

Σχήμα 3.14: Διαγράμματα διαμέτρου ανάμεσα σε υπόστρωμα Si και SiO₂ με το E-gel_1 (μαύρη γραμμή) και το E-gel_2_crystals (κόκκινη γραμμή) (α) μετρήσεις στη μέση των νανοραβδίων από εικόνες κάθετης τομής, (β) μετρήσεις στη κορυφή των νανοραβδίων από εικόνες κάτοψης

Στο **Σχήμα 3.14** παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό ποσοτικό διάγραμμα των διαμέτρων στις διάφορες περιπτώσεις. Παρατηρούμε, αρχικά, μια μικρή αύξηση της διαμέτρου στην περίπτωση του SiO₂ σε σχέση με το υπόστρωμα Si κατά ~ 10nm. Επίσης, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι τα νανοραβδία λεπταίνουν στην κορυφή αφού εκεί η διάμετρος μετρείται κατά 10-15 nm μικρότερη. Τέλος, παρατηρούμε και μια μικρή διαφορά στη διάμετρο ανάμεσα στη ποιότητα του E-gel. Συγκεκριμένα, και τα δύο υποστρώματα (Si - SiO₂) παρασκευασμένα με το E_gel_2_crystals έχουν μικρότερη διάμετρο κατά ~5 - 10 nm.

....



Σχήμα 3.15: Συγκεντρωτικό Διάγραμμα μέσου μήκους νανοραβδίων για τις διάφορες συγκεντρώσεις

Πίνακας 3.4

Τιμές ύψους, διαμέτρου και ευθυγράμμισης νανοραβδίων - ImageJ

	<i>Si_1</i>	<i>SiO₂_1</i>	<i>Si_2_crystals</i>	<i>SiO₂_2_crystals</i>
Μήκος (nm)	1045	1470	870	1280
Διάμετρος (cross) (nm)	52	58	49	60
Διάμετρος (planar) (nm)	41	43	55	47
Γωνία Ευθυγράμμισης	-90.5°	-89.4°	-87.2°	-89.9°

3.2.3 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία και από την ανάδευση (stirring)

Στο εν λόγω πείραμα μελετήθηκε η επίδραση της ανάδευσης του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης με μαγνητικό αναδευτήρα (*magnetic stirring*). Η εν λόγω μελέτη έγινε κρατώντας σταθερή τη θερμοκρασία και το χρόνο της ανάπτυξης στους 87 °C για 2h.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η εξάρτηση της θερμοκρασίας στη μορφολογία των νανοραβδίων εκτελώντας ακόμα ένα πείραμα με ανάδευση (*stirring*), αυτή τη φορά στους 90 °C.

Τα παραπάνω δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, είχαν ανεπτυγμένο στρώμα πυρήνωσης (*seeding layer*) με τη μέθοδο *sputtering* εξ ου και η ονομασία τους. Επίσης, ήταν λιθογραφημένα δείγματα, δηλαδή υπήρχαν περιοχές που είχαν *seeding layer* και περιοχές που ήταν σκέτο Si. Μελετήθηκε επομένως ταυτόχρονα και η ανάπτυξη νανοραβδίων χωρίς στρώμα πυρήνωσης (*seedless growth*) σε κάθε μια από τις περιπτώσεις.

Τέλος, στο πείραμα με τη θερμοκρασία των 90 °C τοποθετήθηκε και ένα δείγμα (*Si_Egel_90_S*) με στρώμα πυρήνωσης με τη μέθοδο *spin-coating* για συσχέτιση τόσο με προηγούμενο πείραμα καθώς και με τη διαδικασία δημιουργίας του *seeding layer* (δηλαδή *sputtering* και *spin coating*).

Στον **Πίνακα 3.5** βλέπουμε συγκεντρωμένες τις συνθήκες και τις ονομασίες των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.5

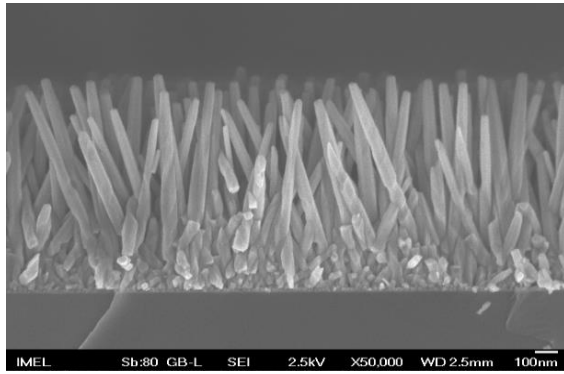
Συνθήκες και Ονομασία των Δειγμάτων

Τεχνική - στρώματος πυρήνωσης	Συγκέντρωση διαλύματος growth	Χρόνος Ανάπτυξης (min)	Θερμοκρασία ανάπτυξης (°C)	Ανάδευση (Stirring)	Ονομασία δειγμάτων
sputtering	ZNH - HMTA	120	87	Όχι	Sp_87_no_S
sputtering	Ισομοριακή	120	87	ναι	Sp_87_S
sputtering	ποσότητα	120	90	ναι	Sp_90_S
E-gel - 40mM	C = 40mM	120	90	ναι	Si_Egel_90_S

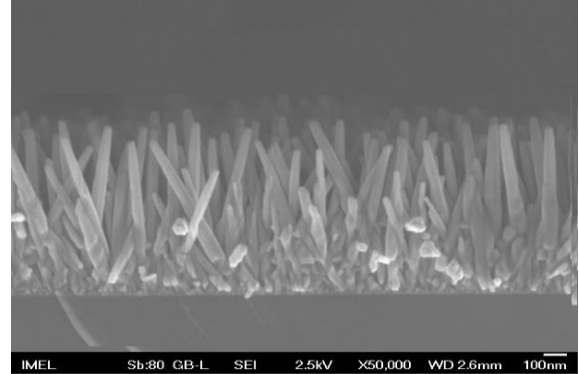
Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των NRs είναι οι πηγές θέρμανσης του δοχείου ανάπτυξης, η πηγή των Zn^{2+} , το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο καθώς και η μηχανική ανάδευση (**mechanical stirring**). Η χρήση θέρμανσης με μικροκύματα αντί της συμβατικής θέρμανσης έχει αποκτήσει αρκετούς υποστηρικτές τα τελευταία χρόνια^{33 34}. Η μέθοδος της υδρόλυσης, που συμβαίνει στο εσωτερικό του δοχείου ανάπτυξης, δημιουργεί ελαττωματικούς κρυσταλλίτες κάτω από την ακτινοβολία μικροκυμάτων και αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερους ρυθμούς ανάπτυξης σε σύγκριση με τη συμβατική διαδικασία. Τα άλατα ψευδαργύρου περιλαμβάνουν τα χημικά acetate, nitrates, perchlorates και chlorides. Η πηγή από την οποία προέρχονται τα ιόντα ψευδαργύρου επηρεάζουν τη κρυσταλλική μορφολογία δρώντας ως προαγωγικός ή ανασταλτικός παράγοντας στη διαδικασία πυρηνοποίησης και ανάπτυξης. Αυτό συνοπτικά σημαίνει ότι ακόμα και η εταιρία από την οποία προέρχονται τα χημικά από τα οποία δημιουργείται το διάλυμα της ανάπτυξης επηρεάζει τη μορφολογία των τελικών νανοραβδίων. Ακόμα, ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, όπως υπάρχει στην ηλεκτροχημική εναπόθεση, αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα της υδροθερμικής ανάπτυξης.

Στην **Εικόνα 3.7** συγκρίνουμε τη μορφολογία των νανοραβδίων ZnO σε υποστρώματα Si ανεπτυγμένα με στρώμα πυρήνωσης με τη τεχνική sputtering με μόνη αλλαγή την ύπαρξη ή όχι ανάδευσης στο διάλυμα του growth.

Παρατηρούμε πως το ύψος των νανοραβδίων στη περίπτωση του δείγματος με το stirring είναι αισθητά μειωμένο.



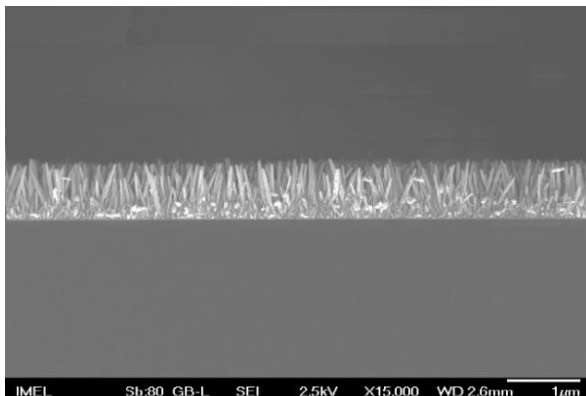
(a)



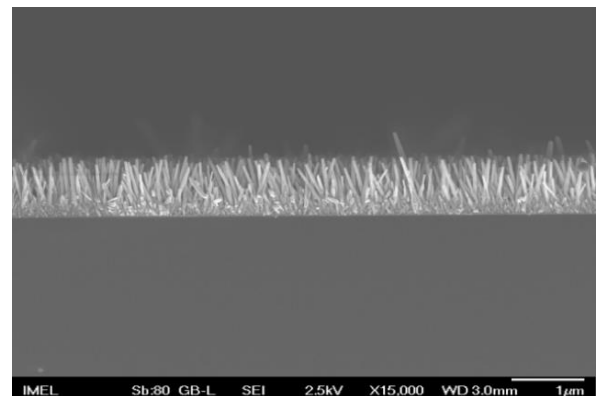
(b)

Εικόνα 3.7: Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO σε υπόστρωμα Si με στρώμα πυρήνωσης με τη μέθοδο sputtering (a) χωρίς ανάδευση (b) με ανάδευση (stirring).

Στην **εικόνα 3.8** συγκρίνουμε τη μορφολογία των νανοραβδίων για θερμοκρασιακή διαφορά στο διάλυμα του growth 3°C . Συγκεκριμένα, στο δείγμα στην εικόνα 3.8 (a) η θερμοκρασία του διαλύματος βρισκόταν στους 87°C ενώ στην εικόνα 3.8 (b) το διάλυμα βρισκόταν σε θερμοκρασία 90°C . Όλες οι υπόλοιπες παράμετροι κρατήθηκαν ίδιες. Παρατηρούμε πως για την εν λόγω θερμοκρασιακή διαφορά το μήκος των νανοραβδίων δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα. Οι Sugunan et al.³⁵ πραγματοποίησαν επίσης πειράματα ανάπτυξης νανοραβδίων χρησιμοποιώντας ισομοριακές ποσότητες zinc nitrate και HMTA για θερμοκρασίες από 60 μέχρι 95°C . Αυτό που παρατήρησαν ήταν πως το μέσο μήκος των νανοραβδίων δεν επηρεάζεται σημαντικά για τις παραπάνω θερμοκρασιακές διακυμάνσεις.



(a)

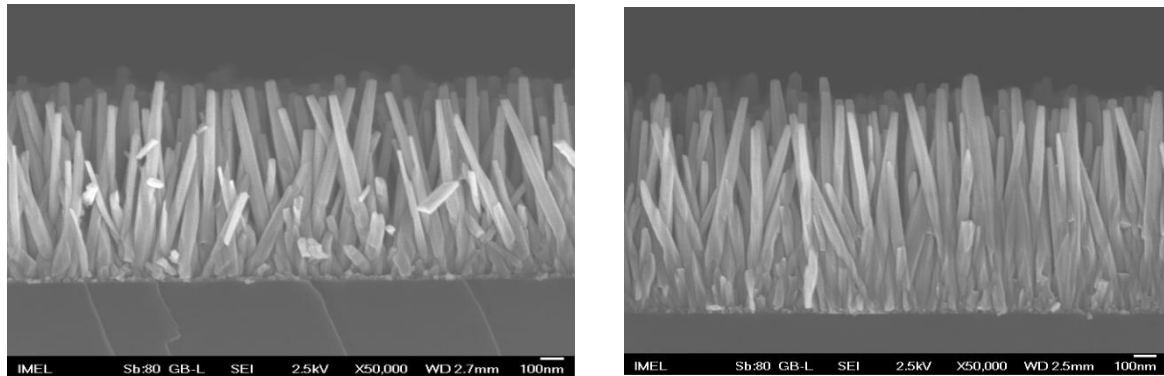


(b)

Εικόνα 3.8: Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO για θερμοκρασία διαλύματος (a) 87°C και (b) 90°C

Στην **εικόνα 3.9** κάνουμε μια σύγκριση ανάμεσα στο δείγμα με ανάδευση στους 90°C με ανεπτυγμένο στρώμα πυρήνωσης με τη μέθοδο sputtering (a) και σε δείγμα από προηγούμενο

πείραμα (b) με ανεπτυγμένα νανοραβδία στους 87°C χωρίς ανάδευση και με ανεπτυγμένο στρώμα πυρήνωσης με E-gel. Παρατηρούμε πως το μήκος των νανοραβδίων στην πρώτη περίπτωση είναι αισθητά μειωμένο σε σχέση με τη δεύτερη. Αυτό παράσχει μια ακόμα ένδειξη πως ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται με την επιπλέον ανάδευση του διαλύματος.



(α)

(b)

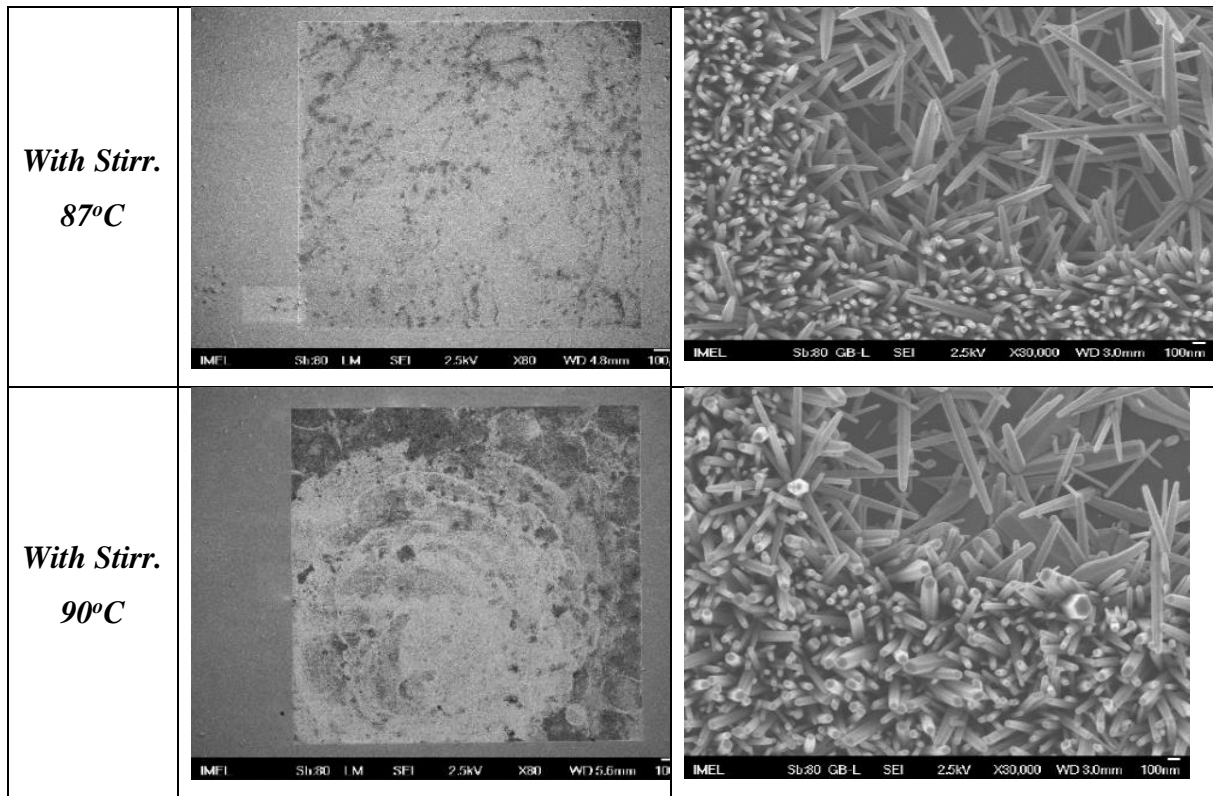
Εικόνα 3.9: Σύγκριση του μήκους των νανοραβδίων ανάμεσα σε (α) ανάδευση διαλύματος στους 90°C με ανεπτυγμένο στρώμα πυρήνωσης sputtering και (b) δείγμα από προηγούμενο πείραμα με νανοραβδία ανεπτυγμένα στους 87°C χωρίς ανάδευση και ανεπτυγμένο στρώμα πυρήνωσης με τη μέθοδο spin - coating

Στο εν λόγω πείραμα τα δείγματα ήταν λιθογραφημένα. Υπήρχαν, δηλαδή περιοχές οι οποίες δεν περιείχαν στρώμα πυρήνωσης. Μελετήθηκε παράλληλα επομένως η ανάπτυξη νανοραβδίων χωρίς στρώμα πυρήνωσης (**seedless growth**). Στον Πίνακα 3.6 έχουμε συγκεντρωμένες τις εικόνες SEM στις περιοχές χωρίς στρώμα πυρήνωσης για τις διάφορες συνθήκες.

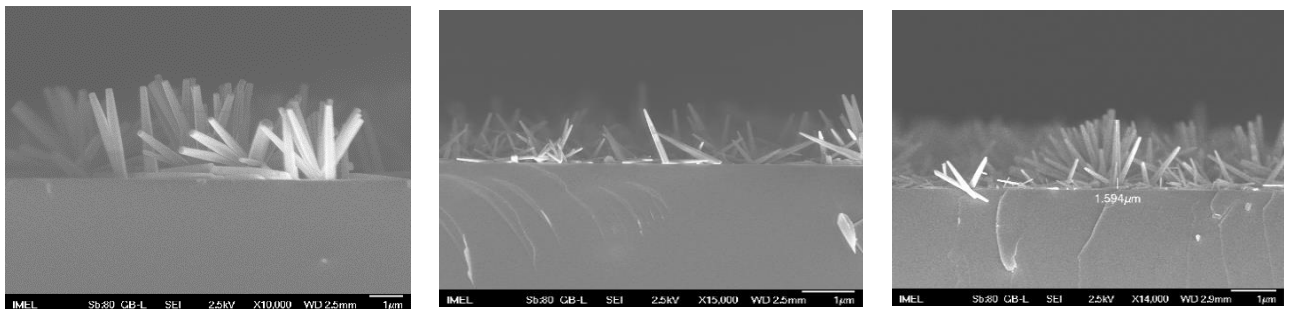
Πίνακας 3.6

Εικόνες SEM στις λιθογραφημένες περιοχές χωρίς στρώμα πυρήνωσης

	X80	X30.000
No Stirr. 87°C		



Στην **Εικόνα 3.10** συγκρίνουμε τις εικόνες κάθετης τομής (*cross section*) για τις περιοχές χωρίς στρώμα πυρήνωσης. Επιβεβαιώνεται πως υπάρχει ένα μικρό πλήθος νανοραβδίων που φαίνεται να αναπτύσσονται από το υπόστρωμα με μικρή κατευθυντικότητα.



(α)

(β)

(γ)

Εικόνα 3.10: Εικόνες κάθετης τομής των περιοχών χωρίς στρώμα πυρήνωσης

Πίνακας 3.7 -

Τιμές ύψους, διαμέτρου και ευθυγράμμισης νανοραβδίων στις περιοχές με στρώμα πυρήνωσης (ImageJ)

Όνομασία	<i>Sp_87_no_S</i>	<i>Sp_87_S</i>	<i>Sp_90_S</i>	<i>Si_Egel_90_S</i>
-----------------	-------------------	----------------	----------------	---------------------

<i>Μήκος (nm)</i>	1044	824	847	950
<i>Διάμετρος (cross) (nm)</i>	52	57	51	53
<i>Γωνία Ευθυγράμμισης</i>	86°	78°	84°	93°

3.2.4 Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO χωρίς στρώμα πυρήνωσης (seedless growth) με εξάρτηση από τη συγκέντρωση του διαλύματος

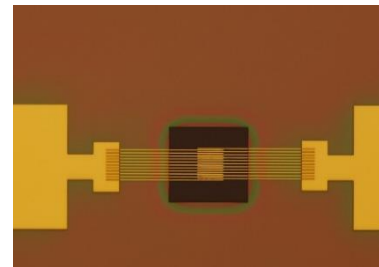
Στο εν λόγω πείραμα μελετήθηκε εκτενέστερα η υδροθερμική ανάπτυξη ZnO νανοραβδίων στην περίπτωση που δεν έχει προηγηθεί επίστρωση του seeding layer. Στη βιβλιογραφία η μέθοδος αυτή ονομάζεται **seedless growth**. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τριών ειδών και φαίνονται στο Σχήμα 3.16.



