



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"



**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ
ΔΕΙΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ
(ZnO)**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΧΟΥΧΟΥΜΗ ΝΙΚΟΛΕΤΑΣ

Πτυχιούχος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Π.Κ.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"



**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ
ΑΞΙΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ
(ZnO)**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΧΟΥΧΟΥΜΗ ΝΙΚΟΛΕΤΑΣ

Πτυχιούχος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Π.Κ.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Η. ΧΑΤΖΙΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2023

Νικολέτα Χουχούμη

Πτυχιούχος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Copyright © Νικολέτα Χουχούμη, 2023.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. 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 τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) «Δημόκριτος». Με την αποπεράτωση του παρόντος επιστημονικού έργου, επιθυμώ να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες, στον επιβλέποντα της συγκεκριμένης έρευνας, Δρ. Χρήστο Τσάμη, Διευθυντή Ερευνών του INN, του ΕΚΕΦΕ «Δ», καθώς συνέβαλε διαρκώς στη θεωρητική και πρακτική καθοδήγηση του έργου, με αμέριστη υποστήριξη. Ευχαριστώ θερμά το κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου, καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, για την εμπιστοσύνη και την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη διπλωματική αυτή υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του.

Ταυτόχρονα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Μανώλη Χουρδάκη, Μεταδιδακτορικό Ερευνητή του INN, του ΕΚΕΦΕ «Δ», για την αδιάκοπη και πολύτιμη συμβολή του, τόσο στην εξοικείωση μου με τις εργαστηριακές τεχνικές, όσο και στην προσφορά πολύτιμων γνώσεων, προθυμία για επίλυση ερευνητικών προβλημάτων και συνεχή συζήτηση και ερμηνεία των πορισμάτων. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους προαναφερθέντες για τη δυνατότητα που μου έδωσαν να μελετήσω και να εργαστώ σε ένα σύγχρονο και τόσο ενδιαφέρον θέμα, αποκομίζοντας σπουδαία ερευνητική εμπειρία στον τομέα της Μικροηλεκτρονικής. Ακόμη, ευχαριστώ όλο το τεχνικό και ερευνητικό προσωπικό του INN, με το οποίο είχαμε άψογο κλίμα συνεργασίας. Κλείνοντας, ευχαριστώ εγκάρδια την οικογένεια μου και τον Ευτύχη για τη διαρκή τους στήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σημερινή ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνολογικά κοινωνία, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη συλλογή, αποθήκευση και ευρύτερη εκμετάλλευση των ποικίλων μορφών ενέργειας. Η αποθήκευση της ενέργειας είναι απαραίτητη για τη τροφοδοσία και το τηλεχειρισμό των ηλεκτρονικών συσκευών, όπως οι αυτόνομοι αισθητήρες και τα φορητά ηλεκτρονικά. Με σκοπό τη συμβολή στην έρευνα ανάπτυξης και βελτιστοποίησης συσκευών αποθήκευσης ενέργειας αναπτύσσονται, στη παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, τρισδιάστατοι μικρό – πυκνωτές στερεάς κατάστασης (SSMCs), τύπου MIS/MIM αξιοποιώντας δύο βασικούς τομείς, της Νανοτεχνολογίας και της Μικροηλεκτρονικής. Επιπλέον, κατασκευάζονται οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, τύπου εικονοστοιχείων (pixel), με σκοπό την εκπομπή λευκού φωτός. Σε αμφότερες εφαρμογές αξιοποιείται η τεχνολογία ανάπτυξης του οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO). Το ZnO πέραν της συμβατότητας του με τη τεχνολογία πυριτίου (ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, ICs), μπορεί να αναπτυχθεί σε πληθώρα υποστρωμάτων, λόγω χάρη εύκαμπτα ή πολυμερικά. Το ZnO είναι ημιαγωγός ευρέως ενεργειακού χάσματος και αρχικά μελετήθηκε για τις πιεζοηλεκτρικές και οπτικές του ιδιότητες.