(a)



(b)



(c)

Σχήμα 3.16: Υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των νανοραβδίων. (α) Si, (b) Au (c) IDEs Au

Πίνακας 3.8

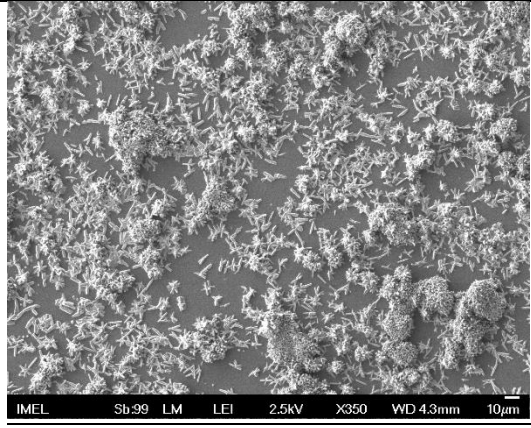
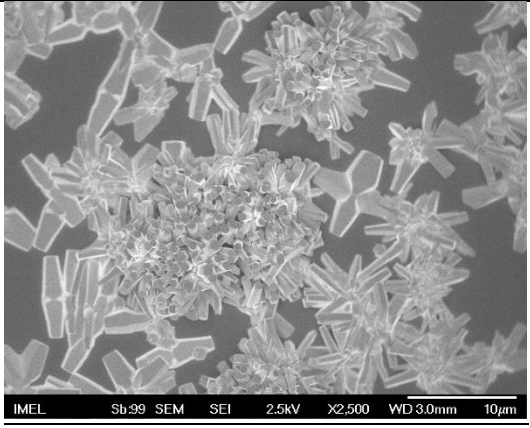
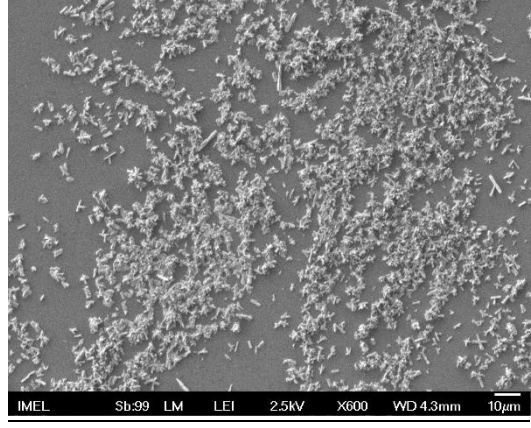
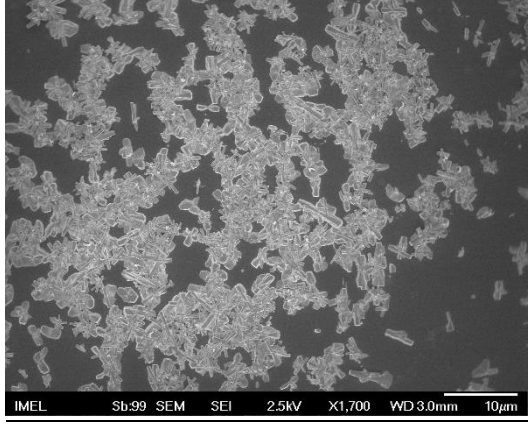
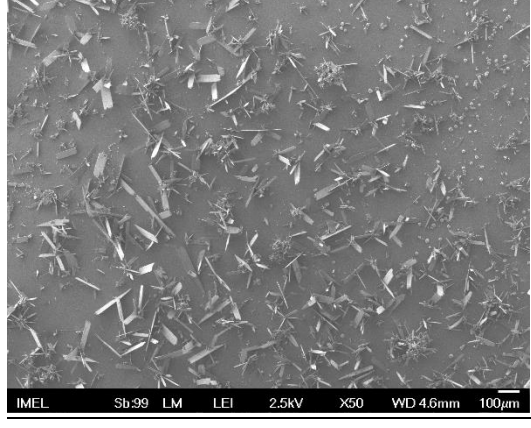
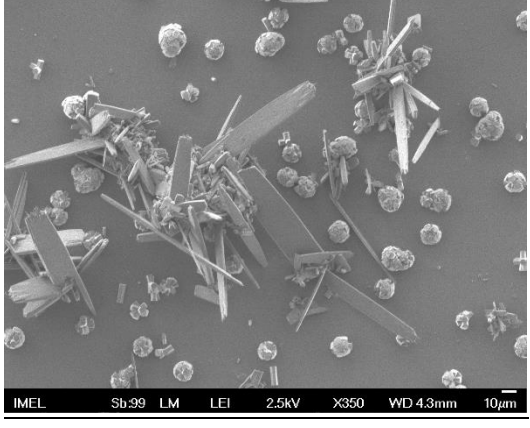
Συνθήκες Πειράματος

<i>Υπόστρωμα</i>	<i>Συγκέντρωση διαλύματος growth</i>	<i>Ονομασία δειγμάτων</i>
Si	40	Si40
Si	100	Si100
Si	200	Si200
Au	40	Au40

<i>Au</i>	<i>100</i>	<i>Au100</i>
<i>Au</i>	<i>200</i>	<i>Au200</i>
<i>IDEs</i>	<i>40</i>	<i>IDEs40</i>
<i>IDEs</i>	<i>100</i>	<i>IDEs100</i>
<i>IDEs</i>	<i>200</i>	<i>IDEs200</i>

Πίνακας 3.9

Εικόνες SEM νανοδομών ZnO ανεπτυγμένων χωρίς στρώμα πυρήνωσης πάνω σε υπόστρωμα Πυριτίου

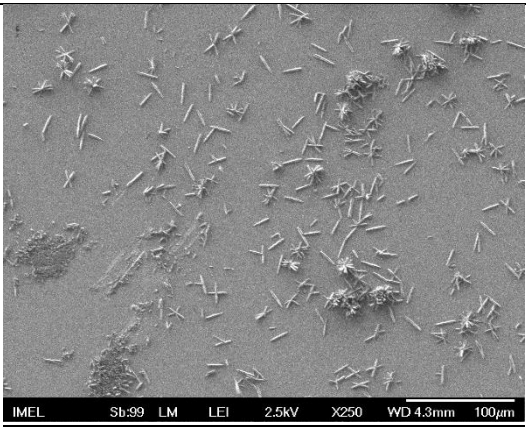
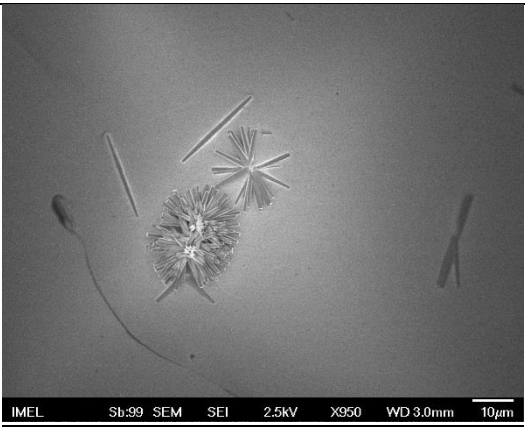
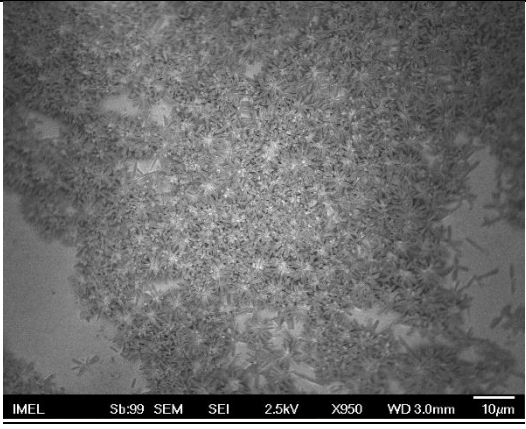
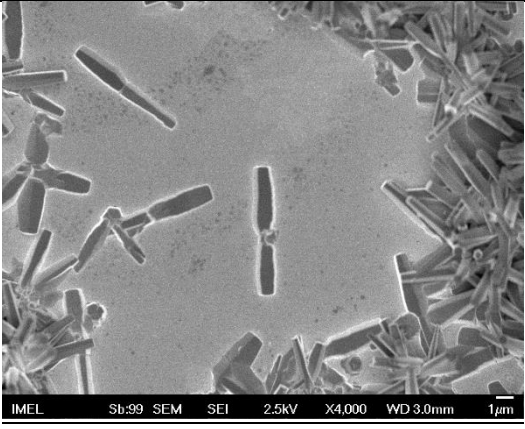
	<u>Υπόστρωμα -Πυρίτιο (Si-Sample1)</u>	<u>Υπόστρωμα -Πυρίτιο (Si-Sample1)</u>
<u>40mM</u>		
<u>100mM</u>		
<u>200mM</u>		

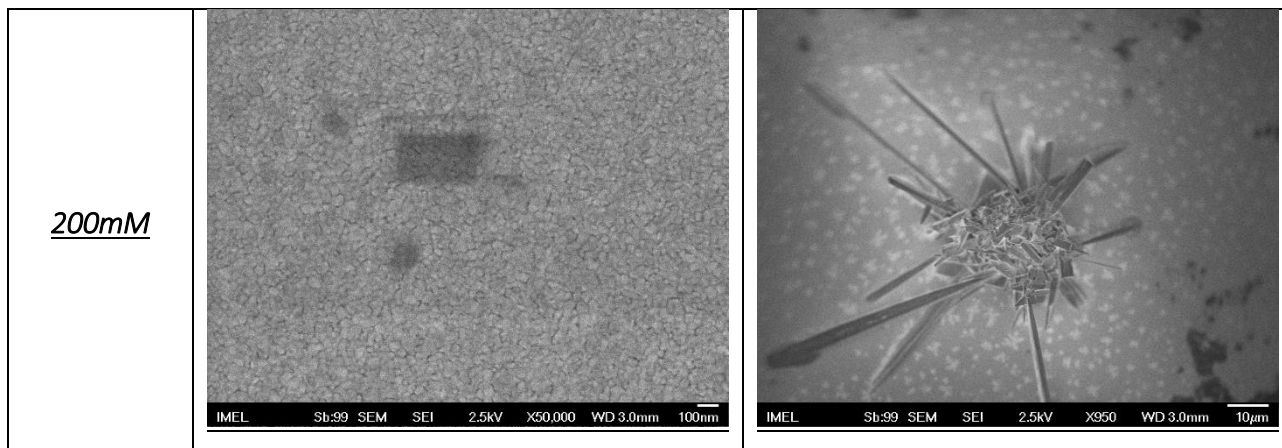
Στον **Πίνακα 3.9** παρατηρούμε πως οι νανοδομές ZnO που υπάρχουν πάνω στο υπόστρωμα δεν έχουν αναπτυχθεί από αυτό αλλά φαίνεται σαν να έχουν δημιουργηθεί στο εσωτερικό του διαλύματος και έχουν κατακαθίσει πάνω στο υπόστρωμα. Αυτό που έχει ενδιαφέρον, είναι

πως δημιουργούνται πολύ διαφορετικές δομές από αυτές των νανοραβδίων. Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση διαλύματος 200mM παρατηρείται η δημιουργία νανοσφαιρών ZnO καθώς και νανοτοίχων. Αυτό σημαίνει πως για αυτή τη συγκέντρωση διαλύματος ο ρυθμός ανάπτυξης των επιφανειών αλλάζει και συγκεκριμένα δεν είναι πλέον κατά τη διεύθυνση $[0\ 0\ 0\ 1]$ αλλά κατά των πλευρικών διευθύνσεων $[1\ 0\ -1\ 0]$.

Πίνακας 3.10

Εικόνες SEM νανοδομών ZnO ανεπτυγμένων χωρίς στρώμα πυρήνωσης πάνω σε υπόστρωμα Χρυσού

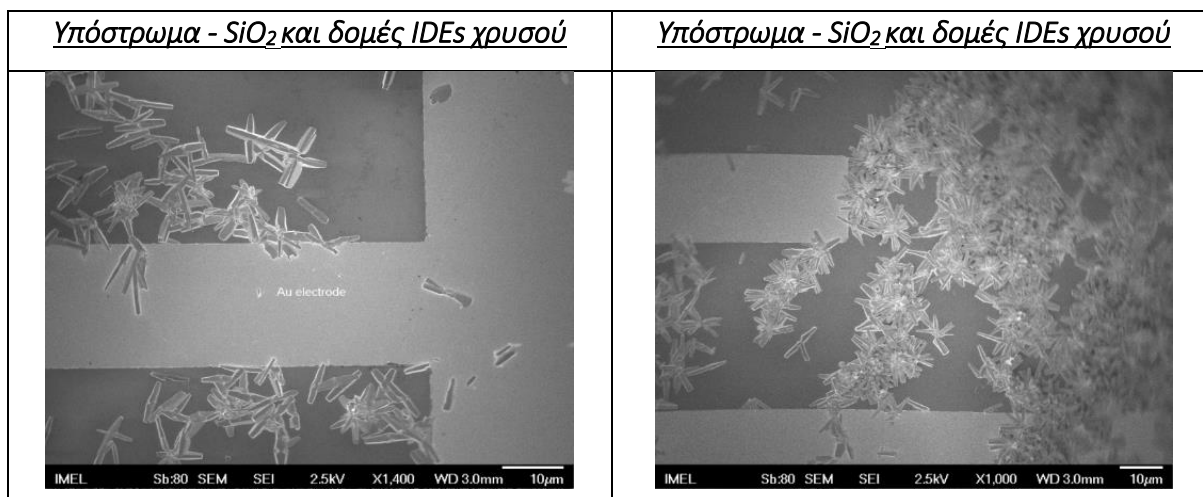
	<u>Υπόστρωμα -Χρυσός (Au-Sample2)</u>	<u>Υπόστρωμα -Χρυσός (Au-Sample2)</u>
<u>40mM</u>		
<u>100mM</u>		

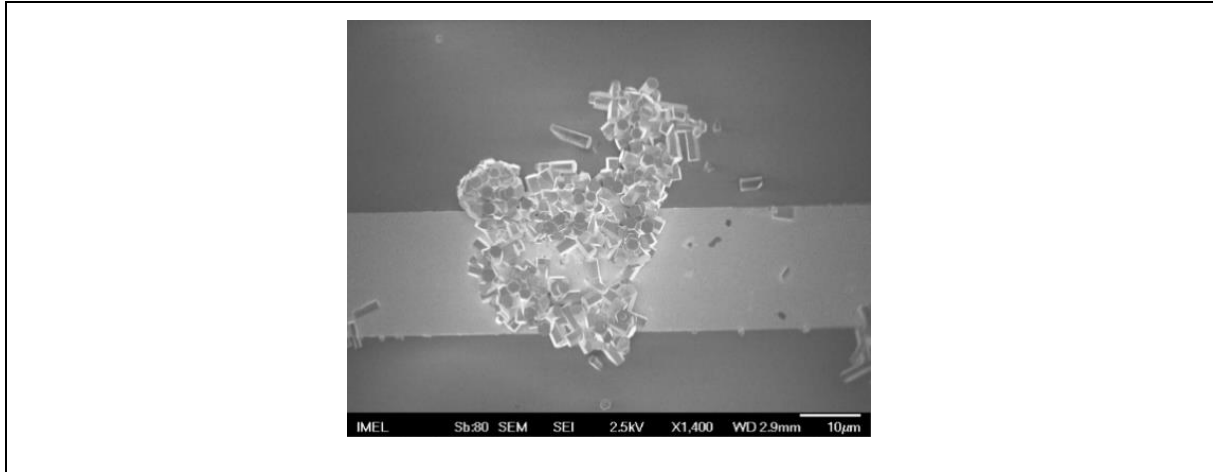


Στον Πίνακα 3.10 και την ανάπτυξη πάνω σε υπόστρωμα Χρυσού παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τη περίπτωση του υποστρώματος Πυριτίου. Παρατηρούνται δηλαδή διαφορετικές δομές από αυτές των νανοραβδίων με κυριότερη τη δομή στη περίπτωση των 200mM συγκέντρωσης όπου μπορεί να παρομοιαστεί με νανοραβδία πάνω στα οποία αναπτύσσονται άλλα νανοραβδία σε τελείως τυχαίες διευθύνσεις.

Πίνακας 3.11

Εικόνες SEM νανοδομών ZnO ανεπτυγμένων χωρίς στρώμα πυρήνωσης πάνω σε υπόστρωμα Οξειδίου του Πυριτίου με δομές IDEs χρυσού





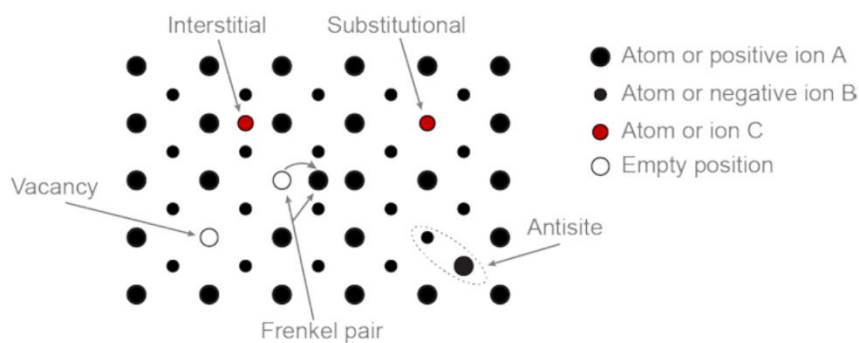
Τέλος στον **Πίνακα 3.11** με το υπόστρωμα SiO_2 τα αποτελέσματα είναι ίδια με τα δύο προηγούμενα υποστρώματα (πυρίτιο και χρυσός) δηλαδή μια έλλειψη ανάπτυξης νανοραβδίων από το ίδιο το υπόστρωμα και μια έντονη δημιουργία μεγάλων δομών που αποκλίνουν από τη δομή του νανοραβδίου.

Κεφάλαιο 4

Νόθευση ZnO νανοραβδίων με Li και παρασκευή πυκνωτών τύπου MIS βασισμένων σε αυτά

4.1 Ενδογενείς ατέλειες και νόθευση

Σε ημιαγωγίμους κρυστάλλους, κάθε διαταραχή στη περιοδικότητα του μπορεί να θεωρηθεί ατέλεια και έχει αποδειχθεί πως κάθε πραγματικός ημιαγωγός τυπικά περιέχει εξαιρετικά πολλές κρυσταλλικές και πλεγματικές ατέλειες. Αυτές οι ατέλειες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε σημειακές (*point defects*), σε γραμμικές (*line defects - dislocations*), σε επιφανειακές και τέλος σε τρισδιάστατες ατέλειες. Η επιφάνεια που τερματίζει ένα 3-D bulk υλικό μπορεί να θεωρηθεί ότι περιέχει δισδιάστατες ατέλειες και οι ηλεκτρονικές καταστάσεις που εμφανίζονται από τέτοιες επιφάνειες συνήθως ονομάζονται «επιφανειακές ηλεκτρονικές καταστάσεις»³⁶. Συνήθως, σημειακές ατέλειες, όπως κενά (*vacancies*), παρενθετικές θέσεις (*interstitials*), *antisites* και ζεύγη ατελειών Frenkel (Σχήμα 2.4.1) θεωρούνται πολύ σημαντικές διότι καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των συσκευών βασισμένων σε αυτούς τους ημιαγωγούς^{37 38}. Λόγω της μεγάλης αναλογίας ύψους και διαμέτρου στα νανοραβδία οι επιφανειακές καταστάσεις παίζουν ακόμα σημαντικότερο και καίριο ρόλο στη λειτουργία συσκευών βασισμένων σε αυτά. Συγκεκριμένα, παίζουν σημαντικό ρόλο στο τρόπο της επανασύνδεσης των φορέων (*carrier recombination*) το οποίο είναι καθοριστικό για την απόδοση πιθανών οπτικών συσκευών.



Σχήμα 4.1.: Ατέλειες σε ένα πλέγμα

Οι περισσότερες ατέλειες φαίνεται ότι είναι ακούσιες. Παρόλα αυτά, η εισαγωγή προσμίξεων ως σημειακές ατέλειες είναι ένας μοναδικός τρόπος των ημιαγωγών να ελεγχθούν αρκετές ιδιότητές τους, χρήσιμες για τη δημιουργία συσκευών όπως είναι οι *p-n επαφές*.

Θεωρία Νόθευσης ενός κρυστάλλου ZnO

Μια από τις πιο ελκυστικές ιδιότητες των ημιαγωγών είναι το ενεργειακό τους χάσμα και η ικανότητά μας να το ρυθμίσουμε συνδυάζοντας διαφορετικά υλικά. Ενώ οι ημιαγωγοί δεν είναι ούτε καλοί μονωτές αλλά ούτε καλοί αγωγοί εάν δεν πραγματοποιηθεί κάποια διεργασία σε έναν ημιαγωγό, οι ενεργειακές στάθμες είναι επίπεδες και ο μόνος τρόπος να γίνει εξαγωγή ηλεκτρονίων ή οπών από εξωτερικές επαφές είναι μέσω του φαινομένου της διάχυσης, η οποία είναι μια πολύ αργή διαδικασία και δύσκολη στον έλεγχο. Η εισαγωγή προσμίξεων σε έναν ημιαγωγό καλείται **νόθευση (doping)**. Ένας καθαρός ημιαγωγός ονομάζεται *ενδογενής (intrinsic)* και κατά αντιστοιχία όταν πραγματοποιηθεί κάποια νόθευση, αυτή εισάγει κάποιους επιπλέον ελεύθερους φορείς και ο ημιαγωγός ονομάζεται *εξωγενής (extrinsic)*.

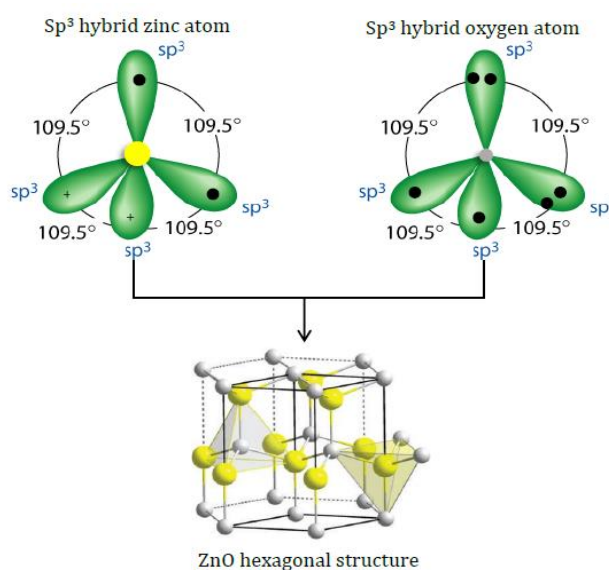
Οι προσμίξεις μπορούν να καταλάβουν μια από τις σημειακές ατέλειες που προϋπάρχουν στον κρύσταλλο είτε ακριβή σημεία του κρυσταλλικού πλέγματος. Αξίζει να σημειωθεί πως ο αριθμός των ελεύθερων φορέων που υπάρχουν σε έναν ενδογενή ημιαγωγό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι περίπου $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (για την περίπτωση του Si) ενώ για ένα μέταλλο όπως είναι ο χαλκός οι ελεύθεροι φορείς είναι της τάξης των 10^{22} cm^{-3} . Για τον κρύσταλλο ZnO ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι της τάξης του $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ κάτι που οφείλεται στα κενά οξυγόνου (Oxygen Vacancies) και στις παρενθετικές θέσεις ψευδαργύρου (Zinc interstitials). Αυτή η τιμή μετρήθηκε από μια ερευνητική ομάδα για ένα λεπτό υμένιο ZnO που παρασκευάστηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου ³⁹.

Στο προηγούμενο υποκεφάλαιο είδαμε την εξαγωνική κυψελίδα ενός ZnO νανοραβδίου. Σε αυτή την εξαγωνική δομή κάθε κυψελίδα απαρτίζεται από διάφορες τετραεδρικές δομές οξυγόνου ή ψευδαργύρου. Όπως προαναφέραμε αυτή η τετραεδρική διάταξη προέρχεται από τα υβριδισμένα τροχιακά του ατόμου του οξυγόνου και του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρονιακή δομή του οξυγόνου είναι η $1s^2 2s^2 2p^4$ και τα τροχιακά 2s και 2p συνδυάζονται για το σχηματισμό 4 συνολικά υβριδισμένων τροχιακών τα οποία μπορούν να καταληφθούν από 8 ηλεκτρόνια. Αυτά τα sp^3 τροχιακά είναι συμπληρωμένα με ήδη 6 ηλεκτρόνια που προέρχονται από το οξυγόνο, συνεπώς χρειάζονται ακόμα 2 ηλεκτρόνια για να δημιουργήσουν την πιο σταθερή δομή με την ελάχιστη ενέργεια. Για την περίπτωση του ψευδαργύρου από την άλλη, η ηλεκτρονιακή κατάταξή του μπορεί να γραφεί: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4s^2 3d^{10}$ στο οποίο τα

4s και 4p τροχιακά συνδυάζονται για να σχηματίσουν 4 sp^3 υβριδισμένα τροχιακά τα οποία είναι συμπληρωμένα με 2 ηλεκτρόνια. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.2 για να σχηματιστεί μια σταθερή δομή, ο ψευδάργυρος χρειάζεται 6 ηλεκτρόνια από το οξυγόνο και το οξυγόνο χρειάζεται 2 ηλεκτρόνια από το ψευδάργυρο. Με αυτό τον τρόπο, η εξαγωγική δομή του ZnO σχηματίζεται η οποία απαρτίζεται από μικρότερες τετραεδρικές δομές.

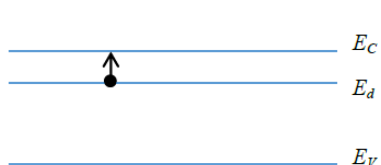
Με βάση αυτές τις πληροφορίες γίνεται κατανοητό πως εάν εισαγάγουμε προσμίξεις της ομάδας *IB* ή της ομάδας *IA* του περιοδικού πίνακα όπως είναι ο Αργυρός (Ag), ο Χαλκός (Cu) και το **Λίθιο (Li)** θα δράσουν ως *p-type* προσμίξεις δημιουργώντας οπές στον κρύσταλλο ZnO. Στην *p-type* περίπτωση, το στοιχείο πρόσμιξης ενώνεται με το οξυγόνο οδηγώντας σε μια τετραεδρική δομή που έχει μόνο 7 ηλεκτρονιακές καταστάσεις συμπληρωμένες από τις 8 συνολικά. Αν οι προσμίξεις προέλθουν από την ομάδα *V* όπως το *N*, *P*, *As* και *Sb* τα οποία έχουν 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα λόγω του παρόμοιου ατομικού μεγέθους με το O θα το αντικαταστήσουν στον κρύσταλλο οδηγώντας ξανά σε *p-type* πρόσμιξη δημιουργώντας μια οπή. Και οι δύο περιπτώσεις αφορούν *p-type* νόθευση και οι προσμίξεις ονομάζονται αποδέκτες εφόσον παίρνουν ηλεκτρόνια από τον κρύσταλλο αφήνοντας ελεύθερες οπές οι οποίες συνεισφέρουν στη συνολική αγωγιμότητα του κρυστάλλου.

Οι οπές ή τα ηλεκτρόνια που σχηματίζονται από την *p-type* ή *n-type* νόθευση είναι ασθενώς συνδεδεμένα με τον πυρήνα και χρειάζονται μικρή ποσότητα ενέργειας (τυπικά της τάξης 0.05 eV) για να κινηθούν ως ελεύθερα στον κρύσταλλο.



Σχήμα 4.2: Sp³ υβριδισμός στην ένωση ZnO

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.18 όταν ένα ηλεκτρόνιο βρεθεί στη στάθμη δότη, E_d , η οποία βρίσκεται ακριβώς κάτω από τη στάθμη αγωγιμότητας μια πολύ μικρή θερμική ενέργεια είναι ικανή να διεγείρει το ηλεκτρόνιο στη στάθμη αγωγιμότητας.



Σχήμα 4.3: Στάθμη δότη E_d

Στη εν λόγω εργασία η νόθευση των ZnO νανοραβδίων αποπειράθηκε με τη χρήση Li (το οποίο αναλύεται εκτενέστερα στο κεφάλαιο 4). Λόγω της διαφοράς στην ατομική ακτίνα, η εισχώρηση εξωγενών στοιχείων στον κρύσταλλο ZnO μπορεί να αλλάξει τη συνοχή του

πλέγματος μειώνοντας την ποιότητα του κρυστάλλου και επηρεάζοντας τη διαδικασία της ανάπτυξης. Ο Πίνακας 3.12 δείχνει τις ατομικές ακτίνες διαφόρων ιόντων και φαίνεται καθαρά πως το **Li** έχει ατομική ακτίνα πολύ κοντά σε αυτήν του ψευδαργύρου.

Πίνακας 4.1

Ions	Zn(2+)	Li(1+)	Na(1+)	Ag(1+)	Al(3+)	O(2-)	N(3-)
Radius(pm)	74	76	116	129	67	140	146

4.2 Πειράματα ανάπτυξης νοθευμένων νανοραβδίων ZnO / Li

Τα νοθευμένα με *Li* νανοραβδία ZnO δημιουργήθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο ακριβώς όπως συζητήθηκε και αναλύθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια με την **επιπλέον προσθήκη Νιτρικού Λιθίου ($LiNO_3$) στο διάλυμα** της ανάπτυξης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις Νιτρικού Λιθίου σε σχέση με τη συγκέντρωση του ZNH και HMTA η οποία ήταν σταθερή και ισομοριακή στα **C=40 mM**. Έτσι, είχαμε τις περιπτώσεις συγκεντρώσεων 20mM, 40mM και 80mM

Επίσης για τις παραπάνω συγκεντρώσεις επαναλήφθηκαν δύο πειράματα σε σχέση με τη τεχνική ανάπτυξης του στρώματος πυρήνωσης. Έτσι, είχαμε στρώμα πυρήνωσης με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης (spin coating ή Egel) και με τη μέθοδο της εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD - Atomic Layer Deposition). Τέλος, για κάθε μια από τις παραπάνω

περιπτώσεις έγινε μελέτη του χρόνου ανάπτυξης ελέγχοντας τον χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο λουτρό ανάπτυξης. Οι χρόνοι μελέτης ήταν 1 ώρα, 2ώρες και 3ώρες.

Έτσι συνολικά είχαμε **18 δείγματα, 9 εκ των οποίων** είχαν στρώμα πυρήνωσης με τη μέθοδο *spin-coating (E-gel)* και τα υπόλοιπα **9** με τη μέθοδο *ALD*. Τα δείγματα καθώς και οι ονομασίες που τους δώσαμε φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.2

Συνθηκών ανάπτυξης και ονομασία δειγμάτων

Τεχνική - στρώματος πυρήνωσης	Συγκέντρωση LiNO_3	Χρόνος Ανάπτυξης (min)	Ονομασία δειγμάτων
E-gel - 40 mM	0.5:1 - (20mM)	60	Li0.5_Egel_60
		120	Li0.5_Egel_120
		180	Li0.5_Egel_180
	1:1 - (40mM)	60	Li1_Egel_60
		120	Li1_Egel_120
		180	Li1_Egel_180
	2:1 - (80mM)	60	Li2_Egel_60
		120	Li2_Egel_120
		180	Li2_Egel_180
ALD	0.5:1 - (20mM)	60	Li0.5_ALD_60
		120	Li0.5_ALD_120
		180	Li0.5_ALD_180
	1:1 - (40mM)	60	Li1_ALD_60
		120	Li1_ALD_120
		180	Li1_ALD_180
	2:1 - (80mM)	60	Li2_ALD_60
		120	Li2_ALD_120
		180	Li2_ALD_180

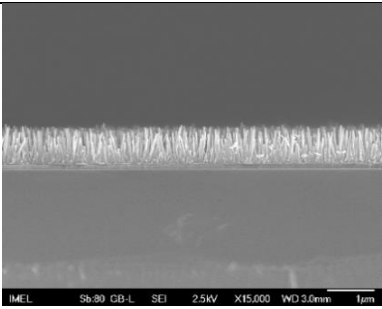
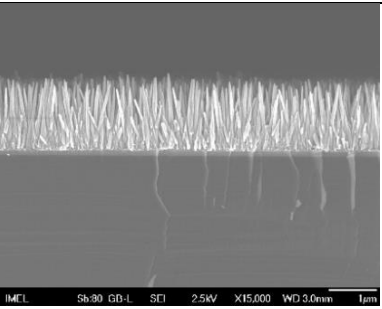
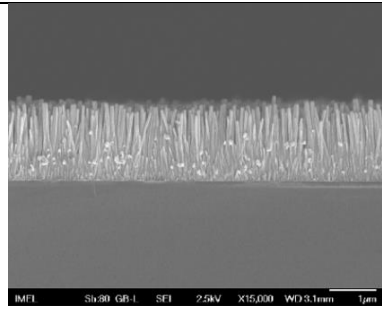
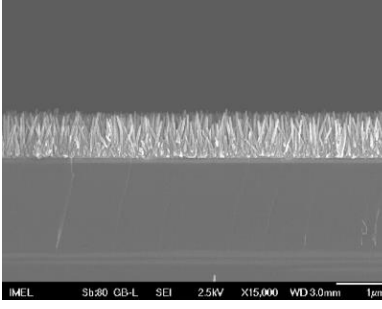
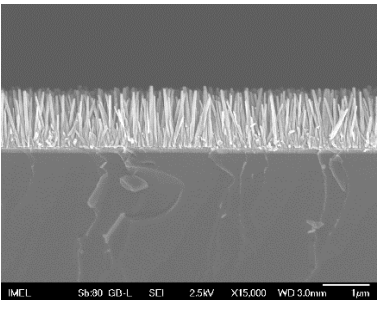
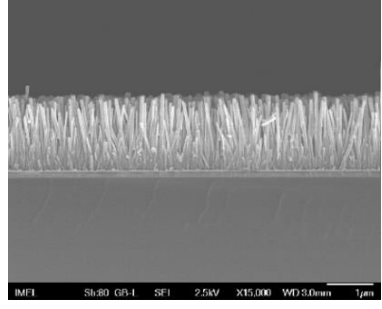
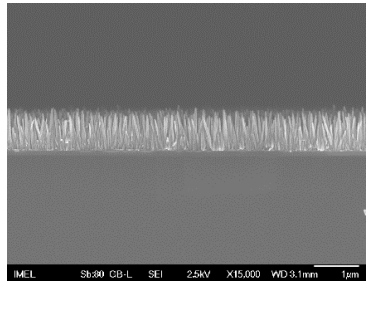
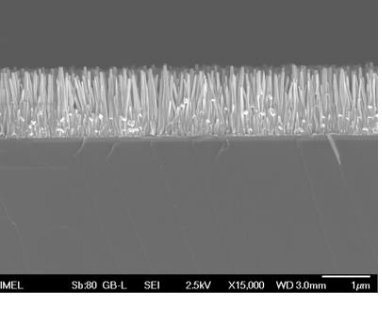
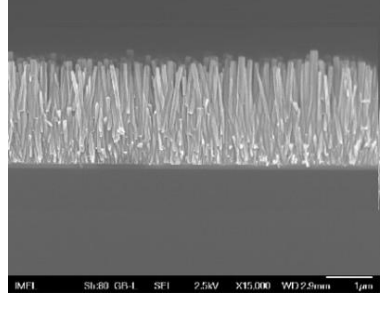
Στον **Πίνακα 4.3** συγκρίνουμε τις εικόνες SEM με τη μορφολογία των νανοραβδίων για τις διάφορες συνθήκες ανάπτυξης στη περίπτωση όπου το στρώμα πυρήνωσης έχει αναπτυχθεί με τη μέθοδο E-gel.

Παρατηρούμε πως η συγκέντρωση του Νιτρικού Λιθίου (LiNO_3) στο διάλυμα του growth δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τόσο το μήκος αλλά και η διάμετρος των νανοραβδίων. Όσον αφορά τη

σύγκριση ανάμεσα στο χρόνο της ανάπτυξης επιβεβαιώνεται πως το μήκος και η διάμετρος αυξάνονται με έναν σχεδόν γραμμικό τρόπο.

Πίνακας 4.3

Εικόνες SEM cross section σε νοθευμένα με Li νανοραβδία ZnO (seeding layer - E-gel)

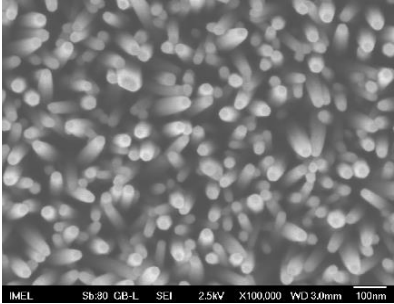
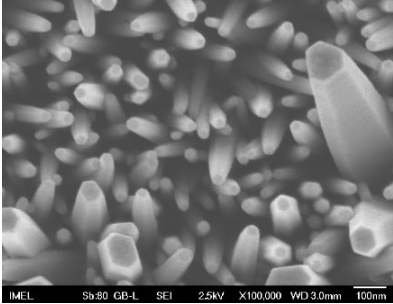
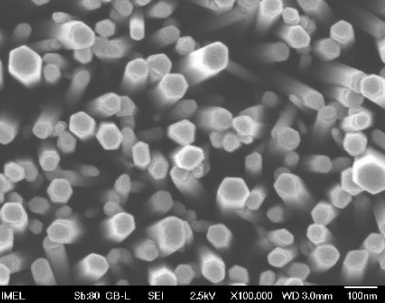
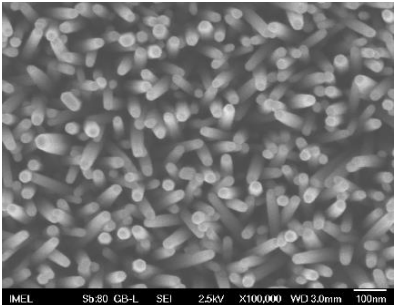
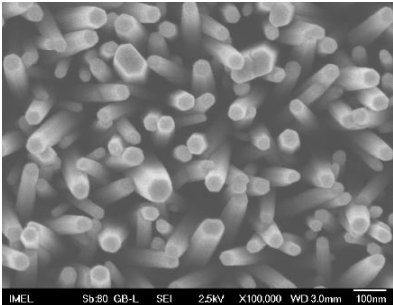
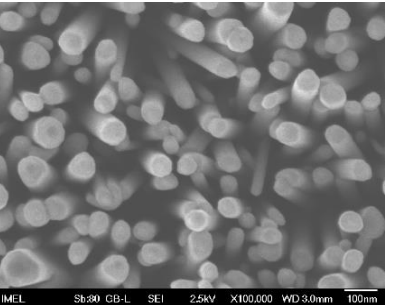
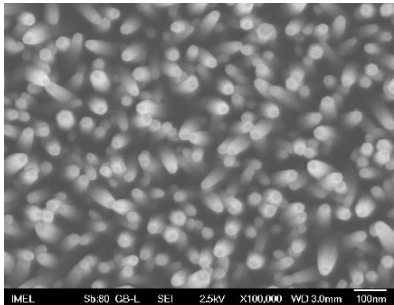
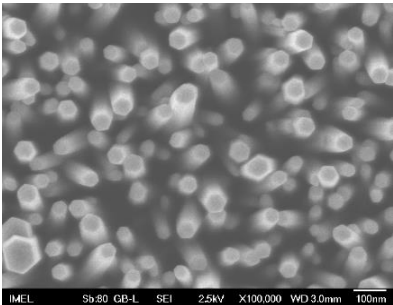
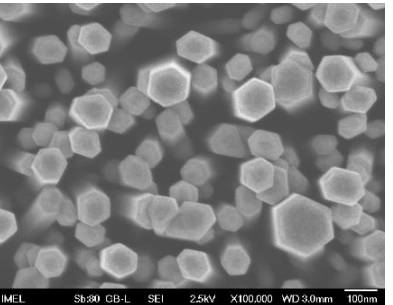
<u>$LiNO_3$</u> <u>(mM)</u>	<u>60 min</u>	<u>120 min</u>	<u>180 min</u>
<u>20</u>			
<u>40</u>			
<u>80</u>			

Στον Πίνακα 3.15 συγκρίνουμε τη μορφολογία των νανοραβδίων από τις εικόνες κάτοψης (planar) για τις διάφορες συνθήκες ανάπτυξης και στρώμα πυρήνωσης με τη μέθοδο E-gel.

Παρατηρούμε πως συναρτήσει της συγκέντρωσης του $LiNO_3$ στο διάλυμα της ανάπτυξης η διάμετρος των νανοραβδίων στη κορυφή τους δεν επηρεάζεται. Επίσης φαίνεται να μην επηρεάζεται και η πυκνότητα των νανοραβδίων για τις περιπτώσεις 20, 40 και 80 mM.

Παρόμοια αποτελέσματα υπάρχουν συναρτήσει του χρόνου της ανάπτυξης. Συγκεκριμένα, με αύξηση του χρόνου βλέπουμε μια σχεδόν γραμμική αύξηση στη διάμετρο και μια ελάττωση της πυκνότητας.

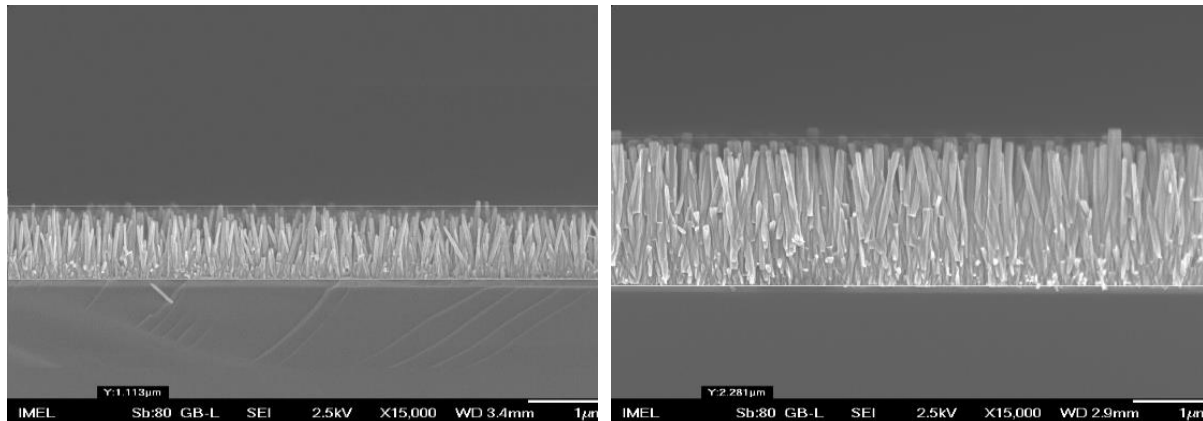
Πίνακας 4.4 - Εικόνες SEM (planar) σε νοθευμένα με Li νανοραβδία ZnO (seeding layer - E-gel)

<u>LiNO₃</u> <u>(mM)</u>	60	<u>120</u>	<u>180</u>
<u>20</u>			
<u>40</u>			
<u>80</u>			

Περαιτέρω ανάλυση του δείγματος *Li2_Egel_180* έδειξε πως το δείγμα είχε **δύο διαφορετικές ευκρινείς περιοχές** με διαφορά μήκους περίπου $1 \mu\text{m}$. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει την απόκλιση από το μήκος που έχουν τα νανοραβδία μικρότερης συγκέντρωσης ($\sim 1500 \text{ nm}$) αλλά τον ίδιο χρόνο ανάπτυξης.

Στην **Εικόνα 4.1** συγκρίνουμε το δείγμα Li_2_Egel_180 δηλαδή για 180 min χρόνο ανάπτυξης και 80mM συγκέντρωση LiNO₃.

Παρατηρούμε πως υπάρχουν δύο ευκρινείς και μεγάλες περιοχές στο δείγμα με σημαντικές διακυμάνσεις στο μήκος και στη διάμετρο των νανοραβδίων. Συγκεκριμένα, υπάρχει μια περιοχή με μήκος νανοραβδίων ~ 1.100 nm το οποίο είναι περίπου 500nm πιο λίγο από το αναμενόμενο (συγκριτικά με τις άλλες συγκεντρώσεις) καθώς και μια περιοχή με μήκος νανοραβδίων ~2.300nm που είναι περίπου 700nm πιο πολύ από τις αναμενόμενες τιμές.



(α)

(β)

Εικόνα 4.1: Περιοχές του ίδιου δείγματος με μεγάλη διαφορά στο μήκος των νανοραβδίων (α) 1.100 nm, (β)~2.300 nm.

Στον Πίνακα 4.5 υπάρχουν συγκεντρωτικά οι τιμές ύψους διαμέτρου και ευθυγράμμισης νανοραβδίων για τις διάφορες συνθήκες του πειράματος. Οι τιμές υπολογίστηκαν για ένα πλήθος νανοραβδίων μέσω του ελεύθερου λογισμικού ImageJ (**κεφ. 3.2**).

Πίνακας 4.5 -

Τιμές ύψους, διαμέτρου και ευθυγράμμισης νανοραβδίων- Περίπτωση Egel

ImageJ

Όνομα σίε	Li0.5_Eg el_60	Li1_Eg el_60	Li2_Eg el_60	Li0.5_Ege l_120	Li1_Egel _120	Li2_Egel _120	Li0.5_Ege l_180	Li1_Egel _180	Li2_Egel _180
Μήκος (nm)	730	810	811	1370	1230	1340	1560	1520	2020/10 30
Διάμετρο ς (cross) (nm)	50	47	51	66	68	66	71	64	107
γΔιάμετρος	32	31	34	35	46	45	73	60	110

(planar) (nm)									
Ευθυγράμμιση	87°	91°	89°	88°	88°	86°	89°	84°	88°

Στον Πίνακα 4.6 συγκρίνουμε τη μορφολογία των νανοραβδίων για τις διάφορες συνθήκες ανάπτυξης στη περίπτωση που το στρώμα πυρήνωσης είναι ανεπτυγμένο με τη μέθοδο ALD.

Παρατηρούμε, πως για ίδιο χρόνο ανάπτυξης αλλά για διαφορετικές συγκεντρώσεις η μορφολογία των νανοραβδίων δεν αλλάζει επηρεάζεται σημαντικά. Επίσης, συναρτήσει του χρόνου παρατηρείται επίσης μια γραμμική αύξηση του μήκους και της διαμέτρου.

Συγκριτικά με τον Πίνακα 4.3 (περίπτωση E-gel) παρατηρούμε μια μεγάλη ανομοιομορφία ανάμεσα σε διαφορετικές περιοχές του ίδιου δείγματος.

Πίνακας 4.6

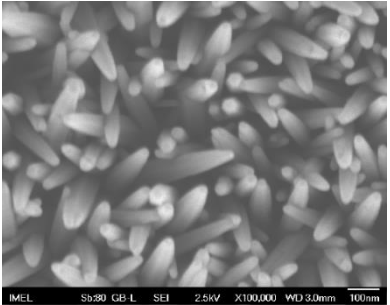
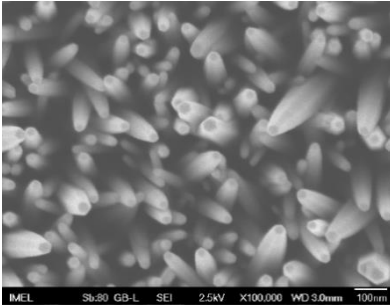
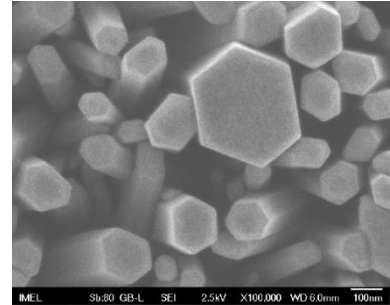
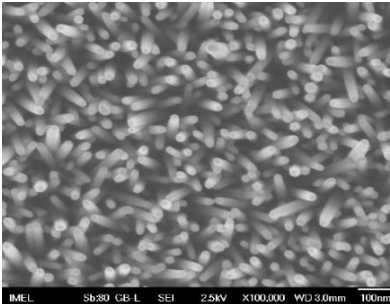
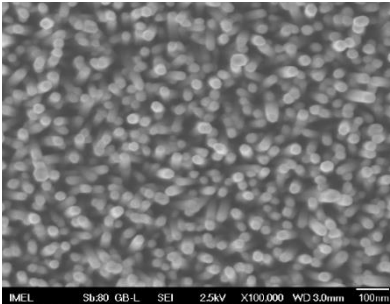
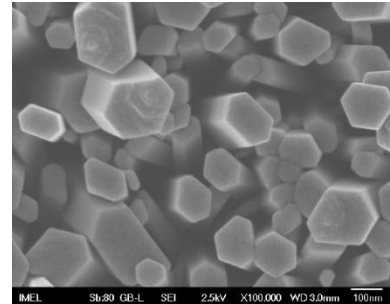
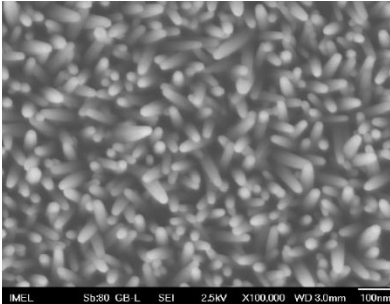
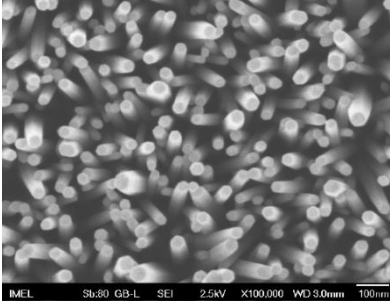
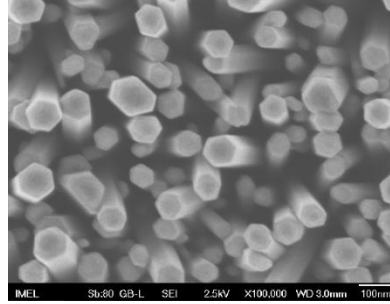
Εικόνες SEM cross section σε νοθευμένα με Li νανοραβδία ZnO (seeding layer 8- ALD)

<u>LiNO₃</u> (mM)	<u>60 min</u>	<u>120 min</u>	<u>180 min</u>
<u>20</u>			
<u>40</u>			
<u>80</u>			

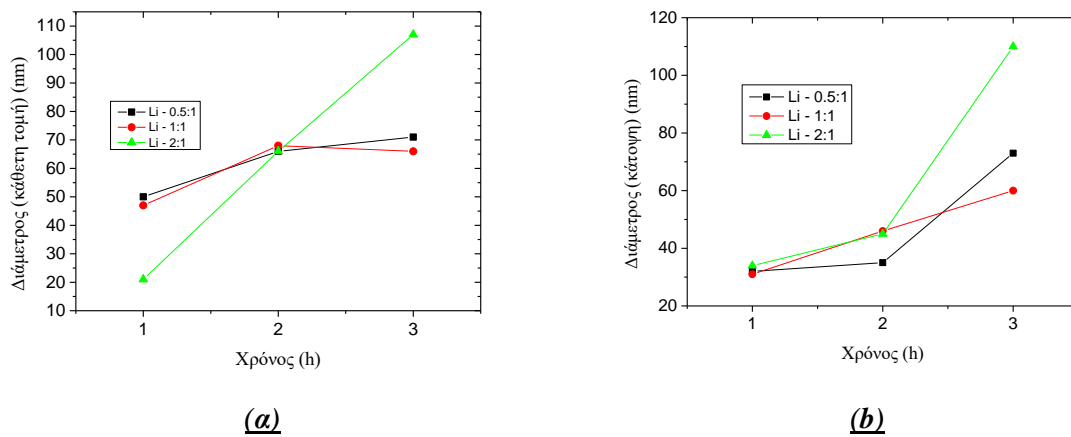
Στον Πίνακα 4.7 συγκρίνουμε τη μορφολογία των νανοραβδίων για τις διάφορες συνθήκες ανάπτυξης στη περίπτωση που το στρώμα πυρήνωσης είναι ανεπτυγμένο με τη μέθοδο ALD για εικόνες κάτοψης (planar).