Στη παρούσα εργασία, εκμεταλλευόμαστε τη μορφολογία των νανοδομών του ZnO, για να πετύχουμε τις επιθυμητές βελτιστοποιήσεις στις μικροηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές με τις οποίες ασχολούμαστε. Η υδροθερμική μέθοδος επιλέγεται ως οικονομική, χαμηλών θερμοκρασιών και περιβαλλοντικά φιλική τεχνική ανάπτυξης νανοδομών ZnO. Ειδικότερα, στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα ανάπτυξης των νανοδομών ZnO, εξετάζοντας τη μεταβολή ορισμένων πειραματικών συνθηκών και το πώς αυτοί επιδρούν στη δομή και τη μορφολογία του. Ο χαρακτηρισμός των νανοδομών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Στα κεφάλαια 5 και 6 αξιοποιούνται τα πορίσματα του Κεφαλαίου 4, ώστε να κατασκευαστούν οι SSMCs και τα εικονοστοιχεία, αντίστοιχα. Οι SSMCs χαρακτηρίζονται ηλεκτρικά από μετρήσεις χωρητικότητας και ρευμάτων διαρροής και δομικά με τη χρήση του SEM. Τα εικονοστοιχεία χαρακτηρίζονται από μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL).

Λέξεις-κλειδιά: Νανοσύρματα/ Νανοραβδία ZnO | Μικρό – πυκνωτές στερεάς κατάστασης τύπου MIS/MIM | Υδροθερμική ανάπτυξη | Πορώδες πυρίτιο

ABSTRACT

Today's rapidly developing technological environment, is inextricably linked to the harvesting, storage and exploitation of various forms of energy. Autonomous sensors, portable and wearable electronics are for instance such devices that require energy storage systems, in order to utilize energy harvesting sources for their power supply needs. In this master thesis, three dimensional solid – state micro – capacitors (SSMCs), specifically MIS/MIM type, were fabricated by utilizing to main sectors, Nanotechnology and Microelectronics, in order to contribute to the research and optimization of energy storage devices. Furthermore, optoelectronic devices that can emit white light were fabricated. In Both applications the technology of Zinc Oxide (ZnO) nanostructures growth was utilized. ZnO is an important technological material, due to its compatibility with silicon technology (integrated circuits, ICs). In addition, ZnO can grow on various substrates, which are flexible or polymeric. ZnO is a semiconductor with a wide energy band gap and was first studied for its piezoelectric properties.

In this work, we exploit the morphology of ZnO nanostructures to achieve the desired enhancement in microelectronic and optoelectronic devices. The hydrothermal method was chosen as an economic, low – temperature and environmentally friendly technique for the growth of ZnO nanostructures. In particular, in Chapter 4 the experimental results of ZnO nanostructures are presented, while examining the variation of certain experimental parameters and how they affect the structure and morphology of ZnO. The nanostructures characterization performed using scanning electron microscopy (SEM). Chapters 5 and 6, leverage the Chapter's 4 results to fabricate SSMCs and pixels. SSMCs were characterized electrically by capacitance and leakage current measurements and structurally by SEM. Optoelectronic devices were characterized by photoluminescence (PL) measurements.

Keywords: ZnO Nanowires/ Nanorods | Solid – State Micro – Capacitors (SSMCs) MIS/MIM type | Hydrothermal Growth | Porous Si