Πίνακας 4.7

Εικόνες SEM cross section σε νοθευμένα με Li νανοραβδία ZnO (seeding layer - ALD)

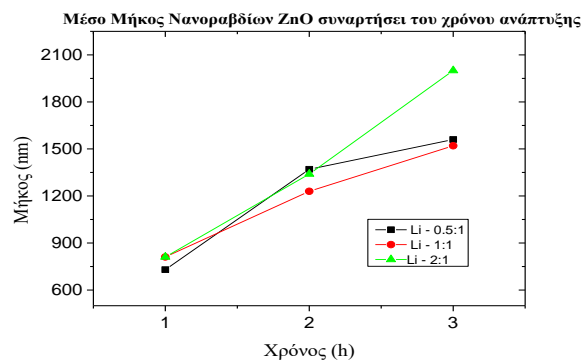
<u>LiNO</u> <u>(mM)</u>	<u>60 min</u>	<u>120 min</u>	<u>180 min</u>
<u>20</u>			
<u>40</u>			
<u>80</u>			

Στο **Σχήμα 4.4** φαίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές της διαμέτρου των νανοραβδίων για τις διάφορες περιπτώσεις.



Σχήμα 4.4: Διαγράμματα διαμέτρου νανοραβδίων ZnO για συγκεντρώσεις LiNO_3 20, 40 και 80mM για μετρήσεις από (α) εικόνες κάθετης τομής - cross section (β) εικόνες κάτοψης (planar)

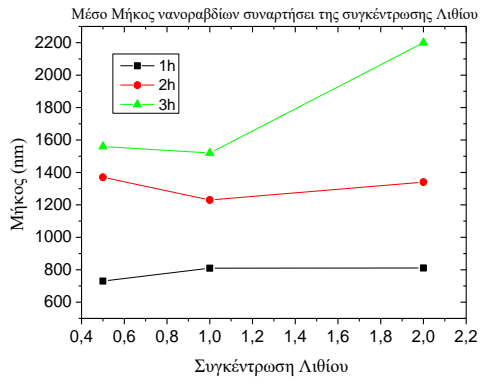
Στο **Σχήμα 4.5** φαίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές του μήκους των νανοραβδίων για τις διάφορες συνθήκες ανάπτυξης.



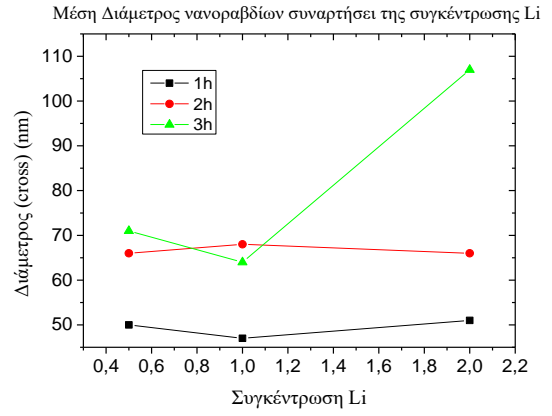
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα μήκους νανοραβδίων ZnO για διάφορες συγκεντρώσεις συναρτήσει του χρόνου της ανάπτυξης

Στο **Σχήμα 4.6** φαίνεται συγκεντρωτικά το μήκος και η διάμετρος των νανοραβδίων για διά χρόνους ανάπτυξης 1, 2 και 3h συναρτήσει της συγκέντρωσης Λιθίου στο διάλυμα.

Παρατηρούμε μια μικρή διακύμανση του μήκους και της διαμέτρου συναρτήσει της συγκέντρωσης του Li εκτός από τη περίπτωση του χρόνου ανάπτυξης 3h στην οποία παρατηρούμε μια μεγάλη αύξηση.



(α)



(β)

Σχήμα 4.6: Διαγράμματα μήκους και διαμέτρου συναρτήσει της συγκέντρωσης Λιθίου

Κεφάλαιο 5

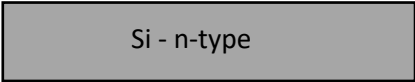
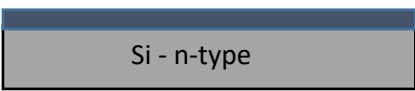
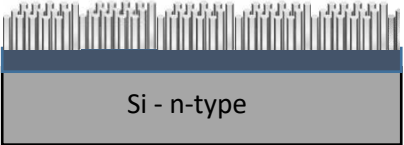
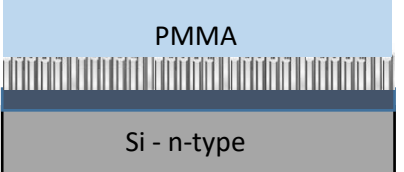
Κατασκευή και χαρακτηρισμός πυκνωτών με νανοραβδία ZnO

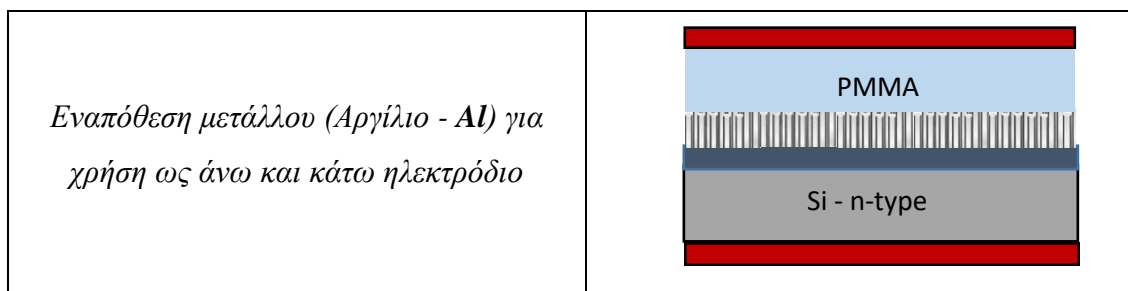
5.1 Κατασκευή πυκνωτών τύπου MIS βασισμένων σε νανοραβδία ZnO

Στον **πίνακα 5.1** φαίνεται η διαδικασία κατασκευής των πυκνωτών τύπου MIS βασισμένων σε νανοραβδία ZnO.

Πίνακας 5.1

Διαδικασία κατασκευής πυκνωτών

<i>Καθαρισμός υποστρώματος (Piranha)</i>	
<i>Επίστρωση seeding layer (spin-coating)</i>	
<i>Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO (χωρίς Li) με την υδροθερμική μέθοδο για χρόνους ανάπτυξης 30, 60 και 120 min</i> <i>Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO με Li για συγκεντρώσεις 0.5:1, 1:1, 2:1 και χρόνους 60, 120, 180 min</i>	
<i>Επίστρωση PMMA (spin-coating 1000 rpm - 30 sec και ανόπτηση στους 180°C για 10 min)</i>	



Κατασκευάστηκαν συνολικά 12 πυκνωτές οι οποίοι αναφέρονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα.

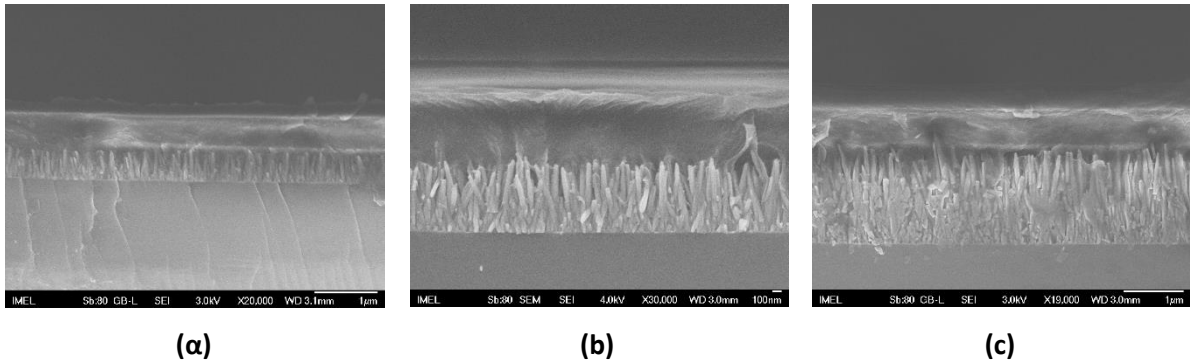
Πίνακας 5.2

Συνθήκες, Ονομασία Πυκνωτών και Τιμές Μήκους ZnO NRs και Πάχους PMMA

Ονομασία Πυκνωτών	LiNO ₃ (mM)	Νανοραβδία ZnO (Συγκέντρωση + Χρόνος ανάπτυξης)	Μήκος NRs (nm)	Πάχος PMMA (nm)	Συνολικό Πάχος (Zno+PMM A)
Cap30_Li0	0	40mM - 30 min	450	500	950
Cap60_Li0	0	40mM - 60 min	800	900	1700
Cap120_Li0	0	40mM - 120 min	1500	1000	2500
Cap60_Li0.5	20	40mM - 60 min	700	700-900	1550
Cap120_Li0.5	20	40mM - 120 min	1400	1000	2400
Cap180_Li0.5	20	40mM - 180 min	1600	1000	2600
Cap60_Li1	40	40mM - 60 min	800	700-900	1650
Cap120_Li1	40	40mM - 120 min	1200	1000	2200
Cap180_Li1	40	40mM - 180 min	1500	1000	2500
Cap60_Li2	80	40mM - 60 min	800	700-900	1650
Cap120_Li2	80	40mM - 120 min	1300	1000	2300
Cap180_Li2	80	40mM - 180 min	1500	1000	2500

Στην **Εικόνα 5.1** βλέπουμε ενδεικτικά τις εικόνες SEM των δειγμάτων Cap30_Li0, Cap60_Li0 και Cap120_Li0 πριν την εναπόθεση των μεταλλικών επαφών όπου φαίνονται τα νανοραβδία και η επιστρωμένη PMMA από πάνω τους. Φαίνεται επίσης πως η PMMA έχει εισχωρήσει ως ένα

βαθμό ανάμεσα από τα νανοραβδία. Ακόμα, όσο αυξάνει το μήκος των νανοραβδίων παρατηρούμε πως η PMMA εισχωρεί σε μικρότερο βαθμό ανάμεσά τους. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι με την αύξηση του χρόνου ανάπτυξης (δηλαδή του μήκους και της διαμέτρου των νανοραβδίων) παρατηρούμε μεγαλύτερο πάχος PMMA πάνω από τα νανοραβδία.



Εικόνα 5.1: Εικόνες SEM των πυκνωτών τύπου MIS και ενδογενή νανοραβδία ZnO για χρόνο ανάπτυξης (α) 30 min (b) 60 min και (c) 120 min

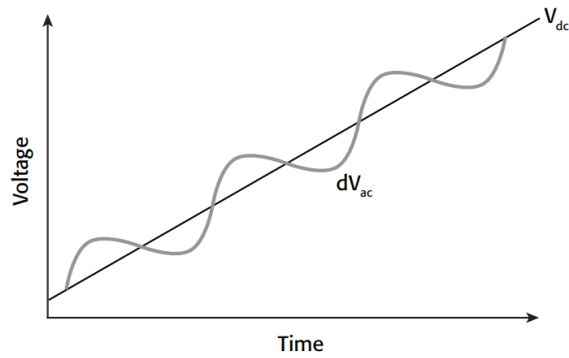
5.2 Αρχή Μέτρησης Χαρακτηριστικών Διαγραμμάτων πυκνωτών

Εξ' ορισμού, η χωρητικότητα είναι η αλλαγή που συμβαίνει στο φορτίο (Q) μιας συσκευής με ταυτόχρονη αλλαγή στη τάση (V):

$$C \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta V}$$

Ένας πρακτικός τρόπος να γίνει χρήση αυτής της ιδιότητας είναι να εφαρμοστεί μια πολύ μικρή εναλλασσόμενη τάση (της τάξης των mV) σε μια υπό μελέτη συσκευή και να μετρηθεί το παραγόμενο ρεύμα. Ολοκληρώνοντας την ένταση του ρεύματος στο συνολικό χρόνο μέτρησης μπορεί να εξαχθεί το συνολικό φορτίο Q . Διαιρώντας τελικά το φορτίο Q με την εφαρμοζόμενη τάση προκύπτει η χωρητικότητα.

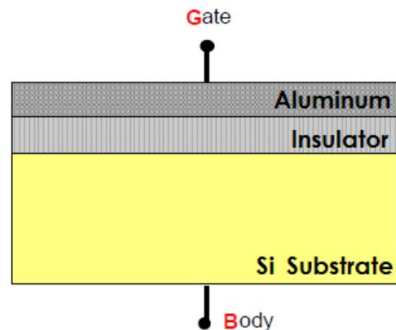
Σε ημιαγωγικές νανοδομές η χαρακτηριστική $C-V$ εξάγεται από τη χρήση δύο πηγών τάσης: μιας εναλλασσόμενης (dV_{AC}) και μιας συνεχούς (V_{DC}) οι οποίες σαρώνουν διάφορες τιμές στο χρόνο όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα τάσης χρόνου για τη μέτρηση χαρακτηριστικής C-V

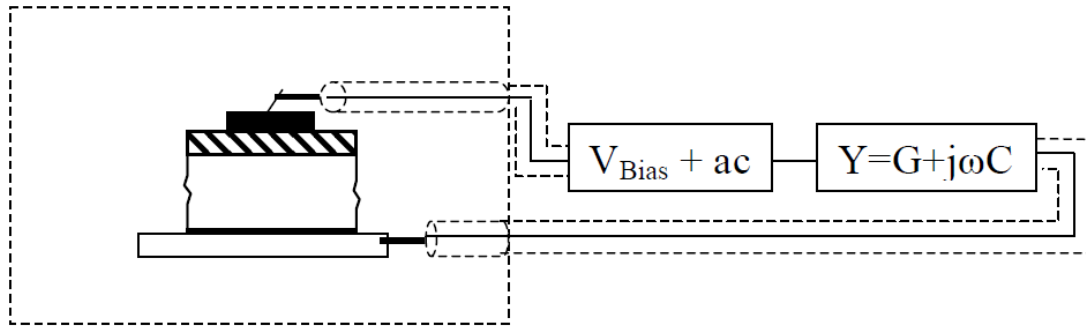
Το πλάτος και η συχνότητα της εναλλασσόμενης τάσης παραμένουν σταθερές στο χρόνο ενώ η συνεχής τάση σαρώνει για διάφορες τιμές παρέχοντας μια δειγματοληψία η οποία ανταποκρίνεται σε διαφορετικά «βάθη» της συσκευής. Η εναλλασσόμενη τάση παρέχει το μικρό σήμα που απαιτείται για να μετρηθεί η χωρητικότητα για κάποια συγκεκριμένη τιμή συνεχούς τάσης.

Στο **Σχήμα 5.2** βλέπουμε τη βασική δομή ενός πυκνωτή τύπου MIS με αργίλιο ως μεταλλική επαφή και Πυρίτιο ως υπόστρωμα.



Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός πυκνωτή MIS

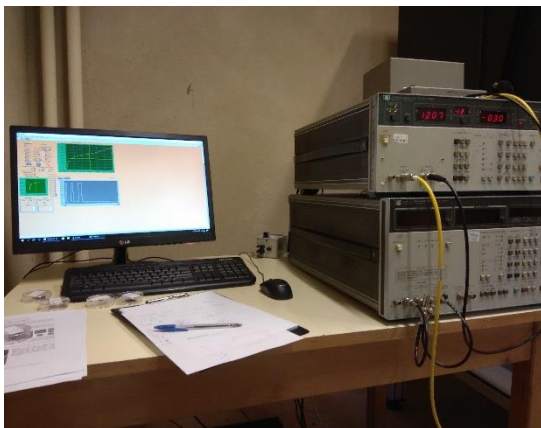
Στο **σχήμα 5.3** παρουσιάζεται η διάταξη ενός πυκνωτή MIS και η συνδεσμολογία για τη μέτρηση των χαρακτηριστικών καμπύλων C-V σε διάφορες συχνότητες. Για την εκτέλεση των συνδεσμολογιών χρησιμοποιήθηκαν επίσης ομοαξονικά καλώδια τύπου BNC.



Σχήμα 5.3: Πειραματική Διάταξη χαρακτηρισμού ενός πυκνωτή

Η μετρητική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των C-V χαρακτηριστικών περιλάμβανε έναν αναλυτή σύνθετης αντίστασης (impedance analyzer) συνδεδεμένο με ένα σταθμό ανίχνευσης ακίδων καθώς και το λογισμικό LabView για τη συλλογή και την ανάλυση των δεδομένων.

Ο αναλυτής σύνθετης αντίστασης που χρησιμοποιήθηκε στο εν λόγω πείραμα ήταν ο HP 4192A ο οποίος φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.



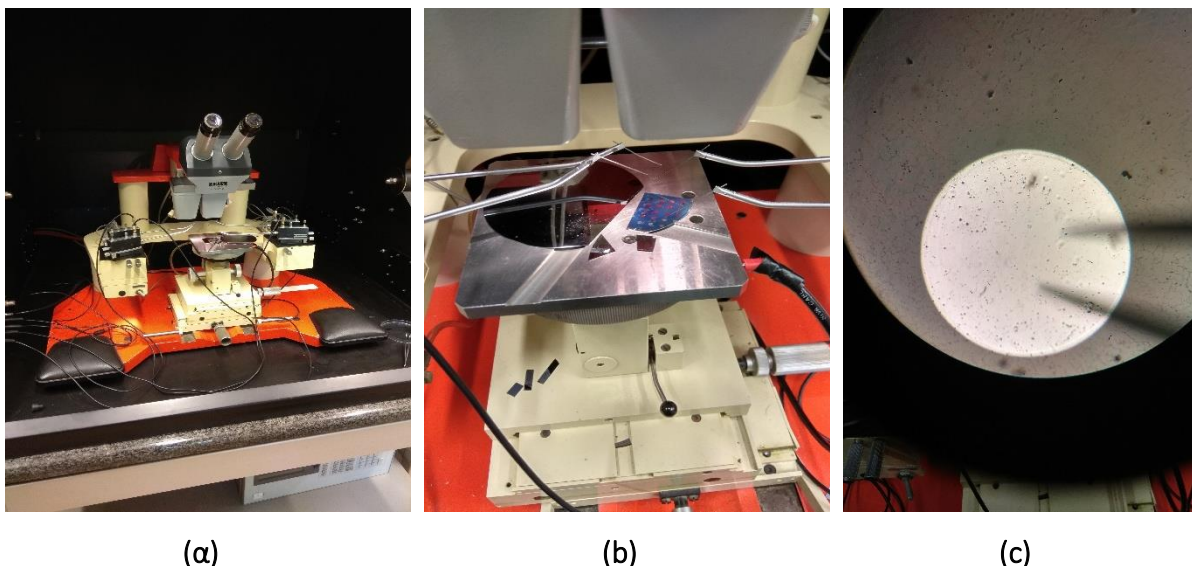
(α)



(β)

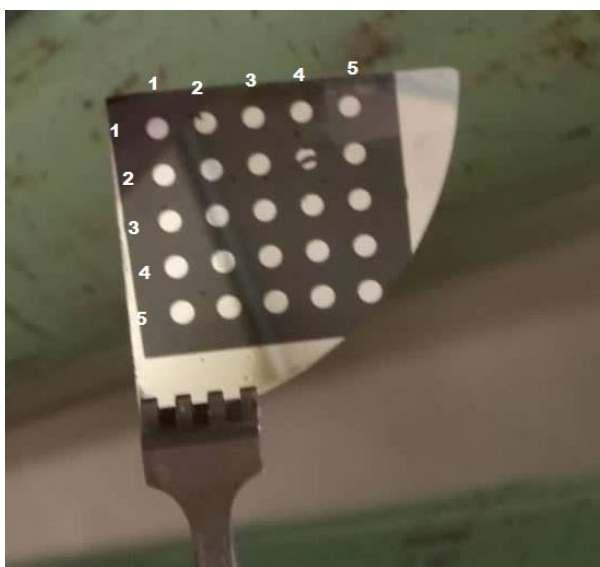
Σχήμα 5.4: Διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των πυκνωτών (α) λογισμικό LabView για την εμφάνιση και την επεξεργασία των δεδομένων, (β) αναλυτής σύνθετης αντίστασης

Στο **Σχήμα 5.5** φαίνεται ο σταθμός ακίδων καθώς και μια απεικόνιση κάτοψης ενός πυκνωτή με κυκλική διατομή από το οπτικό μικροσκόπιο του σταθμού κατά τη διάρκεια της μέτρησης.



Σχήμα 5.5: (α) (β) Σταθμός ακίδων για τον χαρακτηρισμό των πυκνωτών, (γ) εικόνα από το οπτικό μικροσκόπιο του σταθμού ενός πυκνωτή όπου φαίνεται η κυκλική διατομή του.

Στο Σχήμα 5.6 φαίνεται μια εικόνα του δείγματος Cap_30_Li0 με τους διάφορους πυκνωτές κυκλικής διατομής. Παρατηρούμε πως στο δείγμα υπάρχουν 25 διαφορετικοί πυκνωτές.



Σχήμα 5.6: Εικόνα του δείγματος Cap_30_Li0. Η αριθμοί αφορούν την αρίθμηση των πυκνωτών όπως σε έναν πίνακα. Βλέπουμε ότι σε ένα δείγμα υπάρχουν περίπου 25 πυκνωτές κυκλικής διατομής.

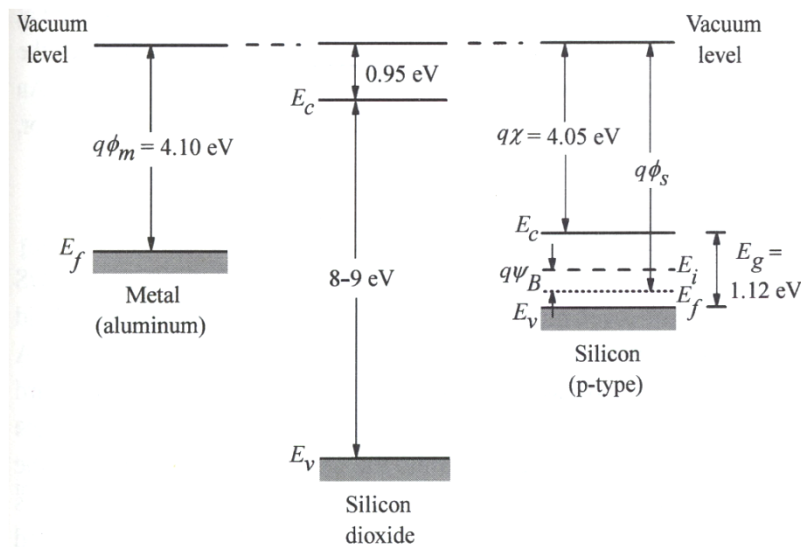
5.3 Εισαγωγή στην επαφή μετάλλου - ημιαγωγού μονωτή - MIS

Μια δομή τύπου MIS είναι μια διάταξη μετάλλου - μονωτή - ημιαγωγού. Η συμπεριφορά της παρουσιάζει ενδιαφέρον κατά τη συνεχή πόλωσή της με μια εξωτερική τάση V_G , η οποία εφαρμόζεται στην πύλη (συνήθως μέταλλο Al), ενώ το υπόστρωμα (συνήθως Si) θεωρείται

γειωμένο. Στην πίσω πλευρά του υποστρώματος δημιουργείται ωμική επαφή με συνήθη εναπόθεση μετάλλου.

Τα βασικά μεγέθη που θα χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση είναι το πάχος του μονωτή (d), η στάθμη Fermi του μετάλλου (E_{Fm}), η στάθμη Fermi του ημιαγωγού (E_{Fs}), τα αντίστοιχα έργα εξόδου των ηλεκτρονίων, $q\Phi_m$ και $q\Phi_s$, η ηλεκτροσυνάφεια του ημιαγωγού ($q\chi$) και τέλος το δυναμικό Fermi του ημιαγωγού (Ψ_B).

Το **Σχήμα 5.7** δείχνει ένα ενεργειακό διάγραμμα της απλής δομής $Al/SiO_2/Si$ θεωρώντας τα τρία υλικά αρχικά απομακρυσμένα μεταξύ τους.



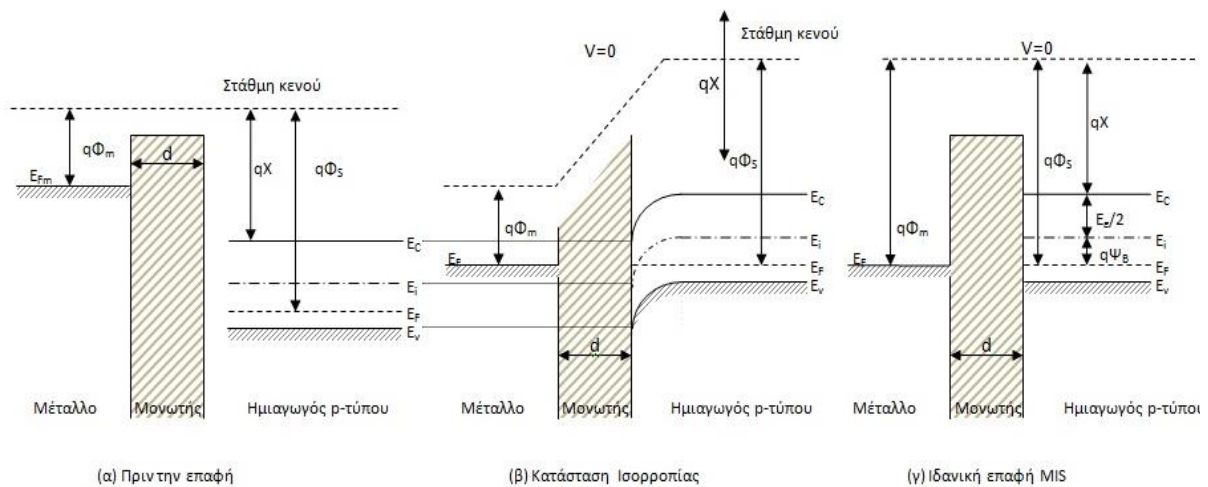
Σχήμα 5.7: Βασικά μεγέθη των τριών υλικών, απομακρυσμένων μεταξύ τους, που συνιστούν την επαφή MIS ($Al/SiO_2/Si$)

Τα μεγέθη του Σχήματος 5.6 μετρώνται ως προς τη στάθμη κενού, που αντιστοιχεί στην ενεργειακή στάθμη στην οποία ένα ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο έχοντας διαφύγει από τον όγκο του μετάλλου ή του ημιαγωγού. Αυτά τα μεγέθη είναι: 1. **το έργο εξόδου (work function) $W = |q_e|\Phi_m$** : η ενέργεια που απαιτείται για ένα ηλεκτρόνιο να μετακινηθεί από τη στάθμη Fermi ενός μετάλλου προς τη στάθμη κενού ώστε να καταστεί ελεύθερο. Στους ημιαγωγούς το έργο εξόδου $|q_e|\Phi_s$ εξαρτάται από το επίπεδο νόθευσής τους, δεδομένου ότι αυτό καθορίζει και τη στάθμη Fermi. 2. **Ηλεκτροσυνάφεια (electron affinity) $|q_e|\chi$** : η μέγιστη ενέργεια που απαιτείται για να καταστεί ελεύθερο ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού. 3. **Δυναμικό Fermi Ψ_B** : το δυναμικό που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά $E_i - E_F$ του ημιαγωγού βάσει της σχέσης $|q_e|\Psi_B = E_i - E_F$, είναι μια παράμετρος του ημιαγωγού που δίνει πληροφορίες για το επίπεδο νόθευσής του.

Ιδανική επαφή MIS

Για να θεωρηθεί μια επαφή MIS ιδανική πρέπει να ικανοποιούνται τρεις βασικές προϋποθέσεις:

1. Να μην γίνεται μεταφορά φορτίου διαμέσου του μονωτή υπό συνθήκες συνεχούς πόλωσης, ο μονωτής δηλαδή να θεωρείται ιδανικός.
2. Υπό συνθήκες συνεχούς πόλωσης τα μόνα φορτία που εμφανίζονται στην επαφή πρέπει να βρίσκονται στην πλευρά του ημιαγωγού με ίσο και αντίθετο φορτίο στο μέταλλο και στη διεπιφάνεια του με τον μονωτή. Θεωρείται δηλαδή ότι μέσα στο διηλεκτρικό δεν εμφανίζεται κανενός είδους φορτίο.
3. Στην κατάσταση ισορροπίας θεωρείται πως δεν υπάρχει κάμψη των ενεργειακών σταθμών, αλλά αυτές είναι επίπεδες και στα τρία υλικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.8. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται κατάσταση επίπεδων ενεργειακών σταθμών (flat-band condition) και είναι στην ουσία μια ιδεατή κατάσταση κατά την οποία θεωρείται ότι δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των έργων εξόδου του μετάλλου και του ημιαγωγού.



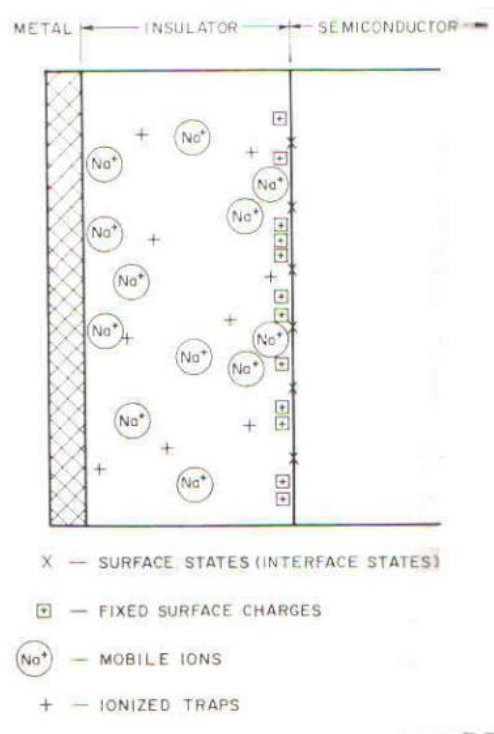
Σχήμα 5.8. Διάγραμμα αποκατάστασης ισορροπίας σε ιδανική επαφή MIS για ημιαγωγό τύπου p

Ρεαλιστικές επαφές δομής M/SiO₂/Si

Οι ρεαλιστικές δομές πυκνωτών MIS παραβιάζουν τις τρεις βασικές προϋποθέσεις για να θεωρηθεί μια δομή MIS ιδανική.

Σε μια ρεαλιστική δομή αρχικά παραβιάζεται η κατάσταση επίπεδων ενεργειακών σταθμών (flat-band voltage). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα έργα εξόδου μετάλλου και ημιαγωγού διαφέρουν μεταξύ τους. Σημειώνεται πως για έναν ημιαγωγό τύπου p θα πρέπει να

εφαρμοστεί μια αρνητική τάση V_{FB} (τάση επίπεδων ζωνών) ώστε να μεταβούμε στην κατάσταση επίπεδων ζωνών, ενώ για έναν ημιαγωγό τύπου n πρέπει να εφαρμοστεί μια θετική τάση. Αυτή η τάση επίπεδων ζωνών υπολογίζεται από τη διαφορά: $V_{FB} = \Phi_{ms} = \Phi_m - \Phi_s$. Επίσης, σε μια ρεαλιστική δομή υπάρχουν ατέλειες (φορτία ή προσμίξεις) τόσο στο εσωτερικό του μονωτή όσο και στη διεπιφάνεια μεταξύ μονωτή και ημιαγωγού. Στο Σχήμα 5.9 βλέπουμε τις ατέλειες που υπάρχουν σε μια δομή MIS.



Σχήμα 5.9: Τομή μιας πραγματικής δομής MIS

Υπάρχουν διάφορα είδη φορτίων που παίζουν ρόλο στην απόκλιση από την ιδανική δομή. Αρχικά, είναι το **σταθερό φορτίο του μονωτή (fixed charge)**, το οποίο ως επί το πλείστον είναι θετικό και βρίσκεται κοντά στη διεπαφή μονωτή και ημιαγωγού. Ακόμα, είναι το **παγιδευμένο φορτίο του μονωτή (trapped charge)**, το οποίο σχετίζεται με ατέλειες του στρώματος του μονωτή μακριά από την διεπιφάνεια οι οποίες δρουν ως παγίδες οπών ή ηλεκτρονίων. Αυτού του είδους τα φορτία είναι δυνατόν να εξαλειφθούν με ανόπτηση σε χαμηλή θερμοκρασία⁴⁰. Στη συνέχεια, υπάρχει και το **παγιδευμένο φορτίο στη διεπιφάνεια μονωτή/ημιαγωγού (Interface trapped charge)**. Τέλος, υπάρχει και το **ευκίνητο φορτίο του μονωτή (mobile ions)** το οποίο εμφανίζεται κατά τη διαδικασία ανάπτυξης του διηλεκτρικού.

Κάθε μια από αυτές τις κατηγορίες φορτίων έχει διαφορετική επίδραση στη χαρακτηριστική C-V, αφού τα φορτία αυτά επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο το επιφανειακό δυναμικό του συστήματος.

Το σταθερό φορτίο του μονωτή εντοπίζεται κυρίως σε μια περιοχή πολύ κοντά (20 - 30 Å) στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/διηλεκτρικού. Το φορτίο είναι κυρίως θετικό αλλά υπάρχουν περιπτώσεις και αρνητικού φορτίου. Η επίδραση του σταθερού φορτίου στη καμπύλη C-V είναι μια παράλληλη μετατόπιση στον άξονα των τάσεων.

Το παγιδευμένο φορτίο σχετίζεται κυρίως με ατέλειες στον όγκο του διηλεκτρικού και εντοπίζεται μακριά από την διεπιφάνεια. Οι ατέλειες αυτές αν και είναι ηλεκτρικά ουδέτερες δρουν ως παγίδες φορτίων (οπών ή ηλεκτρονίων) που παράγονται κυρίως από την πρόσπτωση ιοντίζουσας ακτινοβολίας. Έτσι το συνολικό παγιδευμένο φορτίο εμφανίζεται θετικό ή αρνητικό.

Το ευκίνητο φορτίο είναι κυρίως ιόντα νατρίου ή καλίου καθώς και ιόντα υδρογόνου. Τα ιόντα αυτά εισβάλουν από το ίδιο το περιβάλλον στο διηλεκτρικό κατά τη διαδικασία δημιουργίας του. Αυτά τα φορτία επηρεάζονται από τη θερμοκρασία και από την εξωτερική πόλωση. Η επίδραση των φορτίων αυτών σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται ως μια μετατόπιση της χαρακτηριστικής C-V όπως ακριβώς και στη περίπτωση του σταθερού φορτίου.

Οι επιφανειακές καταστάσεις είναι ουσιαστικά και αυτές παγίδες φορτίων που βρίσκονται όμως εντοπισμένες στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/διηλεκτρικού και των οποίων η ύπαρξη έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά. Η πιο πιθανή αιτία δημιουργίας τους είναι οι ασυμπλήρωτοι δεσμοί του Si που υπάρχουν στα επιφανειακά στρώματα και κατά τη διαδικασία δημιουργίας του διηλεκτρικού καλύπτονται από άτομα οξυγόνου. Όσοι δεσμοί μείνουν ασυμπλήρωτοι μετατρέπονται σε ενεργές παγίδες φορτίων. Αιτία δημιουργίας τέτοιων παγίδων μπορεί να είναι επίσης η πρόσπτωση ακτινοβολίας στο Si και σπάσιμο των δεσμών του.

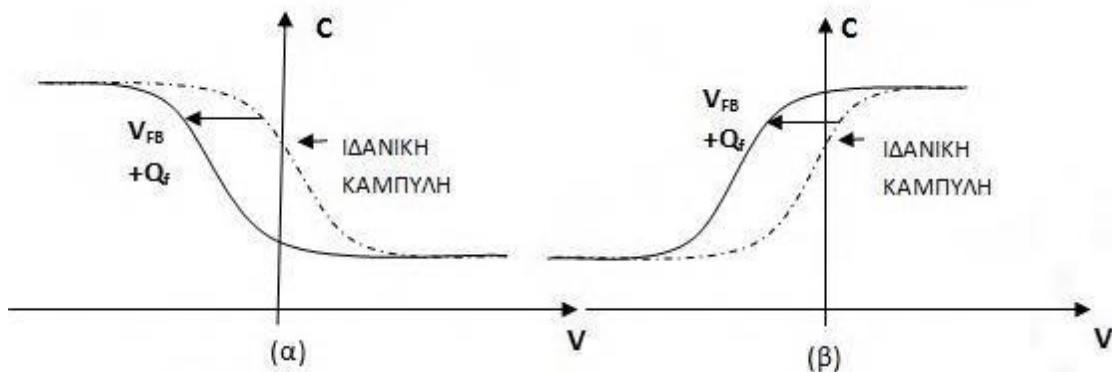
Απόκλιση της πραγματικής καμπύλης Χωρητικότητας - Τάσης (C-V) από την ιδανική

Μέσω της χαρακτηριστικής καμπύλης Χωρητικότητας - Τάσης της υπό μελέτη δομή MIS και μέσω της σύγκρισής της με την ιδανική καμπύλη μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες σχετικά με τις δομικές ατέλειες και με τα φορτία του διηλεκτρικού. Όπως αναφέραμε και στις ρεαλιστικές δομές MIS η διαφοροποίηση της χαρακτηριστικής καμπύλης C-V σε σχέση με την ιδανική καμπύλη οφείλεται στην ύπαρξη διαφοράς μεταξύ των έργων εξόδου Φ_{ms} μετάλλου

και ημιαγωγού, στην ύπαρξη φορτίων στο διηλεκτρικό, στην ύπαρξη διεπιφανειακών καταστάσεων καθώς και σε ρεύματα διαρροής μέσα από το διηλεκτρικό.

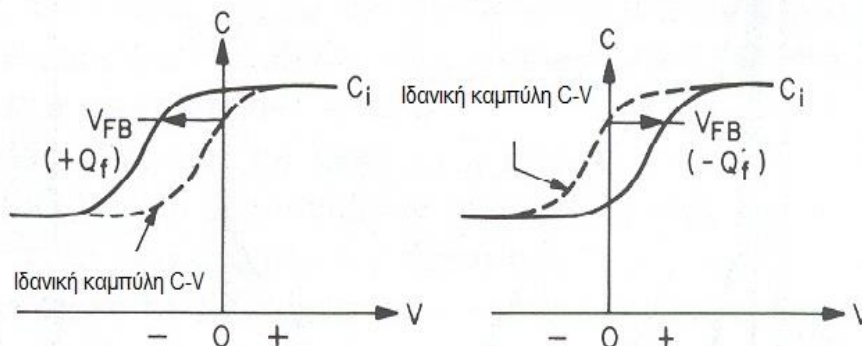
Η διαφορά των έργων εξόδου καθώς και τα φορτία που υπάρχουν στο διηλεκτρικό προκαλούν μετατόπιση της χαρακτηριστικής καμπύλης C-V ενώ οι διεπιφανειακές καταστάσεις επιφέρουν μια κάμψη στην ήδη μετατοπισμένη καμπύλη.

Στο **Σχήμα 5.10** φαίνονται οι αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά της χαρακτηριστικής καμπύλης C-V αναφορικά με την επίδραση των έργων εξόδου μετάλλου και ημιαγωγού και των διεπιφανειακών καταστάσεων.



Σχήμα 5.10: Αποκλίσεις μιας πραγματικής δομής MIS από την ιδανική καμπύλη C-V λόγω της ύπαρξης διαφοράς στα έργα εξόδου μετάλλου και ημιαγωγού για (α) p-type (β) n-type

Στο **Σχήμα 5.11** φαίνονται οι αποκλίσεις που υπάρχουν σε μια καμπύλη C-V λόγω των σταθερών φορτίων που ενδέχεται να υπάρχουν στο εσωτερικό του διηλεκτρικού για ένα n-type ημιαγωγό.



Σχήμα 5.11: Αποκλίσεις μια πραγματικής δομής MIS από την ιδανική λόγω ύπαρξης σταθερών φορτίων θετικών ή αρνητικών

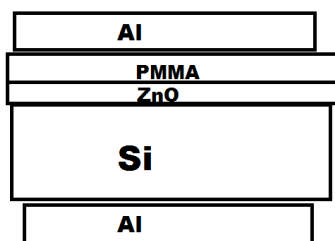
Η διασπορά των καμπύλων C-V με παράμετρο τη **συχνότητα** αποδίδεται σε σειριακές αντιστάσεις που υπάρχουν στη δομή, σε ρεύματα διαρροής, σε παρασιτικά φαινόμενα που σχετίζονται με τις επαφές της δομής ή τέλος σε πιθανή εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς από τη συχνότητα της εφαρμοζόμενης τάσης.

Στη περίπτωση που η διασπορά αυτή εντοπίζεται στη περιοχή απογύμνωσης υπάρχει ένδειξη μεγάλου πλήθους διεπιφανειακών καταστάσεων. Επομένως, από την έκταση της διασποράς στη περιοχή απογύμνωσης μπορεί να γίνει μια πρώτη ποιοτική εκτίμηση της πυκνότητας των διεπιφανειακών καταστάσεων (D_{it}).

Σημαντικές πληροφορίες μπορούν να ληφθούν επίσης από τη **καμπύλη διπλής σάρωσης (double sweep)**. Αυτές οι πληροφορίες αφορούν κυρίως τις ατέλειες που υπάρχουν σε μια δομή MIS. Αποτέλεσμα αυτών των μετρήσεων είναι η δημιουργία ενός βρόγχου υστέρησης από το εύρος του οποίου καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα: Αριστερόστροφη διαγραφή του βρόγχου (Σχ. 5.11 (α)) αποδίδεται σε έγχυση φορέων και μάλιστα ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα στον όγκο του διηλεκτρικού. Αντίστοιχα, δεξιόστροφη διαγραφή του βρόγχου (Σχ. 5.11 (β)) αποδίδεται σε έγχυση οπών από το μέταλλο στον όγκο του διηλεκτρικού είτε από τη παρουσία ευκίνητων φορτίων.

5.4 Προσομοίωση με COMSOL της δομής MIS με στρώμα ZnO και PMMA ως διηλεκτρικό

Με σκοπό την σύγκριση και την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκαν κάποιες προσομοιώσεις, με το πρόγραμμα COMSOL, για τη δομή MIS με τη παραδοχή το στρώμα με τα νανοραβδία ZnO να θεωρηθούν ως ένα ενιαίο στρώμα με διηλεκτρική σταθερά αυτήν του ZnO και πάχος το μέσο μήκος των νανοραβδίων.

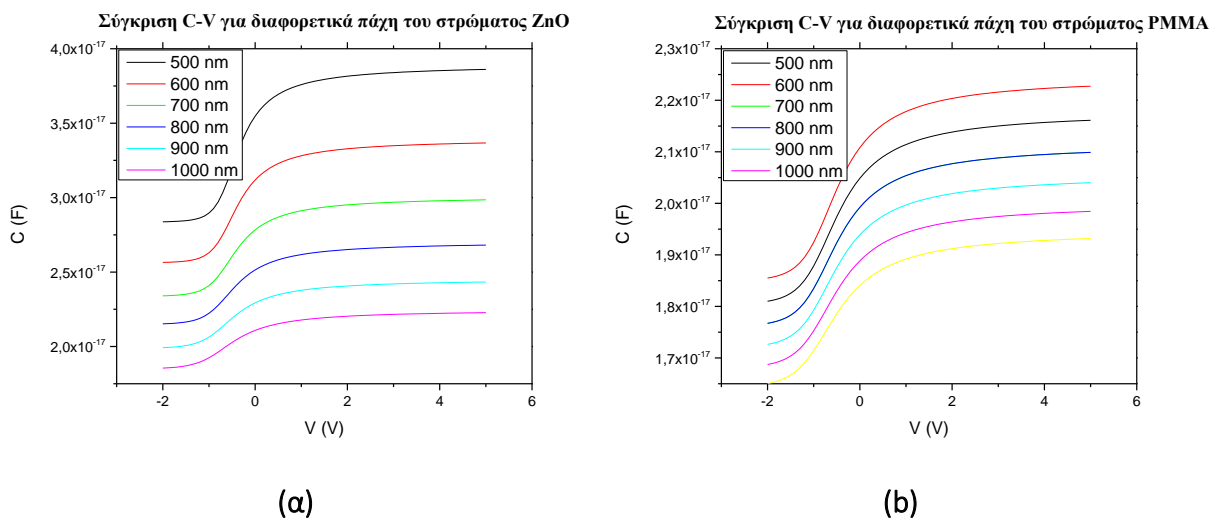


Σχήμα 5.12: Δομή MIS που χρησιμοποιήθηκε για τη

προσομοίωση μέσω του προγράμματος COMSOL

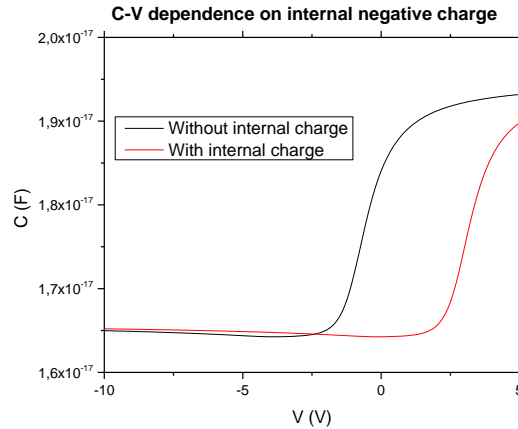
Στη συνέχεια τοποθετήθηκε ένα στρώμα PMMA πάνω από το στρώμα ZnO και τέλος μεταλλικές επαφές Al.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μια σύγκριση σε καμπύλες C-V μεταξύ διαφορετικών παχών της PMMA κρατώντας σταθερό το στρώμα ZnO στα 500nm. Στη συνέχεια, κρατήθηκε σταθερό το στρώμα της PMMA στα 500 nm αλλάζοντας το πάχος του στρώματος ZnO. Η αλλαγή στα πάχη έγινε με βήμα 100 nm από 500 - 1000nm και στις 2 περιπτώσεις. Στο **Σχήμα 5.13** βλέπουμε πως με αύξηση του πάχους τόσο του στρώματος ZnO όσο και του στρώματος PMMA η καμπύλη C-V πέφτει σε χαμηλότερες χωρητικότητες. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς σε μια δομή MIS η μέγιστη χωρητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του πάχους του διηλεκτρικού. Ακόμα, παρατηρούμε πως η τάση V_{FB} βρίσκεται για όλες τις περιπτώσεις σε αρνητικές τάσεις και με αύξηση του πάχους δεν υπάρχει καμία μετατόπιση της καμπύλης παράλληλα στον άξονα των τάσεων. Η θέση της τάσης επίπεδων ζωνών



Σχήμα 5.13: Μελέτη των χαρακτηριστικών καμπύλων C-V αλλάζοντας τα πάχη (α) του στρώματος ZnO και (b) της PMMA

Στο **Σχήμα 5.14** βλέπουμε την καμπύλη C-V της εν λόγω δομής MIS για πάχος ZnO: 500nm και πάχος PMMA: 500nm τοποθετώντας ένα συνολικό επιφανειακό αρνητικό φορτίο στη διεπαφή ZnO/PMMA. Παρατηρούμε μια μετατόπιση παράλληλα στον άξονα των τάσεων και συγκεκριμένα σε θετικές τάσεις. Επίσης, παρατηρούμε πως δεν υπάρχει κάποια άλλη μετατόπιση της C-V κάθετα στον άξονα των τάσεων ούτε κάποια κάμψη αυτής.

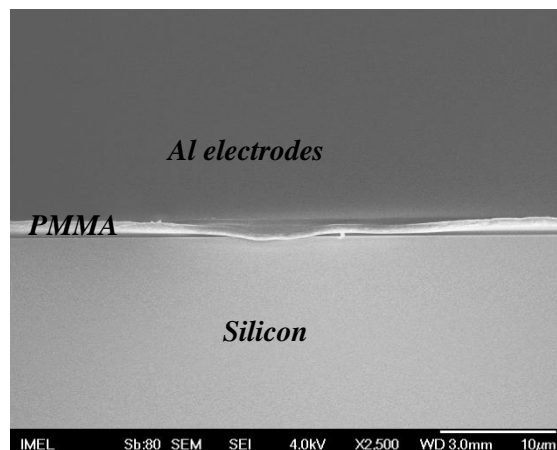


Σχήμα 5.14: Μελέτη της χαρακτηριστικής καμπύλης C-V με την προσθήκη συνολικού αρνητικού φορτίου στη διεπιφάνεια ZnO/PMMA

5.4 Χαρακτηριστικές C-V και I-V του πυκνωτή Reference

Με στόχο την σύγκριση των πυκνωτών βασισμένων σε νανοραβδία ZnO με διάφορες συνθήκες (νόθευση νανοραβδίων ή όχι καθώς και μήκος νανοραβδίων) πραγματοποιήθηκε η κατασκευή ενός πυκνωτή Reference με την δομή *Si/PMMA/Al*.