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Ευχαριστίες	iii
Περίληψη.....	v
Abstract	vii
Ευρετήριο Εικόνων	xii
Ευρετήριο Πινάκων.....	xvii
1 Κεφάλαιο: Εισαγωγή	2
1.1 Σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών του ZnO	3
1.2 Μικρό – πυκνωτές στερεάς κατάστασης.....	5
1.2.1 Εισαγωγή στη διάταξη MIS	6
1.3 Οπτοηλεκτρονικές διατάξεις	11
2 Κεφάλαιο: Θεωρητικό υπόβαθρο στην ανάπτυξη νανοδομών ZnO.....	13
2.1 Τεχνικές εναπόθεσης στρώματος πυρήνωσης ZnO.....	13
2.1.1 Φυγοκέντριση κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO (E – gel)	14
2.1.2 RF magnetron sputtering	16
2.2 Υδροθερμική μέθοδος ανάπτυξης νανοδομών ZnO.....	20
2.2.1 Σχηματοποίηση υποστρωμάτων.....	23
3 Κεφάλαιο: Τεχνικές οπτικού & ηλεκτρικού χαρακτηρισμού υλικών	25
3.1 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL)	26
3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy).....	29
3.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις χαρακτηρισμού υλικών	30
4 Κεφάλαιο: Πειραματικές μέθοδοι και αποτελέσματα ανάπτυξης νανοδομών ZnO	33
4.1 Παράμετρος: Συγκέντρωση διαλύματος.....	33
4.2 Παράμετρος: Ανόπτηση υποστρώματος	35
4.3 Παράμετρος: Είδος υποστρώματος	41

4.4	Παράμετρος: Είδος στρώματος πυρήνωσης.....	43
4.5	Συμπεράσματα.....	45
5	Κεφάλαιο: Παρασκευή και χαρακτηρισμός μικροηλεκτρικών διατάξεων	47
5.1	Σχηματοποίηση στρώματος πυρήνωσης ZnO	49
5.1.1	Διεργασία lift – off	50
5.2	Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO ως κάτω οπλισμός του πυκνωτή	50
5.3	Εναπόθεση διηλεκτρικού υμενίου	52
5.4	Σχηματισμός επαφής και διαμόρφωση των μικρό – πυκνωτών	53
5.5	Πειραματικά αποτελέσματα & χαρακτηρισμός μικρό-πυκνωτών.....	55
5.5.1	Χαρακτηριστικές C – V, C – F και I – V των μικρό – πυκνωτών αναφοράς	56
5.5.2	Χαρακτηριστικές C – V, C – F και I – V των SSMCs με νανοραβδία ZnO.....	61
5.6	Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	69
6	Κεφάλαιο: Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Οπτοηλεκτρονικών διατάξεων	70
6.1	Παρασκευή πορώδους πυριτίου	70
6.2	Σχηματοποίηση δειγμάτων & χημική εγχάραξη ZnO	73
6.3	Πειραματικά αποτελέσματα & χαρακτηρισμός οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.....	75
	Επίλογος & Προοπτικές	81
	Παραρτήματα	84
	Βιβλιογραφία.....	100
	Λίστα συντομογραφιών – Abbreviations	109

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος του ZnO στη δομή του βουρτσίτη από αρχείο .cif του προγράμματος VESTA.	4
Εικόνα 1.2: Φάσμα FTIR του ZnO seed layer (μαύρη καμπύλη) και των νανοσυρμάτων (μπλε καμπύλη).	5
Εικόνα 1.3: Αναπαράσταση πληθώρας SSMCs τύπου MIS από οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση x10.	6
Εικόνα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση διαμόρφωσης ενεργειακών ζωνών σε δομή τύπου MIS (α) πριν την δημιουργία επαφής και (β) μετά το σχηματισμό της επαφής.	7
Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση διαμόρφωσης ενεργειακών ζωνών μετά την έλευση θερμοδυναμικής ισορροπίας στην ιδανική επαφή MIS.	8
Εικόνα 1.6: Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή MIS υπό την επιβολή εξωτερικής πόλωσης V_G	8
Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση (α) διαμόρφωσης ενεργειακών ζωνών σε δομή τύπου MIS υπό την επιβολή εξωτερικής πόλωσης V_G και (β) μακροσκοπική απεικόνιση κατά τη λειτουργία του πυκνωτή (περιοχή συσσώρευσης)	9
Εικόνα 1.8: Χαρακτηριστικές C – V στη περίπτωση πυκνωτή MIS πάνω σε p – τύπου υπόστρωμα.	10
Εικόνα 2.1: Πειραματική διάταξη και οργανολογία φυγοκέντρισης (spin coating) με την αντλία, το φυγοκεντρική KLM spin coater, τη θερμαινόμενη πλάκα, τα υποστρώματα και το διάλυμα E – gel.	15
Εικόνα 2.2: Εσωτερική απεικόνιση του συστήματος sputtering με τους στόχους.	16
Εικόνα 2.3: Θάλαμος που εκτελείται το sputtering στο εργαστήριο του INN.	17
Εικόνα 2.4: Εκκένωση αίγλης (πλάσμα) κατά τη διαδικασία του sputtering.	17
Εικόνα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση σταδίων ανάπτυξης υμενίου κατά τη διαδικασία του sputtering [88].	19
Εικόνα 2.6: Απεικόνιση κρύσταλλου quartz μέσα στο σύστημα του sputtering κατά τη διεργασία εναπόθεσης στο εργαστήριο του INN.	19
Εικόνα 2.7: (α) Φούρνος Carbolite, στον οποίο πραγματοποιούνται οι ανοπτήσεις των δειγμάτων και (β) δειγματοφορέας από quartz με τα δείγματα.	20

Εικόνα 2.8: (α) Δοχείο ανάπτυξης νανοδομών ZnO, (β) δειματοφορέας – βάση στήριξης από Teflon με τα υποστρώματα πριν τη διεργασία και (γ) πειραματική διάταξη λουτρού που εκτυλίσσεται η υδροθερμική ανάπτυξη των νανοδομών ZnO.	21
Εικόνα 2.9: (α) Ευθυγραμμιστής μασκών (Mask Aligner) Karl Suss MJB – 3 που προορίζεται για οπτική λιθογραφία στο εργαστηριακό περιβάλλον του καθαρού χώρου, (β) παρατήρηση δείγματος που υπόκειται σε φωτολιθογραφία, κατά την έκθεση του σε UV ακτινοβολία.	24
Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.	26
Εικόνα 3.2: Σχηματικά διαγράμματα ζωνών απορρόφησης φωτονίου και φωταύγειας στη περίπτωση ημιαγωγού άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Έμπνευση εικονογράφησης από [96].	27
Εικόνα 3.3: (α) Πειραματική διάταξη μετρήσεων φωτοφωταύγειας με το LASER αζώτου της Thermo Laser Science, το σύστημα φακών, την οπτική ίνα, τη βάση στήριξης των δειγμάτων και το φασματοφωτόμετρο LR1 της ASEQ – Instruments, (β) παρατήρηση αποτυπώματος (κόκκινο παραλληλόγραμμο) του LASER πάνω στο δείγμα.	28
Εικόνα 3.4: Δείγματα με νανοδομές ZnO που έχουν υποστεί φωτολιθογραφία (α) απεικόνιση ενιαίου υμενίου νανοσυρμάτων ZnO υπό γωνία 45° και (β) κάτοψη νανοραβδίων ZnO. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.	29
Εικόνα 3.5: Σύστημα FE – SEM της JOEL, JSM – 7401F στο εργαστήριο του INN.	30
Εικόνα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή τύπου MIS.	31
Εικόνα 3.7: Διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των πυκνωτών. Περιλαμβάνει το κλωβό Faraday, μικροσκόπιο, σύστημα ακίδων (probes), βάση στήριξης (vacuum chuck), BNC coaxial καλώδια, LCR meter HP4284A, αμπερόμετρο HP 4140B. ...	32
Εικόνα 4.1: Απεικόνιση δειγμάτων σε κάθετη τομή (α) SP30_SO100_CG40 (sputtered seed ZnO 30 nm, growth 40mM), (β) SP30_SO100_CG40 (sputtered seed ZnO 30 nm, growth 200mM) και σε κάτοψη (γ) & (δ) αντίστοιχα. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.	35
Εικόνα 4.2: Κάτοψη και κάθετη τομή NWs, του δείγματος (α), (c) SP100_CG200, χωρίς ανόπτηση και του (β), (d) SP100_TA500_CG200, μετά από ανόπτηση.	37
Εικόνα 4.3: Κάτοψη και κάθετη τομή NWs, για τα SP30_CG200 (α), (c) και SP30_TA500_CG200 (β), (d).	38
Εικόνα 4.4: Κάθετη τομή και κάτοψη των NWs, για τα (α,β) SP30_TA500_CG40 (sputtered seed 30 nm, anneal 500°C & 40 mM), (c,d) SP30_TA150_CG40 (sputtered seed 30 nm, anneal 150°C & 40 mM) και (e,f) SP30_CG40 (sputtered seed 30 nm & 40 mM).	40
Εικόνα 4.5: Κάτοψη στρωμάτων πυρήνωσης ZnO, που έχουν αναπτυχθεί με τη τεχνική του sputtering για πάχος υμενίου (α) 100 nm και (β) 30 nm.	41
Εικόνα 4.6: Κάθετη τομή και κάτοψη NRs για τα δείγματα (α,γ) SP30_SO100_CG200 (sputtered seed, oxide & 200mM) και (β,δ) SP30_CG200 (sputtered seed & 200mM).	43