Στην **Εικόνα 5.15** φαίνεται η εικόνα SEM του πυκνωτή Reference όπου φαίνονται οι περιοχές του Si (πυριτίου) της PMMA και των επαφών Al.



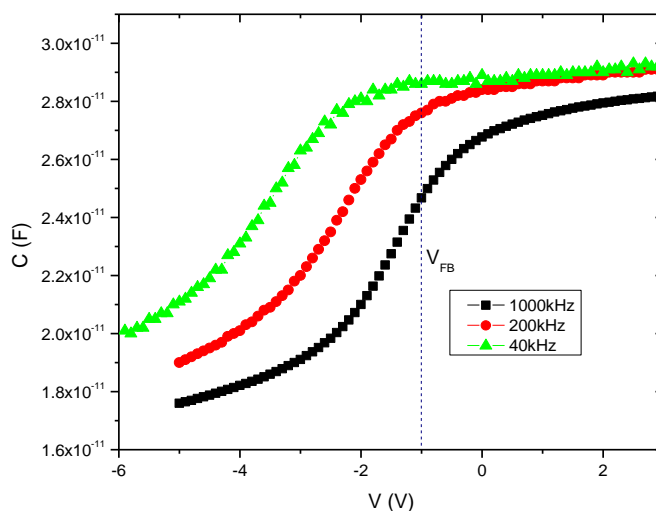
Εικόνα 5.15: Εικόνα SEM του πυκνωτή Reference

Στο **Σχήμα 5.16** βλέπουμε τη χαρακτηριστική C-V για τον πυκνωτή Reference, μετρημένο σε διαφορετικές συχνότητες (40, 200 και 1000kHz). Παρατηρούμε μια τυπική n-type συμπεριφορά με καθαρές περιοχές συσσώρευσης (*accumulation*), απογύμνωσης (*depletion*) και αναστροφής (*inversion*). Συγκεκριμένα για συχνότητα 1MHz (μαύρη γραμμή) παρατηρούμε:

- Περιοχή συσσώρευσης (*accumulation*) για τάσεις $V_{accumulation} > -1 V$

- **Περιοχή απογύμνωσης** (depletion) για τάσεις $-4V < V_{depletion} < -1V$
- **Περιοχή αναστροφής** (inversion) για τάσεις $V_{inversion} < -4V$

Χαρακτηριστική Καμπύλη C-V του πυκνωτή Reference



Σχήμα 5.16: Χαρακτηριστική καμπύλη C-V του πυκνωτή Reference

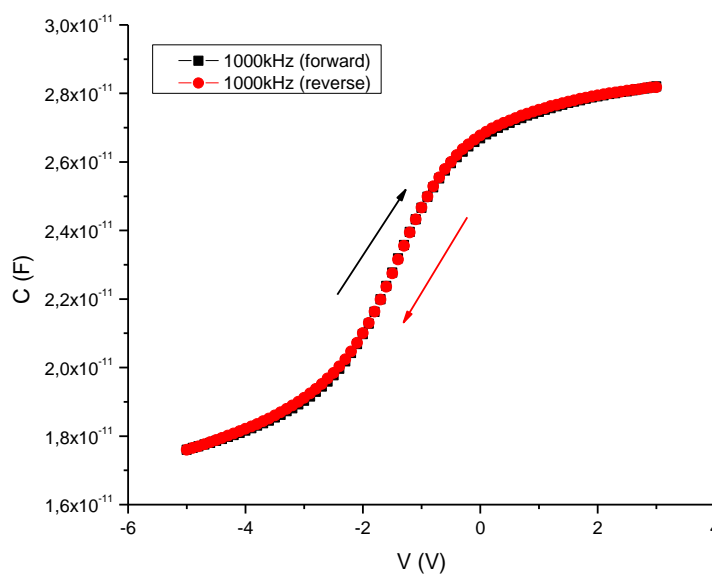
Στο **Σχήμα 5.16** παρατηρούμε επίσης μια μετατόπιση της καμπύλης C-V προς τις αρνητικές τιμές. Συγκεκριμένα, βλέπουμε πως ο άξονας του μηδενός έχει μετατοπιστεί κατά περίπου **0.5V**. Αυτή η τάση είναι περίπου ίση με τη **τάση επίπεδων ζωνών** όπως παρατηρούμε από τον πίνακα 5.3. Θεωρητικά μια καμπύλη C-V μετατοπίζεται παράλληλα στον άξονα των τάσεων εξαιτίας της διαφοράς στα έργα εξόδου μετάλλου/ημιαγωγού, των σταθερών φορτίων του διηλεκτρικού, των ευκίνητων φορτίων καθώς και των διεπιφανειακών καταστάσεων μεταξύ διηλεκτρικού και ημιαγωγού. Εξάγουμε συνεπώς το συμπέρασμα ότι εφόσον η καμπύλη είναι μετατοπισμένη κατά τη ποσότητα της διαφοράς στα έργα εξόδου του μετάλλου (Al) και του ημιαγωγού (Si) ότι δεν έχουμε επίδραση από τους άλλους παράγοντες⁴¹. Αυτό σημαίνει πως δεν έχουμε επιπλέον σταθερά ή ευκίνητα φορτία στο διηλεκτρικό καθώς και διεπιφανειακές καταστάσεις. Υπάρχει όμως μια μετατόπιση των καμπυλών συναρτήσει της συχνότητας και συγκεκριμένα σε χαμηλότερες τάσεις και σε υψηλότερες χωρητικότητες όσο μειώνεται η συχνότητα. Αυτό οφείλεται σε διεπιφανειακές παγίδες που υπάρχουν μεταξύ διηλεκτρικού και ημιαγωγού⁴².

Πίνακας 5.3

Έργα εξόδου και υπολογισμός της Τάσης επίπεδων ζωνών (V_{FB}) για τη περίπτωση Αργιλίου και πυριτίου

Φ_m (Al)	Φ_s (Si)	$V_{FB} = \Phi_{ms} \approx 0.55V$
4.06 – 4.26	4.60 – 4.85	

Βρόγχος υστέρησης του πυκνωτή Reference



Σχήμα 5.17: Βρόγχος υστέρησης του πυκνωτή Reference

Στο **Σχήμα 5.17** φαίνεται σε συχνότητα 1MHz ο βρόγχος υστέρησης του πυκνωτή Reference. Αρχικά πραγματοποιήθηκε μέτρηση από τη περιοχή αναστροφής (-5V) έως την περιοχή συσσώρευσης (forward bias) και στη συνέχεια σάρωση προς αρνητικές τάσεις. Δεν παρατηρείται κάποια υστέρηση για forward και reverse sweep προς θετικές και αρνητικές τάσεις κάτι που υποδεικνύει επίσης την **έλλειψη** σταθερών και ευκίνητων **φορτίων** στο εσωτερικό του διηλεκτρικού όσο και **διεπιφανειακών καταστάσεων**⁴³.

Πίνακας 5.4

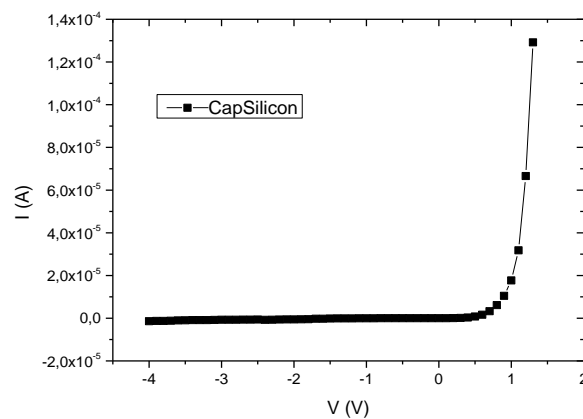
Χαρακτηριστικές τιμές του πυκνωτή Reference

Από τον Πίνακα 5.4 παρατηρούμε πως οι τιμές της μέγιστης χωρητικότητας που μετρήθηκε πειραματικά από τη καμπύλη C-V είναι πολύ κοντά με τη θεωρητική τιμή που μετρήθηκε για ένα πυκνωτή MIS με διηλεκτρικό την PMMA διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon_r = 3$ και πάχος

ϵ_0	$8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$	$C_{max,πειραματικό} \sim 28,2 \text{ pF}$
$\epsilon_r(\text{PMMA})$	3	
A (επιφάνεια μετάλλου)	0.785 mm^2	$C_{max,θεωρητικό} \sim 26,1 \text{ pF}$ $(C_{max} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d})$
D (πάχος PMMA)	$0.8 - 1 \text{ }\mu\text{m}$	

$d=1000\text{nm}$.

Χαρακτηριστική Καμπύλη I-V του πυκνωτή Reference



Σχήμα 5.18: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V του πυκνωτή Reference

Στο **Σχήμα 5.18** παρατηρούμε τη χαρακτηριστική καμπύλη Ρεύματος - Τάσης για τον πυκνωτή Reference. Οι μετρήσεις I-V ελήφθησαν στην περιοχή τάσεων από -4 V - 1,5 V καλύπτοντας το εύρος των τάσεων τόσο της περιοχής **συσσώρευσης** όσο και της **αναστροφής**. Παρατηρούμε μια ανορθωτική συμπεριφορά για τάσεις μεγαλύτερες του **1 V**.

5.3 Χαρακτηριστικές C-V και I-V πυκνωτών με ενδογενή νανοραβδία ZnO

Στη παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η μελέτη των χαρακτηριστικών Χωρητικότητας - Τάσης (C-V) και Ρεύματος - Τάσης (I-V) των πυκνωτών με ενδογενή νανοραβδία (χωρίς νόθευση με Li) για χρόνους ανάπτυξης 30, 60, 180 min. Οι μετρήσεις έγιναν σε πυκνωτές κυκλικής επιφάνειας $A = \pi mm^2$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης η συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος για τη μέτρηση ήταν στα 1 MHz και πραγματοποιήθηκε και σύγκριση για συχνότητες 1000, 200 και 40 kHz..

Στον Πίνακα 5.5 συγκρίνουμε τα δείγματα Cap_30 και Cap_60 ως προς της καμπύλες C-V και I-V. Το μήκος των νανοραβδίων για 30 min χρόνο ανάπτυξης , όπως αναφέρεται στον Πίνακα 5.2, είναι 450nm καθώς και το πάχος της PMMA είναι 500nm. Αντίστοιχα, για το δείγμα Cap_60 το μήκος των NRs είναι 800nm και το πάχος της PMMA 900nm.

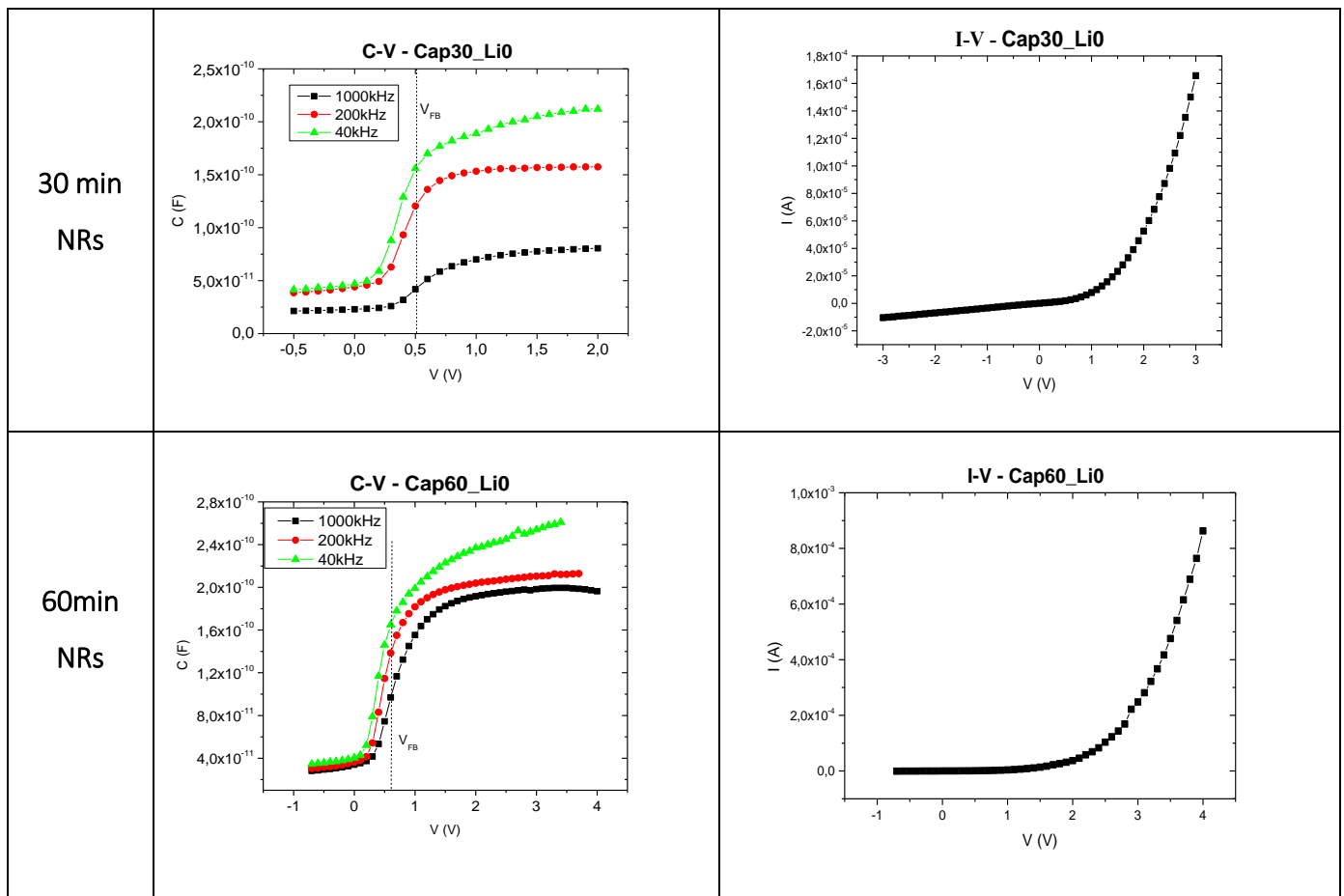
Όπως και στον πυκνωτή Reference παρατηρούμε καθαρά τις τρεις περιοχές λειτουργίας των πυκνωτών. Η περιοχή συσσώρευσης συμβαίνει για τάσεις $V > 0.6 V$ τόσο για το δείγμα Cap_30 όσο και για το δείγμα Cap_60. Ακόμα, παρατηρούμε μια συνολική μετατόπιση του V_{FB} προς θετικές τάσεις σε σύγκριση με τον πυκνωτή Reference. Η περιοχή απογύμνωσης παρατηρείται για τάσεις μεταξύ $0.25 V$ και $0.6 V$ και η περιοχή αναστροφής για τάσεις $V < 0.25 V$.

Με τη μείωση της συχνότητας παρατηρείται μια μετατόπιση της καμπύλης C-V προς μεγαλύτερες χωρητικότητες. Αυτό οφείλεται σε διεπιφανειακές καταστάσεις οι οποίες έχουν υψηλούς χρόνους αποκατάστασης (relaxation time). Οι επιφανειακές καταστάσεις μπορούν να επηρεαστούν από το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο σε χαμηλές συχνότητες ενώ δεν επηρεάζονται για μεγάλες συχνότητες και έτσι δίνουν μια καμπύλη C-V με χαμηλότερη χωρητικότητα⁴⁴. Ακόμα, μεγάλη διασπορά στη περιοχή της συσσώρευσης μεταξύ των καμπυλών C-V συναρτήσει της συχνότητας υποδεικνύει την ύπαρξη μεγάλων ρευμάτων διαρροής. Τέλος, η διασπορά στην περιοχή της απογύμνωσης αποτελεί μια ακόμα ένδειξη ύπαρξης διεπιφανειακών παγίδων ή καταστάσεων. Στο δείγμα Cap_30 παρατηρούμε μια αρκετά μεγαλύτερη διασπορά συναρτήσει των συχνοτήτων σε σχέση με το Cap_60 κάτι που σημαίνει ενδεχομένως την ύπαρξη περισσότερων επιφανειακών καταστάσεων ή παγίδων.

Πίνακας 5.5

Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών C-V και I-V των δομών MIS με ενδογενή νανοραβδία ZnO.

	Χαρακτηριστικά Διαγράμματα C-V	Χαρακτηριστικά Διαγράμματα I-V
--	--------------------------------	--------------------------------

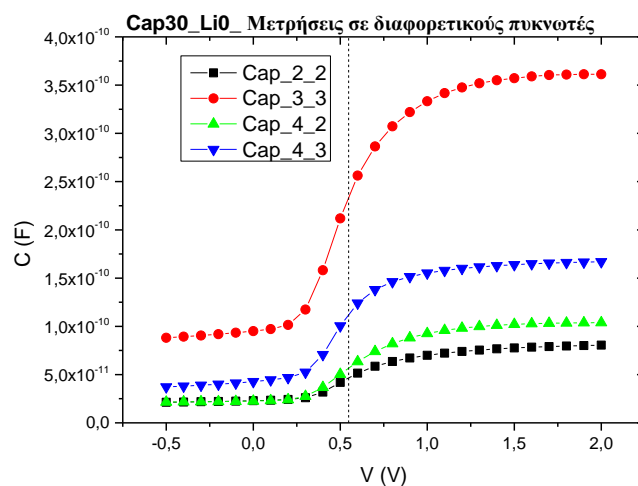


Η μετατόπιση προς θετικές τάσεις της καμπύλης C-V με την **προσθήκη νανοραβδίων ZnO** ανάμεσα στο υπόστρωμα πυριτίου και στην PMMA υποδεικνύει την ύπαρξη αρνητικών σταθερών ή ευκίνητων φορτίων στο εσωτερικό της PMMA είτε στο εσωτερικό των νανοραβδίων ZnO ή την ύπαρξη διεπιφανειακών καταστάσεων και παγίδων οι οποίες μπορούν να καταληφθούν από αρνητικά φορτία και να δώσουν αυτή τη συνολική μετατόπιση προς τις θετικές τάσεις. Επισημαίνεται πως η εξάρτηση της τάσης επίπεδων ζωνών (V_{FB}) είναι η ίδια στους πυκνωτές με τα νανοραβδία και στον πυκνωτή Reference εφόσον εξαρτάται μόνο από τη διαφορά των έργων εξόδου μεταξύ μετάλλου (Al) και ημιαγωγού (Si).

Από τις **καμπύλες I-V** του Πίνακα 5.5 παρατηρούμε μια ανορθωτική συμπεριφορά για τάσεις μεγαλύτερες του 1-2 V. Αυτή η ανορθωτική συμπεριφορά υποδεικνύει της ύπαρξη ρευμάτων διαρροής. Τα ρεύματα διαρροής σε τάση $V = 3 V$ μετρήθηκαν περίπου **0.2 mA**. Για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό των δομών και των ρευμάτων διαρροής απαιτείται μέτρηση των ρευμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες ώστε να φανούν οι μηχανισμοί αγωγιμότητας. Συνοπτικά, αναφέρεται αν υπάρχει χαμηλή εξάρτηση των καμπυλών I-V από τη θερμοκρασία τότε κυριαρχούν **φαινόμενα σήραγγος**⁴⁵. Αυτό που παρατηρείται όμως σε χαμηλές τάσεις <1V

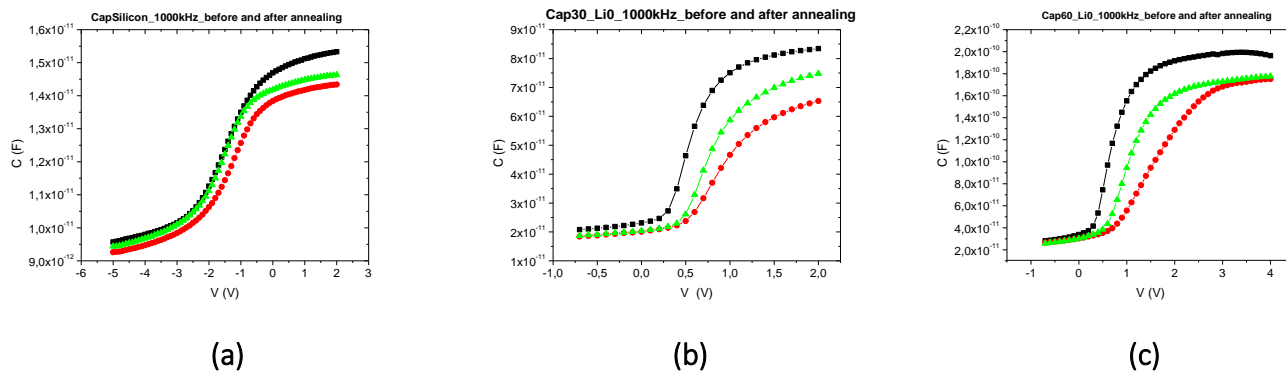
είναι μια γραμμική εξάρτηση της έντασης του ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση. Αυτό το γεγονός υποδηλώνει μια ωμική συμπεριφορά της δομής MIS με νανοραβδία ZnO. Για τάσεις μεγαλύτερες όμως του 1 V παρατηρείται μια ανορθωτική συμπεριφορά και αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη ενός δεύτερου μηχανισμού αγωγιμότητας. Σε υψηλές τάσεις, όμως, σε δομές MIS ο κυρίαρχος μηχανισμός που αναμένεται να περιγράφει τα παρατηρούμενα ρεύματα είναι ο μηχανισμός *Fowler-Nordheim* ⁴⁶.

Στο **Σχήμα 5.19** συγκρίνουμε τις καμπύλες C-V για διαφορετικούς πυκνωτές πάνω στο δείγμα Cap30_LiO, δηλαδή για 30 λεπτά ανάπτυξης νανοραβδίων με τελικό μέσο μήκος 450 nm. Αυτό που παρατηρούμε είναι διακυμάνσεις στην καμπύλη C-V και συγκεκριμένα μετατοπίσεις προς μεγαλύτερες χωρητικότητες ακόμα και περίπου μιας τάξης μεγέθους.



Σχήμα 5.19: Διάγραμμα χωρητικότητας-τάσης του πυκνωτή Cap30_LiO για διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα. Φαίνεται η διακύμανση που υπάρχει για διάφορα σημεία πάνω στον πυκνωτή μέχρι και μιας τάξης μεγέθους.

Με σκοπό την **επαναληψιμότητα** των μετρήσεων επαναλάβαμε τα παραπάνω αφού τοποθετήσαμε τα δείγματα *Reference*, *Cap30_LiO* και *Cap60_LiO* μέσα σε φούρνο στους 70°C για 16h (over night - annealing). Στο **Σχήμα 5.19** βλέπουμε τις μετρήσεις στα τρία παραπάνω δείγματα και παρατηρούμε μια παρόμοια συμπεριφορά σε όλα. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε μια **μετατόπιση** την καμπύλης C-V προς τα δεξιά μετά το annealing (κόκκινη γραμμή).



Σχήμα 5.20: Συγκεντρωτικά συγκριτικά διαγράμματα χωρητικότητας τάσης μετά την ανόπτηση των ίδιων πυκνωτών στους 70°C για 16h. (a) Reference Πυκνωτής (b) Cap30_Li0 (c) Cap60_Li0

Μέτρηση - κόκκινη γραμμή: Μετά το annealing, **πράσινη γραμμή:** Αφότου ο πυκνωτής αφέθηκε στο περιβάλλον για μισή ώρα, **μαύρη γραμμή:** πριν το annealing

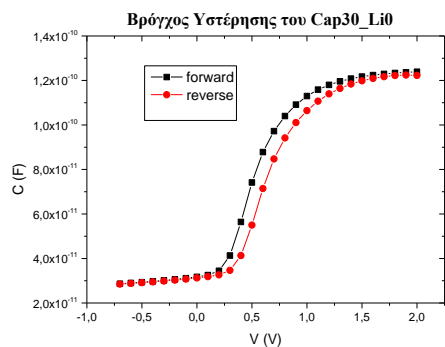
Η μετατόπιση των καμπυλών προς τα δεξιά μετά το annealing των ίδιων των πυκνωτών υποδεικνύει μια αύξηση των αρνητικών σταθερών ή ευκίνητων φορτίων (Σχ. 5.11) τα οποία προέρχονται από παγίδες που υπάρχουν στο εσωτερικό της PMMA (διηλεκτρικού) μακριά από τη διεπιφάνεια ZnO/PMMA είτε μια μείωση των των διεπιφανειακών καταστάσεων μεταξύ PMMA και ZnO ή μεταξύ ZnO και Si. Επίσης αξίζει να αναφερθεί πως στη περίπτωση του πυκνωτή Reference η διασπορά των καμπύλων μετά την ανόπτηση των πυκνωτών δεν είναι μεγάλη κάτι που υποδεικνύει ότι δεν υπήρχε μεγάλο πλήθος διεπιφανειακών καταστάσεων και παγίδων εξαρχής. Αυτό δεν συμβαίνει στο Σχ. 5.20 (b) (c) όπου παρατηρούμε μια αρκετά μεγάλη διασπορά μέχρι και 1V στις καμπύλες C-V.

Επίσης, αναφέρεται πως η καμπύλες C-V έπειτα από χρόνο 30min στο περιβάλλον έχουν την τάση να μετατοπιστούν ξανά στη κατάσταση τους πριν την ανόπτηση.

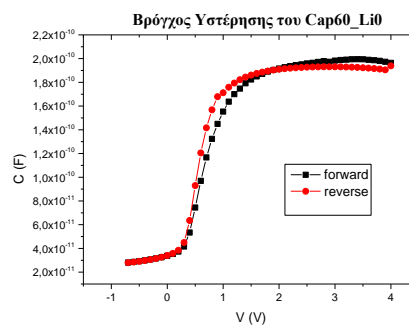
Πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια επανάληψη των μετρήσεων έπειτα από **annealing 15 λεπτών** και λάβαμε τα ίδια αποτελέσματα όπως στην περίπτωση του annealing των 16h.

Στις επόμενες μετρήσεις των πυκνωτών με εξωγενή νανοραβδία ZnO ακολουθήθηκε αυτό το πρωτόκολλο μετρήσεων, δηλαδή η ανόπτηση των δειγμάτων στους 70°C για 15min πριν την ηλεκτρική τους μέτρηση.

Η σύγκριση που θα συζητηθεί επομένως στη συνέχεια θα αφορά τις καμπύλες του Σχ.5.20.



(a)



(b)

Σχήμα 5.21: Βρόγχος υστέρησης για το δείγμα (α) Cap30_LiO και (b) Cap60_LiO

Στο Σχήμα 5.18 βλέπουμε για συχνότητα 1MHz το βρόγχο υστέρησης για (α) 30 min ανάπτυξης νανοραβδίων και (b) 60 min ανάπτυξης νανοραβδίων. Παρατηρούμε μια εμφανή απόκλιση της reverse καμπύλης (κόκκινη γραμμή) σε σχέση με τη καμπύλη forward (μαύρη γραμμή). Αυτό αποτελεί ένδειξη ύπαρξης παγίδων στη διεπιφάνεια ημιαγωγού και μονωτή δηλαδή είτε μεταξύ Si/ZnO είτε μεταξύ ZnO/PMMA.

5.4 Χαρακτηριστικές C-V και I-V πυκνωτών με εξωγενή νανοραβδία ZnO νοθευμένα με Λίθιο

Στον Πίνακα 5.6 βλέπουμε τις καμπύλες C-V και I-V για τους πυκνωτές με εξωγενή νανοραβδία ZnO με $\text{LiNO}_3 = 20\text{mM}$.

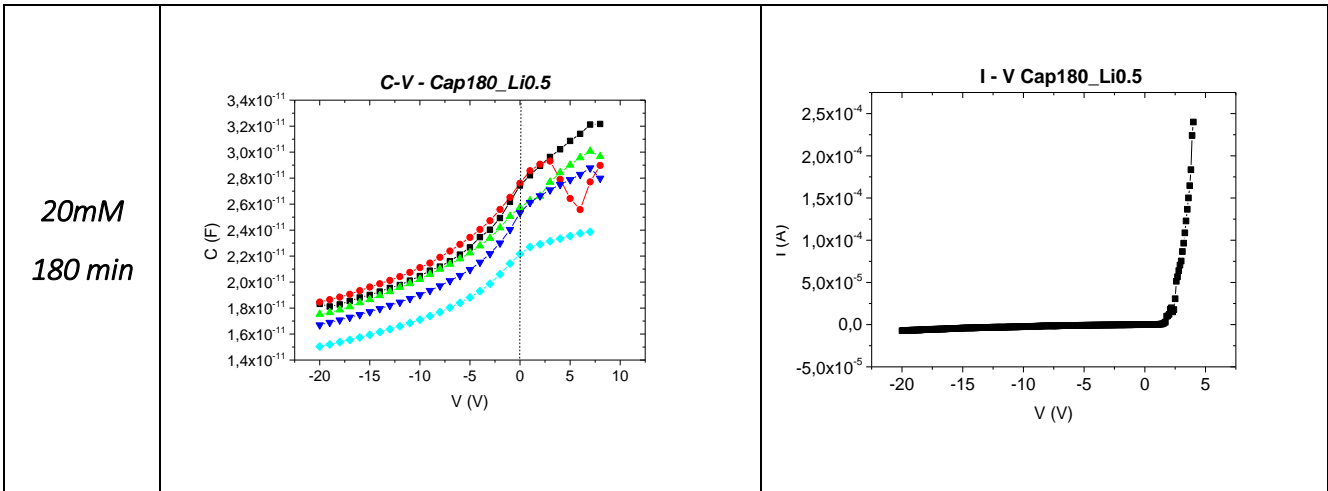
Συγκριτικά με τα δείγματα με ενδογενή νανοραβδία και του πυκνωτή Reference δεν παρατηρούμε μια τυπική συμπεριφορά MIS δομής με συνέπεια να μην είναι εμφανής η εικόνα των περιοχών συσσώρευσης, απογύμνωσης και αναστροφής. Οι περιοχές των τάσεων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι από -20V έως 7.5V. Παρατηρούμε μια πολύ μεγάλη διακύμανση στις τάσεις αφού για τους πυκνωτές με τα ενδογενή νανοραβδία οι αρνητικές τάσεις έφταναν μέχρι -5V. Στις καμπύλες C-V παρατηρείται μια μεγάλη διασπορά στις αρνητικές τάσεις καθώς ακόμα και για τάση $V=-20\text{V}$ δεν έχει επέλθει η κατάσταση αναστροφής του πυκνωτή MIS με εξωγενή νανοραβδία ZnO. Επίσης για θετικές τάσεις φαίνεται ότι δεν επιτυγχάνεται ούτε η κατάσταση συσσώρευσης καθώς για τάσεις $>8\text{V}$ παρατηρήθηκε μια εκθετική πτώση της χωρητικότητας για όλες τις συνθήκες συγκέντρωσης και χρόνου ανάπτυξης

νανοραβδίων. Μια ποιοτική ανάλυση μπορεί να γίνει με κάποια επιφύλαξη όσον αφορά την τάση επίπεδων ζωνών η οποία παρατηρείται περίπου για τάση $V=0V$. Στον Πίνακα 5.5 είδαμε πως η τάση επίπεδων ζωνών στα δείγματα με ενδογενή νανοραβδία ZnO είχε μετατοπιστεί σε θετικές τάσεις συγκριτικά με το πυκνωτή Reference κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη αρνητικών σταθερών ή ευκίνητων φορτίων στο εσωτερικό της PMMA ή την ύπαρξη διεπιφανειακών παγίδων μεταξύ PMMA/ZnO ή Si/ZnO. Στον Πίνακα 5.6 με δείγματα πυκνωτών με εξωγενή νανοραβδία ZnO παρατηρούμε μια επιπλέον μετατόπιση προς τα αρνητικά και προς τις τιμές του πυκνωτή Reference. Αυτό υποδηλώνει μια μείωση των αρνητικών σταθερών και ευκίνητων φορτίων ή την μείωση των επιφανειακών παγίδων.

Πίνακας 5.6

Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών C-V και I-V των δομών MIS με εξωγενή νανοραβδία ZnO με LiNO₃ - 20mM

	Χαρακτηριστικά Διαγράμματα C-V	Χαρακτηριστικά Διαγράμματα I-V
<p>20mM 60 min</p>	<p>C-V Cap60_Li0.5</p>	<p>I-V - Cap60_Li0.5</p>
<p>20mM 120 min</p>	<p>C-V Cap120_Li0.5</p>	<p>I-V - Cap120_Li0.5</p>



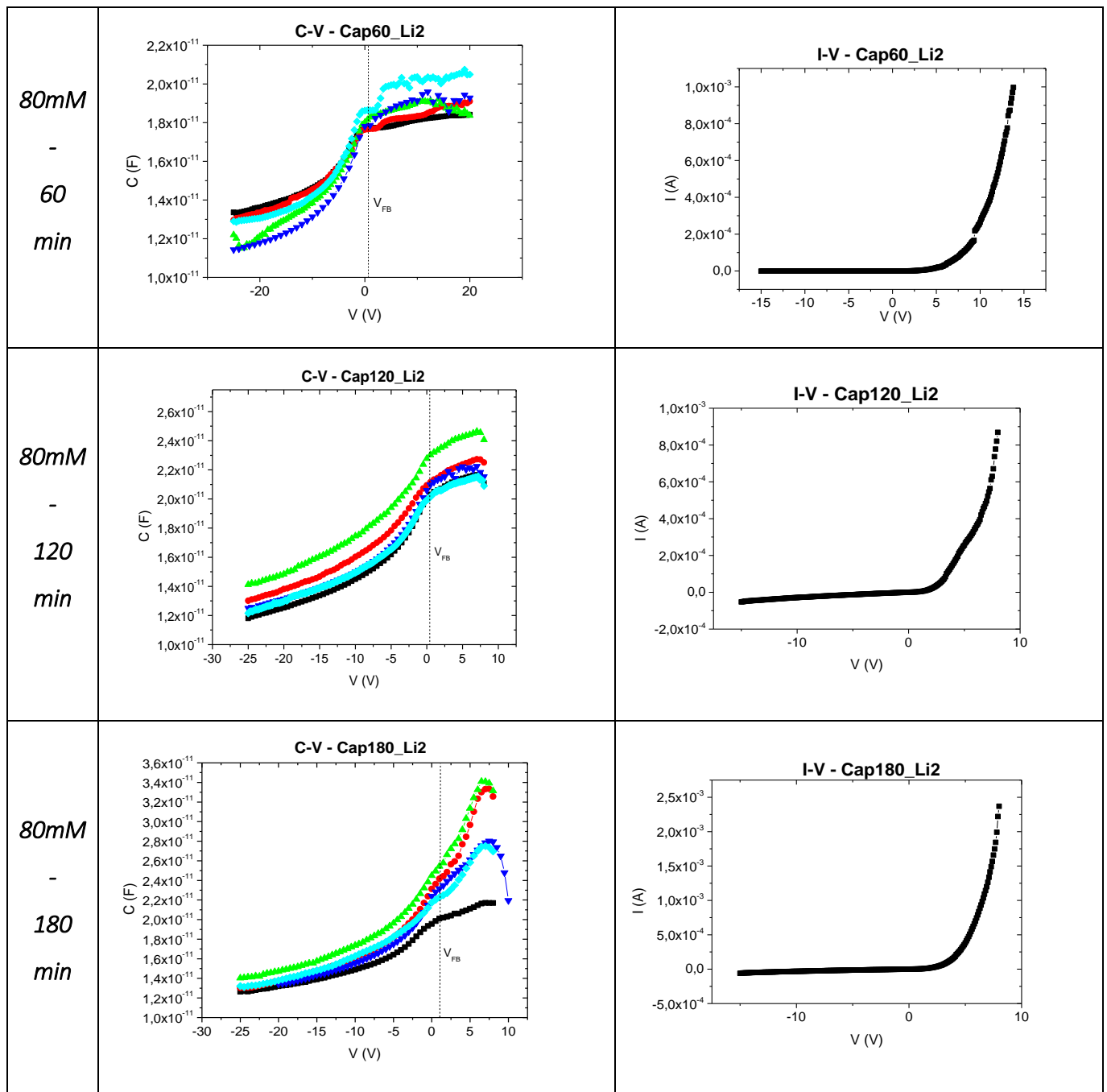
Στις καμπύλες I-V του Πίνακα 5.6 παρατηρούμε για αρνητικές τάσεις από -20V έως και για μικρές θετικές τάσεις < 3V μια γραμμική και ωμική συμπεριφορά. Για μεγαλύτερες τάσεις παρατηρείται μια ανορθωτική συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των δειγμάτων με ενδογενή νανοραβδία και του πυκνωτή Reference.

Στον Πίνακα 5.7 βλέπουμε τις καμπύλες C-V και I-V για τους πυκνωτές με εξωγενή νανοραβδία ZnO με $\text{LiNO}_3 = 80\text{mM}$ και τρεις χρόνους ανάπτυξης νανοραβδίων. Παρατηρούμε ανάλογα αποτελέσματα με τον Πίνακα 5.6 δηλαδή μια μη τυπική συμπεριφορά πυκνωτή MIS με μη εμφανή περιοχές συσσώρευσης, απογύμνωσης και αναστροφής. Οι περιοχές των αρνητικών και θετικών τάσεων ήταν ίδιες με μια μεγάλη διακύμανση έως και -20V και μια ξαφνική εκθετική μείωση για τάσεις >+8V. Μια διαφορετική συμπεριφορά σε θετικές τάσεις υπέδειξε το δείγμα 80mM LiNO_3 και 60 min χρόνο ανάπτυξης καθώς φάνηκε να φτάνει σε τάσεις έως και +20V.

Πίνακας 5.7

Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών C-V και I-V των δομών MIS με εξωγενή νανοραβδία ZnO με $\text{LiNO}_3 - 80\text{mM}$

<i>Χαρακτηριστικά Διαγράμματα C-V</i>	<i>Χαρακτηριστικά Διαγράμματα I-V</i>
---------------------------------------	---------------------------------------



Στα δείγματα τόσο του Πίνακα 5.6 όσο και του Πίνακα 5.7 δεν ήταν εφικτή η λήψη μετρήσεων σε υψηλότερες συχνότητες από 8V. Αυτό μπορεί να εξηγείται από την ύπαρξη πολύ μεγάλου αριθμού διεπιφανειακών παγίδων και ατελειών τόσο στο εσωτερικό της PMMA όσο και στα ίδια τα νανοραβδία.

Στο κεφάλαιο 5.5 μελετάμε την επίδραση της ανόπτησης των νανοραβδίων σε υψηλή θερμοκρασία (500°C) πριν την επίστρωση τους με PMMA.

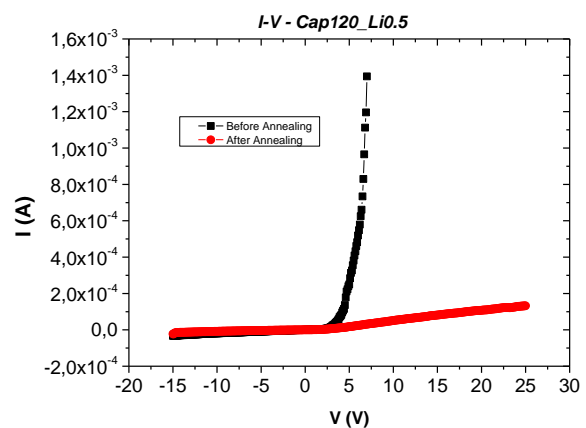
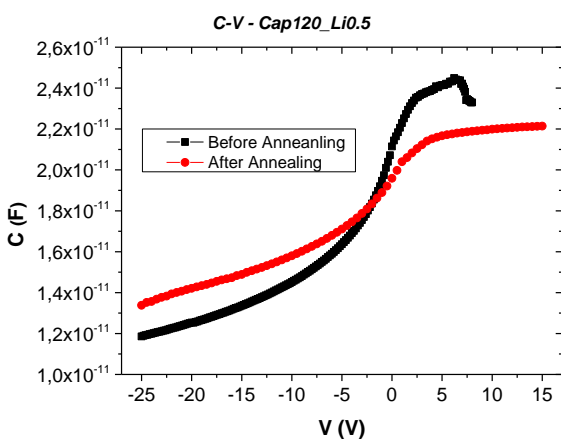
5.5 Επίδραση της ανόπτησης των νανοραβδίων ZnO στη λειτουργία του πυκνωτή Cap120_Li0.5

Έχει γίνει αναφορά σε αρκετές μελέτες η επίδραση του annealing στα νοθευμένα νανοραβδία ZnO με Li^{47} . Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια του annealing τα άτομα του Λιθίου (Li) στον κρύσταλλο ZnO παίρνουν την απαραίτητη ενέργεια και χρόνο να καταλάβουν θέσεις του πλέγματος, κάτι που θα οδηγήσει στην ενεργοποίηση τους ως αποδέκτες (p-type - holes). Ακόμα, το annealing σε ατμοσφαιρικό αέρα και ακόμα περισσότερο σε οξυγόνο μπορεί να καλύψει τα ενδογενή κενά οξυγόνου που προϋπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO.

Οι δύο παραπάνω μηχανισμοί επομένως δύναται να μειώσουν ακόμα περισσότερο τη συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας όπου στη περίπτωση του ZnO είναι τα ηλεκτρόνια (*n-type*). Αυτή η μείωση, ενδέχεται να μπορεί να παρατηρηθεί από τις ηλεκτρικές μετρήσεις των πυκνωτών που περιγράψαμε προηγουμένως.

Αξίζει να σημειωθεί πως ένας ακόμα έμμεσος τρόπος να παρατηρηθεί αυτή η μείωση των φορέων πλειονότητας στον κρύσταλλο ZnO είναι από τη βελτίωση του πιεζοηλεκτρικού σήματος μιας πιεζογεννήτριας βασισμένης σε νανοραβδία ZnO. Ο λόγος είναι διότι η φορείς πλειονότητας (ηλεκτρόνια) προκαλούν φαινόμενα θωρακισμού (screening effect) του πιεζοηλεκτρικού σήματος.

Στην εν λόγω μελέτη, μαζί με τον πυκνωτή *Cap120_Li0.5* παρασκευάστηκε ένας πανομοιότυπος με τη διαφορά ότι τα ανεπτυγμένα νανοραβδία ZnO προτού επικαλυφθούν με τη PMMA οδηγήθηκαν για **ανόπτηση** στους **500°C για 1 ώρα** σε ατμοσφαιρικό αέρα. Παρακάτω βλέπουμε τη σύγκριση των δύο πυκνωτών σχετικά με τις χαρακτηριστικές C-V και I-V.

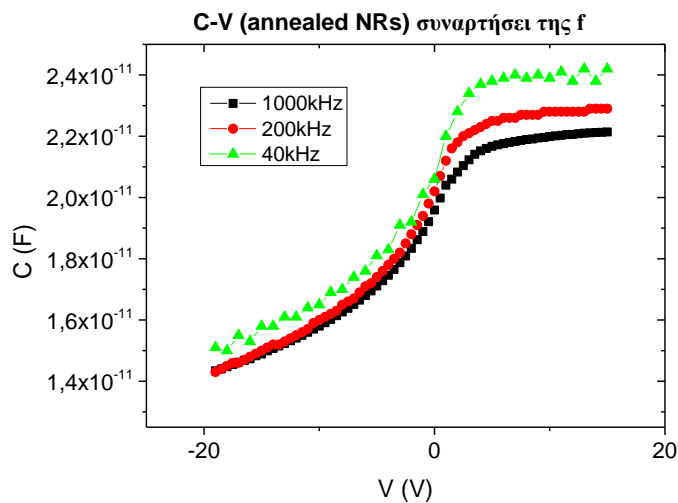


(α)

(β)

Σχήμα 5.22: Διαγράμματα (α) C-V και (β) I-V για το δείγμα με συγκέντρωση Λιθίου 0.5:1 και χρόνο ανάπτυξης νανοραβδίων 120min με και χωρίς ανόπτηση αυτών.

Αρχικά, παρατηρείται μια εμφανής βελτίωση της χαρακτηριστικής C-V σε μια τυπική συμπεριφορά δομής MIS με χαρακτηριστικές περιοχές συσσώρευσης απογύμνωσης και αναστροφής. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του πυκνωτή χωρίς την ανόπτηση (μαύρη γραμμή) παρατηρούμε ότι ο πυκνωτής δεν φτάνει ποτέ στη περιοχή συσσώρευσης (accumulation) καθώς αρχίζει να πέφτει η χωρητικότητα εκθετικά για τιμές τάσεως μεγαλύτερες από ~ 8 V. Ο πυκνωτής όμως με το annealing (500°C για 1h) στα νανοραβδία παρατηρούμε ότι πιάνει την περιοχή συσσώρευσης και για τάσεις μέχρι ~15V. Επίσης, παρατηρείται μια τεράστια αλλαγή και στη χαρακτηριστική I-V. Συγκεκριμένα, βλέπουμε πως η ανορθωτική συμπεριφορά που επιδεικνύει ο πυκνωτής χωρίς το annealing των ZnO NRs χάνεται και έχουμε μια σχεδόν γραμμική ωμική συμπεριφορά. Αυτό σημαίνει πως τα ρεύματα διαρροής μειώνονται δραματικά και ακόμα για πολύ μεγάλες τάσεις. Για τάση $V=25V$ βλέπουμε πως τα ρεύματα διαρροής είναι της τάξης των **0,2mA**.



Σχήμα 5.23: Χαρακτηριστική καμπύλη C-V του δείγματος Cap120_Li0.5 αφού προηγηθεί ανόπτηση των νανοραβδίων ZnO συναρτήσει της συχνότητας

Τέλος, από το Σχήμα 5.23 συγκρίνουμε τη χαρακτηριστική C-V για το πυκνωτή με την ανόπτηση των νανοραβδίων ZnO (δείγμα Cap120_Li0.5) συναρτήσει της συχνότητας. Από αυτό παρατηρούμε μια μικρή αλλά υπαρκτή μετατόπιση της καμπύλης κάθετα στον άξονα των τάσεων για όλο και μικρότερες συχνότητες. Αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη ενός μικρού

αριθμού διεπιφανειακών καταστάσεων και παγίδων στις διεπιφάνειες ZnO/Si και ZnO/PMMA. Στα δείγματα χωρίς ανόπτηση νανοραβδίων δεν ήταν εφικτή η εξαγωγή χαρακτηριστικών C-V για διάφορες συχνότητες (1000, 200 και 40kHz) συνεπώς δεν μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο περιπτώσεων. Βέβαια, η ανόπτηση των νανοραβδίων θεωρείται πως μειώνει τις ατέλειες από τις οποίες ενδέχεται να προέρχονται οι διεπιφανειακές παγίδες και καταστάσεις και έτσι θα περιμέναμε στα δείγματα χωρίς ανόπτηση μια πολύ μεγάλη διακύμανση συναρτήσει της συχνότητας. Ενδέχεται η νόθευση με Li να «καταστρεφεί» τον κρύσταλλο ZnO δημιουργώντας ένα τεράστιο αριθμό από ατέλειες και κατ' επέκταση επιπλέον καταστάσεων και παγίδων. Ίσως αυτός να ήταν και ο λόγος της μη καλής συμπεριφοράς των καμπυλών C-V στα δείγματα με νόθευση Li η οποία όμως διορθώνεται με την ανόπτηση των νανοραβδίων ZnO.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα και Προοπτικές

Όπως ήδη έχει αναλυθεί τα νανοραβδία οξειδίου του ψευδαργύρου (**ZnO NRs**) λόγω των ποικίλων ιδιοτήτων τους αποτελούν ισχυρούς υποψήφιους για μια πληθώρα εφαρμογών. Από συλλέκτες μηχανικής ενέργειας του περιβάλλοντος λόγω του πιεζοηλεκτρικού χαρακτήρα τους μέχρι διόδους εκπομπής φωτός στην περιοχή του μπλε και υπεριώδους μέρους του φάσματος λόγω του άμεσου ενεργειακού χάσματος (3,37 eV). Υπάρχουν, βέβαια αρκετές προκλήσεις σχετικά με τη δημιουργία και την αξιοποίηση των νανοραβδίων ZnO. Η επίτευξη δημιουργίας ZnO NRs κάθετα προσανατολισμένων χωρίς στρώμα πυρήνωσης καθώς και η μελέτη των συνθηκών ανάπτυξης με σκοπό την επαναληψιμότητα της ανάπτυξης τους είναι καίριας σημασίας για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Επίσης, η πραγματοποίηση p - τύπου νόθευσης των νανοραβδίων ZnO είναι ακόμα ένα ανοιχτό ερευνητικό θέμα και η επίτευξή του θα ανοίξει το δρόμο για τη δημιουργία και τη χρήση επαφών p-n βασισμένα εξ' ολοκλήρου σε ZnO NRs (homo-junction p-n).