Εικόνα 4.7: Κάθετη τομή και κάτοψη NWs, για τα (a,b) SP30_SO100_CG200 (sputtered seed, oxide & 200mM), (c,d) SG30_SO100_CG200 (spin coated seed, oxide & 200mM). ...	45
Εικόνα 5.1: (α) Μάσκα λιθογραφίας με το pattern ορθογώνιων παραλληλογράμμων για το σχηματισμό των SSMCs και (β) απεικόνιση ενός flat μικρό – πυκνωτή από οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση x10. Στη περιοχή με ανοιχτό κίτρινο και γεωμετρία ορθογώνιου παραλληλογράμμου διακρίνεται το Al (top contact) και με σκούρο κίτρινο φαίνεται το υπόστρωμα Si.	49
Εικόνα 5.2: (α) Διεργασία lift – off με τα δείγματα SSMCs βυθισμένα στην ακετόνη και (β) παρατήρηση δείγματος που περιέχει ZnO seed layer 10 nm μετά την έκπλυση με IPA & DI. Οι γεωμετρίες των πυκνωτών διακρίνονται από τις ανακλάσεις που προκαλούνται παρουσία νερού.	50
Εικόνα 5.3: Νανοραβδία ZnO πάνω σε υπόστρωμα Si (p – type) με sputtered στρώμα πυρήνωσης 30 nm που έχει υποστεί φωτολιθογραφία (α) σε κάτοψη και (β) σε τομή. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.	51
Εικόνα 5.4: Τελική διάταξη ενός device από οπτική μικροσκοπία σε μεγέθυνση x10.	54
Εικόνα 5.5: Η περιοχή A αναπαριστά την απόληξη του device που έχει εγχαραχθεί από το etchant Al και δε συνεισφέρει στη χωρητικότητα του πυκνωτή. Η περιοχή B αναπαριστά τη περιοχή που επιλέγεται να ακουμπά η ακίδα στις ηλεκτρικές μετρήσεις, εκτός των NRs ZnO. Το ένθεμα αποτελεί μακροσκοπική απεικόνιση του device, ενώ οι εικόνες με τα NRs ZnO έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.	55
Εικόνα 5.6: Μακροσκοπική απεικόνιση των μικρό – πυκνωτών (α) Flat10 και (β) NWs30_10.	55
Εικόνα 5.7: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτών (α) reference και (β) NWs κατά τη διαδικασία ηλεκτρικών μετρήσεων. (δυο σχηματικά με το άλλο να είναι το 3D).....	56
Εικόνα 5.8: Χαρακτηριστικές καμπύλες C – V των reference SSMCs για τους (α) Flat10, (β) Flat15 και (γ) Flat20.....	57
Εικόνα 5.9: Χαρακτηριστικές καμπύλες (α) C – F και (β) J – V των reference SSMCs, Flat10, Flat15 και Flat20.	59
Εικόνα 5.10: Χαρακτηριστικές καμπύλες C _D – V των reference μικρό – πυκνωτών (α) Flat10 και (β) Flat20 μετά από ανόπτηση.	60
Εικόνα 5.11: Σύγκριση χαρακτηριστικών καμπυλών C _D – V των reference μικρό – πυκνωτών, Flat10 και Flat20 πριν και μετά την ανόπτηση.	60
Εικόνα 5.13: Απεικόνιση τελικού device από FE-SEM του INN (α) κάτοψη NRs ZnO με Al ₂ O ₃ και Al και (β) τομή NRs ZnO με Al ₂ O ₃ και Al.	61
Εικόνα 5.14: Χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας ανά επιφάνεια (C/A) συναρτήσεως της τάσης για το NWs30_10 σε διαφορετικές συχνότητες.	63