Η αξιοποίηση της υδροθερμικής μεθόδου ανάπτυξης στα παραπάνω είναι ένα βασικό πλεονέκτημα των νανοραβδίων ZnO καθώς είναι μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, χαμηλής θερμοκρασίας και κόστους.

Στην εν λόγω εργασία αρχικά μελετήθηκε η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO σε πληθώρα διαφορετικών συνθηκών. Μελετήθηκε η εξάρτηση από το χρόνο της ανάπτυξης, τη θερμοκρασία του διαλύματος, το είδος του υποστρώματος, την ανάδευση ή μη του διαλύματος, την ποιότητα του στρώματος πυρήνωσης και την έλλειψη αυτού.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η μορφολογία των νανοραβδίων σχετικά με την προσθήκη Νιτρικού Λιθίου στο διάλυμα της ανάπτυξης κάτι που οδηγεί στη νόθευση αυτών (p-type).

Για τη μελέτη της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των ZnO NRs κατασκευάστηκαν δείγματα με πυκνωτές τύπου MIS χρησιμοποιώντας νανοραβδία ZnO ανεπτυγμένα σε υπόστρωμα Πυριτίου (n-type) και PMMA ως μονωτικό υλικό. Ακόμα, κατασκευάστηκε και ένα δείγμα με

τη δομή Si/PMMA/Al ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο σύγκρισης (reference) με τους πυκνωτές με τα νανοραβδία ZnO. Στη περίπτωση του πυκνωτή Reference παρατηρήθηκε πως η τάση επίπεδων ζωνών (V_{FB}) είναι μετατοπισμένη σε αρνητικές τάσεις και συγκεκριμένα σε τάση $V=-0.5V$, περίπου όση και η διαφορά στα έργα εξόδου μεταξύ Πυριτίου και Αργιλίου. Αυτό σημαίνει πως στο εσωτερικό της PMMA δεν υπάρχει μεγάλος αριθμός ούτε σταθερών ή ευκίνητων φορτίων ούτε διεπιφανειακών καταστάσεων τα οποία να συμβάλλουν στην περαιτέρω μετατόπιση της καμπύλης. Στα δείγματα όμως των πυκνωτών (Cap30_LiO και Cap60_LiO) με το ενδιάμεσο στρώμα ZnO NRs ανάμεσα στο Πυρίτιο και στη PMMA παρατηρήθηκε μια συνολική μετατόπιση της καμπύλης C-V σε θετικές τάσεις. Συγκεκριμένα, η τάση επίπεδων ζωνών μετατοπίστηκε σε τάση $V= 1V$. Αυτό αποδεικνύει την ύπαρξη αρνητικών ευκίνητων ή σταθερών φορτίων είτε στο εσωτερικό των νανοραβδίων είτε στο εσωτερικό της PMMA κάτι που έρχεται σε συμφωνία με την ενδογενή n-type φύση του ZnO. Επίσης, συνεισφορά σε αυτή τη μετατόπιση έχουν οι διεπιφανειακές καταστάσεις μεταξύ ZnO/PMMA κάτι που επιβεβαιώνεται τόσο από την ύπαρξη βρόγχου υστέρησης αυτών των πυκνωτών όσο και από τη μεγάλη διασπορά στην χαρακτηριστική C-V συναρτήσε της συχνότητας, κυρίως του πυκνωτή Cap30_LiO (μέσο μήκος NRs 450 nm). Για τον πυκνωτή Cap60_LiO στον οποίο τα νανοραβδία έχουν ένα μέσο μήκος 800nm δεν παρατηρείται μεγάλη διασπορά στη καμπύλη C-V συναρτήσε της συχνότητας. Αυτό μπορεί να εξηγείται από το γεγονός πως για μεγαλύτερους χρόνους ανάπτυξης το μήκος και η πυκνότητα των νανοραβδίων αυξάνεται με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ενιαίο στρώμα το οποίο είναι νανοδομημένο από εκατομμύρια νανοραβδία ZnO. Σε αυτό το ενιαίο στρώμα η PMMA δεν εισχωρεί στον ίδιο βαθμό ανάμεσα στα νανοραβδία κάτι που μειώνει την επιφάνεια επαφής μεταξύ PMMA και ZnO και τελικά τις διεπιφανειακές καταστάσεις.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σύγκριση των χαρακτηριστικών καμπυλών ανάμεσα σε δείγματα με ενδογενή και νοθευμένα με Li νανοραβδία ZnO. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι μια επιπλέον μετατόπιση της καμπύλης C-V αυτή τη φορά προς αρνητικές τιμές. Συγκεκριμένα η τάση επίπεδων ζωνών από $V=1V$ για τα ενδογενή νανοραβδία μετατοπίστηκε σε τάση $V=0V$ προσεγγίζοντας τη τιμή που έχει ο πυκνωτής Reference. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, με την ύπαρξη θετικών ευκίνητων ή σταθερών φορτίων, κάτι το οποίο όμως θα έπρεπε να παρατηρηθεί και στα προηγούμενα δείγματα, δηλαδή του πυκνωτή Reference και αυτών με τα ενδογενή νανοραβδία ZnO. Η δεύτερη εξήγηση θα μπορούσε να είναι η μείωση των

αρνητικών φορτίων που υπήρχαν στα ενδογενή νανοραβδία. Αυτή η εξήγηση είναι και η πιο πιθανή καθώς επιβεβαιώνεται από τη νόθευση των νανοραβδίων ZnO με Li κάτι που αναμένεται να μειώνει την n-type αγωγιμότητα των νανοραβδίων.

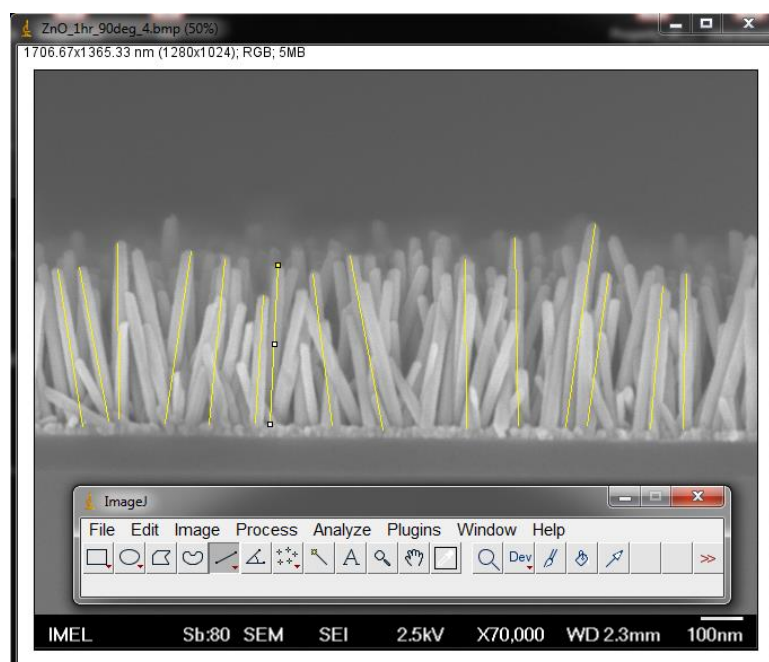
Η δουλειά που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας θα μπορούσε να αποτελέσει το έναυσμα για περαιτέρω μελέτη. Αρχικά, όσον αφορά τη περίπτωση της σύνθεσης των ZnO NRs θα μπορούσε να συνεχιστεί μελέτη πάνω σε διάφορα υποστρώματα καθώς και περαιτέρω μελέτη του seedless growth κάτι που θα μπορούσε να παίξει σημαντικό παράγοντα στη βελτίωση συσκευών βασισμένων σε νανοραβδία ZnO καθώς αυτά θα μπορούσαν να αναπτυχθούν απευθείας πάνω στη μεταλλική επαφή. Σχετικά με τη κατασκευή των ίδιων των πυκνωτών θα μπορούσε να συνεχιστεί μια πιο εκτενής έρευνα για τον χαρακτηρισμό των νανοραβδίων ZnO τόσο στην ενδογενή μορφή τους όσο και στη περίπτωση της νόθευσης. Σημαντικό αποτέλεσμα της εν λόγω δουλειάς ήταν ότι η ανόπτηση των νανοραβδίων ZnO πριν την επιστροφή τους με PMMA φτιάχνει σε μεγάλο βαθμό την ηλεκτρική συμπεριφορά του ίδιου του πυκνωτή επομένως θα μπορούσε να γίνει πιο λεπτομερής μελέτη ανάμεσα στις διάφορες συνθήκες (χρόνος ανάπτυξης νανοραβδίων και συγκέντρωση Λιθίου στο διάλυμα) εάν όλα τα δείγματα οδηγηθούν για ανόπτηση πριν την επιστροφή τους με τη PMMA.

Ακόμα λόγω της ομοιότητας της δομής MIS που κατασκευάστηκε με τη δομή μιας πιεζογεννήτριας βασισμένης σε νανοραβδία ZnO μια εκτενής μελέτη της ίδιας δομής σε διαφανή υποστρώματα τόσο από χαρακτηριστικές καμπύλες C-V και I-V, έπειτα από μηχανική καταπόνηση, όσο και από μετρήσεις φωτοφωταύγειας θα έδιναν μια συνολική εικόνα σχετικά με τη σύζευξη ημιαγωγικών, οπτικών και πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων. Οι τελευταίες ιδιότητες και η σύζευξη τους αποτελούν ένα σχετικά καινούργιο κλάδο της πιεζοφωτοτρονικής.

Παράρτημα Ι - Ανάλυση ImageJ

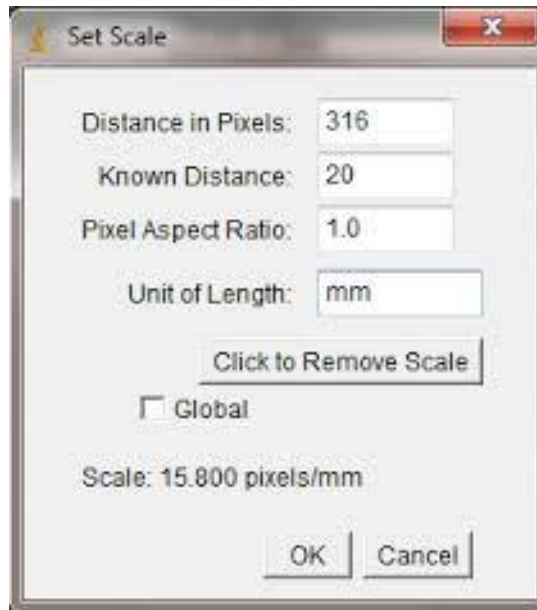
Ενδεικτικά περιγράφουμε τη διαδικασία μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα ImageJ για το δείγμα H1 του πειράματος μελέτης του χρόνου ανάπτυξης (**Κεφάλαιο 3.3.1**)

Όσον αφορά το **μήκος των νανοραβδίων** επεξεργαστήκαμε την εικόνα SEM όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.1.



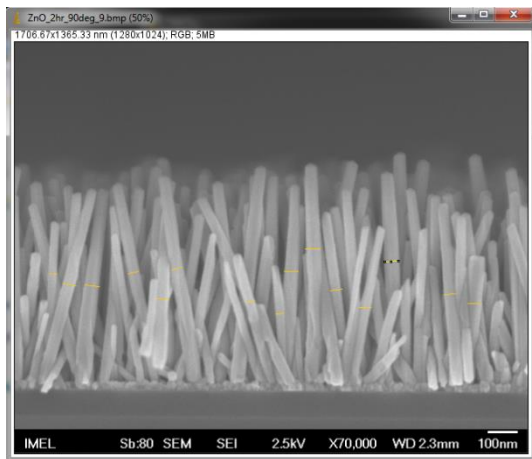
Σχήμα Π.1: Επεξεργασία εικόνας SEM για την εύρεση του μέσου μήκους των νανοραβδίων

Για τη σωστή καταγραφή των μεγεθών πρέπει πρώτα να δηλωθεί στο πρόγραμμα ο αριθμός των pixel στον οποίο αντιστοιχεί μια γνωστή απόσταση. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα Π.2.

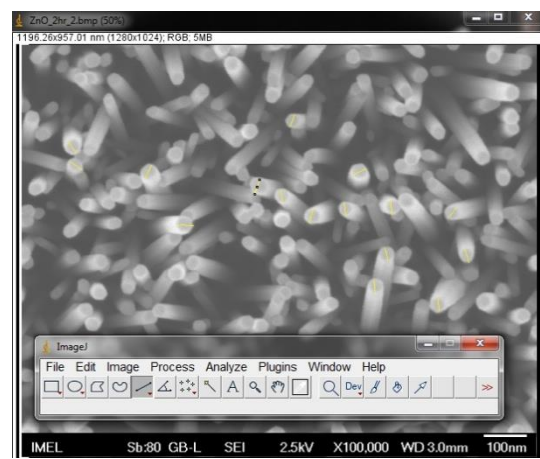


Σχήμα Π.2: Καθορισμός μιας γνωστής απόστασης με βάση τα pixel

Όσον αφορά τη διάμετρο των νανοραβδίων έγινε επεξεργασία της εικόνας SEM τόσο κάθετης όσο και οριζόντιας τομής όπως φαίνεται στο **Σχήμα Π.3**.



(α)



(b)

Σχήμα Π.3: επεξεργασία εικόνας SEM για την εύρεση της διαμέτρου των νανοραβδίων τόσο (α) από εικόνα κάθετης τομής όσο (b) από εικόνα κάτοψης

Στον Πίνακα Π1 βλέπουμε τις μετρήσεις που προέκυψαν από την παραπάνω ανάλυση.

<i>Label</i>	<i>Angle</i>	<i>Length</i>	<i>Diameter(cross)</i>	<i>Diameter(planar)</i>
1	-93.207	309.819	30.782	32.199

2		-79.058	407.407	31.098	33.617
3		-98.310	479.704	30.856	34.614
4		-90.360	424.008	34.346	28.127
5		-97.866	409.183	31.111	27.051
6		-104.036	296.864	40.976	34.090
7		-79.658	371.366	31.124	30.359
8		-99.203	483.557	26.324	30.097
9		-88.328	365.489	31.314	35.605
10		-98.005	344.692	27.613	25.601
11		-89.318	448.032	26.991	31.884
12		-94.764	385.331	31.727	25.905
13		-80.166	405.964	35.388	27.504
14		-81.930	360.907	28.458	28.552
15		-92.842	376.463	27.035	29.623
16	Mean	-91.137	391.252	31.010	30.322
17	SD	7.974	54.368	3.801	3.232
18	Min.	-104.036	296.864	26.324	25.601
19	Max.	-79.058	483.557	40.976	35.605

Από αυτές τις τιμές προκύπτει η μέση τιμή των μεγεθών των νανοραβδίων καθώς και η διασπορά από αυτή τη μέση τιμή.

Βιβλιογραφία

¹ Hongping Zhao, Guangyu Liu, Jing Zhang, Ronald A. Arif, and Nelson Tansu, "Analysis of Internal Quantum Efficiency and Current Injection Efficiency in III-Nitride Light-Emitting Diodes", JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY, VOL. 9, NO. 4, APRIL 2013

² Yu, H., Xin, C., Zhang, Q., Utama, M., Tong, L., & Xiong, Q. (2015). II–VI compound semiconductor nanowires. *Semiconductor Nanowires*, 29-69.

³ Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 7(6), 26-33.

⁴ E. Makarona n, M.C.Skoulikidou, Th.Kyrasta, A.Smyrnakis, A.Zeniou, E.Gogolides, C. Tsamis, «Controllable fabrication of bioinspired three-dimensional ZnO/Si nanoarchitectures», *Materials Letters*, 2015

⁵ C. Y. Lu, S. P. Chang, S. J. Chang et al., "A lateral ZnO nanowire UV photodetector prepared on a ZnO:Ga/glass template," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, no. 7, Article ID 075005, 2009.

⁶ K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang, and S. J. Young, "Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, no. 1-2, pp. 674–677, 2009.

⁷ F. Fang, J. Futter, A. Markwitz, and J. Kennedy, "UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, Article ID 245502, 2009.

⁸ Y. Li, F. D. Valle, M. Simonnet, I. Yamada, and J. J. Delaunay, "High-performance UV detector made of ultra-long ZnO bridging nanowires," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 4, Article ID 045501, 2009.

⁹ Mollow E. In: *Proceedings of the Photoconductivity Conference*. Breckenridge RG, editor. Wiley; New York, NY, USA: 1954. p. 509.

¹⁰ Ozgur ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho

S.-J., Morko9 H., "A *comprehensive review of ZnO materials and devices*",

Journal of Applied Physics 98, 041301, 2005.

¹¹ Jang, E. (2017). Recent Progress in Synthesis of Plate-like ZnO and its Applications: A Review. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 54(3), 167-183. doi:10.4191/kcers.2017.54.3.04

¹² Meyer, D. Marx. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. *Physical Review B*, 67(3), (2003)

¹⁴ Khalid Saeed, Ibrahim Khan "Carbon nanotubes-properties and applications: a review", *Carbon letters*, 2013

¹⁵ S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964); in *Whisker Technology*. ed. by A.P. Levitt (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1970

¹⁶ A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, and J. Dutta, "Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 39, no. 1, pp. 49–56, 2006.

¹⁷ Double Role of HMTA in ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath, *Deposition* Vincenzina Strano, Riccardo Giovanni Urso, Mario Scuderi, Kingsley O. Iwu, Francesca Simone, Enrico Ciliberto, Corrado Spinella, and Salvo Mirabella, *The Journal of Physical Chemistry C* 2014 118 (48), 28189-28195

¹⁸ L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan et al., "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds," *Nano Letters*, vol. 5, no. 7, pp. 1231–1236, 2005.

¹⁹ S. Baruah and J. Dutta, "Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 50, no. 3, pp. 456–464, 2009.

²⁰ H. Ghayour, H. R. Rezaie, S. Mirdamadi, and A. A. Nourbakhsh, "The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods," *Vacuum*, vol. 86, no. 1, pp. 101–105, 2011.

²¹ J. H. Tian, J. Hu, S. S. Li et al., "Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 24, Article ID 245601, 2011.

²² S. Baruah and J. Dutta, "Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 50, no. 3, pp. 456–464, 2009.

²³ A. Sapkota, A. J. Anceno, S. Baruah, O. V. Shipin, and J. Dutta, "Zinc oxide nanorod mediated visible light photoinactivation of model microbes in water," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 21, Article ID 215703, 2011.

-
- ²⁴ M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, "Nanowire dye-sensitized solar cells," *Nature Materials*, vol. 4, no. 6, pp. 455–459, 2005.
- ²⁵ Z. Yuan, J. Yu, N. Wang, and Y. Jiang, "Well-aligned ZnO nanorod arrays from diameter-controlled growth and their application in inverted polymer solar cell," *Journal of Materials Science*, vol. 12, pp. 502–507, 2011.
- ²⁶ M. K. Kim, D. K. Yi, and U. Paik, "Tunable, flexible antireflection layer of ZnO nanowires embedded in PDMS," *Langmuir*, vol. 26, no. 10, pp. 7552–7554, 2010.
- ²⁷ C. Y. Lee, S. Y. Li, P. Lin, and T. Y. Tseng, "ZnO nanowires hydrothermally grown on PET polymer substrates and their characteristics," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, no. 7, pp. 1088–1094, 2005.
- ²⁸ S. Baruah, C. Thanachayanont, and J. Dutta, "Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, no. 2, Article ID 025009, 2008.
- ²⁹ T. Y. Liu, H. C. Liao, C. C. Lin, S. H. Hu, and S. Y. Chen, "Biofunctional ZnO nanorod arrays grown on flexible substrates," *Langmuir*, vol. 22, no. 13, pp. 5804–5809, 2006.
- ³⁰ S. Baruah, M. Jaisai, R. Imani, M. M. Nazhad, and J. Dutta, "Photocatalytic paper using zinc oxide nanorods," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 11, no. 5, Article ID 055002, 2010.
- ³¹ S. Baruah and J. Dutta, "pH-dependent growth of zinc oxide nanorods," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 8, pp. 2549–2554, 2009.
- ³² O. Akhavan, M. Mehrabian, K. Mirabbaszadeh, and R. Azimirad, "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays for photocatalytic inactivation of bacteria," *Journal of Physics D*, vol. 42, no. 22, Article ID 225305, 2009.
- ³³ J. J. Hassan, Z. Hassan, and H. Abu-Hassan, "High-quality vertically aligned ZnO nanorods synthesized by microwave-assisted CBD with ZnO-PVA complex seed layer on Si substrates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 23, pp. 6711–6719, 2011.
- ³⁴ L. Zhang and Y. J. Zhu, "ZnO micro- and nano-structures: microwave-assisted solvothermal synthesis, morphology control and photocatalytic properties," *Applied Physics A*, vol. 97, no. 4, pp. 847–852, 2009.
- ³⁵ A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, and J. Dutta, "Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 39, no. 1, pp. 49–56, 2006.

³⁶ Yu P Y and Cardona M, *Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties* 4th edn. (Springer, 2010)

³⁷ Klingshirn C F, *Semiconductor optics* 4th edn. (Springer, 2012)

³⁸ Adachi S, *Optical properties of crystalline and amorphous semiconductors: Materials and fundamental principles* (Springer Science & Business Media, 2012)

³⁹ Jayah, N. A., Yahaya, H., Mahmood, M. R., Terasako, T., Yasui, K., & Hashim, A. M. (2015). High electron mobility and low carrier concentration of hydrothermally grown ZnO thin films on seeded a-plane sapphire at low temperature. *Nanoscale Research Letters*, 10.

⁴⁰ V. Karoutsos, J. *Nanosci. Nanotechno.* 9(12), 6783-6798 (2009)

⁴¹ Winter, R., Ahn, J., McIntyre, P. C., & Eizenberg, M. (2013). New method for determining flat-band voltage in high mobility semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 31(3), 030604. doi:10.1116/1.4802478

⁴² Taoka, N., Mizubayashi, W., Morita, Y., Migita, S., Ota, H., & Takagi, S. (2009). Effects of MIS Interfacial Layers on Interface Trap Density near Conduction Band Edge in Ge MIS Structures. *Extended Abstracts of the 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials*. doi:10.7567/ssdm.2009.b-7-4

⁴³ Ismail, L., Adnan, S., Sauqi, M. N., Asiah, M. N., Habibah, Z., Herman, S. H., & Rusop, M. (2013). Capacitance-voltage hysteresis of MIS device with PMMA:TiO₂ nanocomposite as gate dielectric. *RSM 2013 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics*. doi:10.1109/rsm.2013.6706532

⁴⁴ Efil, E., Kaymak, N., Seven, E., Tataroğlu, A., Ocak, S. B., & Orhan, E. (2019). Frequency dependent dielectric properties of atomic layer deposition grown zinc-oxide based MIS structure. *Physica B: Condensed Matter*, 568, 31-35. doi:10.1016/j.physb.2019.05.016

⁴⁵ W. A Hill and C. C. Coleman, *Solid State Electronics*, 23 p. 987, (1973).

⁴⁶K. Martens, C.O. Chui, G. Brammertz, B. De Jaeger, D. Kuzum, M. Meuris, M.M. Heyns,

⁴⁷ Aksoy, S., Caglar, Y., Caglar, M., & Ilican, S. (2016). Influence of Annealing Temperature on the Structural and Optical Characteristics of Nanostructure SnO₂ Films and Their Applications in Heterojunction Diode. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 11(1), 115-121.