Εικόνα 5.15: Χαρακτηριστικές καμπύλες (α) Επιφανειακής πυκνότητας χωρητικότητας (C_D) συναρτήσει της τάσης, (β) C_D συναρτήσει της συχνότητας και (γ) πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της τάσης για τους SSMCs NWs30_10 και Flat10.	65
Εικόνα 5.16: Απεικόνιση τελικού device NWs30_15 από FE-SEM του INN (α) τομή NWs ZnO με 15 nm Al_2O_3 και Al και (β) κάτοψη NWs ZnO με Al_2O_3 και Al.....	66
Εικόνα 5.17: Χαρακτηριστικές καμπύλες (α) C_D συναρτήσει της τάσης, (β) C_D συναρτήσει της συχνότητας και (γ) πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της τάσης για τους SSMCs NWs30_15 και Flat15.	68
Εικόνα 5.18: Χαρακτηριστικές καμπύλες (α) πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της τάσης και (β) C_D συναρτήσει της συχνότητας για τους SSMCs NWs30_10, NWs30_15 & NWs30_20.	69
Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη ανοδίωσης Si. Παρατηρούνται η ηλεκτρολυτική κυψελίδα, τα καλώδια, ο ηλεκτρολύτης, κάθοδος Pt και η άνοδος Si (κυκλική οπή), που αποτελούν τα ηλεκτρόδια.	71
Εικόνα 6.2: Απεικόνιση πορώδους Si σε κάθετη τομή από το FE-SEM του INN.	72
Εικόνα 6.3: Απεικόνιση κάθετης τομής ZnO NWs πάνω σε ZnO seed layer και πορώδες Si (ένθεμα σκέτο pSi) από FE-SEM του INN.....	73
Εικόνα 6.4: (α) Μάσκα φωτολιθογραφίας για τη κατασκευή των επιθυμητών γεωμετριών στα δείγματα Psi και (β) απεικόνιση των γεωμετρικών περιοχών (γραμμές) που έχουν σχηματιστεί πάνω σε δείγμα Psi και έχει αναπτυχθεί ZnO (σκούρο γκρι). Εικόνα από FE-SEM του INN.	75
Εικόνα 6.5: (α) Μακροσκοπική απεικόνιση και (β) ένταση φωτοφωταύγειας (PL) συναρτήσει του μήκους κύματος για το δείγμα πορώδους Si (όπως κατασκευάστηκε και οξειδωμένο). ..	76
Εικόνα 6.6: Ένταση φωτοφωταύγειας (PL) συναρτήσει του μήκους κύματος για τα δείγματα πορώδους Si (α) Psi_SiO ₂ , (β) Psi_ZnO, (γ) Psi_SiO ₂ _ZnO και (δ) για όλα τα προαναφερθέντα.....	77
Εικόνα 6.7: Κάτοψη NWs και seed layer ZnO υπό γωνία 45° ανεπτυγμένα πάνω σε πορώδες Si που έχει υποστεί φωτολιθογραφία όπως απεικονίζεται στην εικ. 6.4 (β). Στο ένθεμα διακρίνονται τα ZnO NWs σε τομή. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.	78
Εικόνα 6.8: Ένταση φωτοφωταύγειας (PL) συναρτήσει του μήκους κύματος για τα δείγματα πορώδους Si (α) porous Si SP30 ZnO CG 200 ZnO (~50 ZnO – 50 pSi) και (β) porous Si SP30 ZnO CG 200 ZnO (~45 ZnO – 75 pSi). Περιλαμβάνονται οι γκαουσιανές καμπύλες που υποδεικνύουν τις κορυφές των διαγραμμάτων.	80

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.1: Ονομασία δειγμάτων και επεξήγηση τους, για μεταβλητή παράμετρο τη συγκέντρωση του διαλύματος.	34
Πίνακας 4.2: Ονομασία 1 ^{ης} σειράς δειγμάτων και επεξήγηση τους.	36
Πίνακας 4.3: Σύνοψη τιμών ύψους, διαμέτρου, πυκνότητας και ευθυγράμμισης NWs ZnO για τη 1 ^η σειρά δειγμάτων.	37
Πίνακας 4.4: Ονομασία δειγμάτων, επεξήγηση τους, σύνοψη τιμών ύψους, διαμέτρου, πυκνότητας και ευθυγράμμισης NWs ZnO για τη 2 ^η σειρά δειγμάτων.	38
Πίνακας 4.5: Ονομασία 3 ^{ης} σειράς δειγμάτων και επεξήγηση τους.	39
Πίνακας 4.6: Σύνοψη τιμών ύψους, διαμέτρου και ευθυγράμμισης NWs ZnO για τη 3 ^η σειρά δειγμάτων.	39
Πίνακας 4.7: Ονομασία δειγμάτων και επεξήγηση τους, για μεταβλητή παράμετρο το είδος υποστρώματος.	42
Πίνακας 4.8: Τιμές ύψους, διαμέτρου και ευθυγράμμισης NWs ZnO για τη 1 ^η & 2 ^η σειρά δειγμάτων.	42
Πίνακας 4.9: Ονομασία δειγμάτων και επεξήγηση τους, για μεταβλητή παράμετρο το είδος του seed layer.	43
Πίνακας 5.1: Σχηματική αναπαράσταση κατασκευής μικρό – πυκνωτών τύπου MIS σε κάθετη τομή.....	47
Πίνακας 5.2: Συνθήκες εναπόθεσης διηλεκτρικού Al ₂ O ₃ με ALD.....	53
Πίνακας 5.3: Τιμές χωρητικότητας ανά επιφάνεια των SSMCs Flat10, Flat15 & Flat20 για συχνότητα f=1 kHz.....	58
Πίνακας 5.5: Πειραματικές τιμές διαστάσεων NRs ZnO των SSMCs NWs30_10, NWs30_15 & NWs30_20.....	62
Πίνακας 5.7: Πειραματικές τιμές διαστάσεων NRs ZnO των SSMCs, NWs30_15.....	67
Πίνακας 6.1: Είδη δειγμάτων πορώδους Si.....	73
Πίνακας 6.2: Δείγματα πορώδους Si με SiO ₂ και ZnO.....	76
Πίνακας 6.3: Τελικό device Psi_ZnO_2	79

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας πειραματικής εργασίας είναι η κατασκευή μικροηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, αξιοποιώντας χημικές μεθόδους παρασκευής νανοδομημένων υλικών. Προς αυτή τη κατεύθυνση παρασκευάζονται μικρό-πυκνωτές στερεάς κατάστασης, τύπου MIS/MIM, αξιοποιώντας τη τεχνική εναπόθεσης υμενίων με RF magnetron sputtering και την υδροθερμική τεχνική ανάπτυξης τρισδιάστατων νανοδομών ZnO. Επιπλέον, παρασκευάζονται πολυστρωματικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις τύπου pixel, κατασκευάζοντας πορώδες πυρίτιο πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η ανάπτυξη νανοδομών ZnO.

Αρχικά, γίνεται εναπόθεση υμενίων ZnO σε υποστρώματα Si, SiO₂/Si και porous Si με RF magnetron sputtering για διαφορετικά πάχη και διαφορετικές θερμοκρασίες απόπτωσης των υμενίων, τα οποία επηρεάζουν τη τελική δομή των νανοδομών κατά την ανάπτυξη του υλικού. Έπειτα, γίνεται μελέτη της ανάπτυξης του ZnO κρατώντας σταθερή τη θερμοκρασία του διαλύματος και το χρόνο ανάπτυξης, για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος, το οποίο αναμένεται να επηρεάζει τη δομή και τη μορφολογία των νανοδομών.

Κύριους στόχους αποτελούν:

1. Ο δομικός χαρακτηρισμός και η μορφολογία του ανεπτυγμένου υλικού.
2. Συσχέτιση μεταξύ των βασικών τεχνολογικών παραμέτρων και των ιδιοτήτων του υλικού.
3. Εξαγωγή συμπεράσματος για τη προοπτική και τις εφαρμογές των ανεπτυγμένων διατάξεων.

1 Κεφάλαιο: Εισαγωγή

Το πυρίτιο, Si αποτελεί μέχρι σήμερα το κυρίαρχο υλικό στη παγκόσμια βιομηχανία ημιαγωγών μετρώντας πληθώρα εφαρμογών, ορισμένες από τις οποίες είναι τα ολοκληρωμένα κυκλώματα, οι επεξεργαστές και οι τηλεπικοινωνίες [1],[2]. Ιστορικό χαρακτηριστικό της πορείας του ανθρώπου ανά τους αιώνες αποτελεί η ταξινόμηση της επικρατούσας εποχής ανάλογα με το κυρίαρχο υλικό, με αποτέλεσμα η ανθρώπινη προϊστορία να έχει σηματοδοτηθεί από τρεις κύριες εποχές, του Λίθου, του Χαλκού και του Σιδήρου. Δεδομένου ότι το Πυρίτιο στη σύγχρονη περίοδο κατέχει πρωταγωνιστικό ρόλο, γεννάται η απορία εάν πρόκειται να ονομασθεί η παρούσα, εποχή του Πυριτίου; Ωστόσο, το Si έχει ορισμένους κατασκευαστικούς περιορισμούς και οι διεργασίες παρασκευής και αξιοποίησης της τεχνολογίας γύρω από αυτό είναι αρκετά δαπανηρές. Στα βασικά μειονεκτήματα του Si συγκαταλέγεται η υψηλή θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης των νανοδομών του, που αναπτύσσονται με τεχνικές bottom – up, γεγονός που το καθιστά μη συμβατό με πολλά πολυμερικά και εύκαμπτα υποστρώματα, απαραίτητα σε εφαρμογές Internet of Things (IoT) [3],[4].

Σε αντίθεση, το ZnO μπορεί να αναπτυχθεί με τεχνικές bottom – up και top – down σε πληθώρα υποστρωμάτων, με τη δυνατότητα κατασκευής διαφορετικών μορφολογιών, το οποίο το καθιστά χρήσιμο για ποικίλες εφαρμογές [5],[6],[7]. Ιστορικά, το ZnO έχει πυροδοτήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας από το 1912, λόγω των πολλαπλών ωφέλιμων ιδιοτήτων του, συμπεριλαμβανομένης της πιεζοηλεκτρικής του φύσης (1969), που πηγάζει από την έλλειψη κέντρου συμμετρίας στη κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη [8],[9]. Από τις πρώτες εφαρμογές του ZnO, αποτέλεσαν οι διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Waves, SAW), οι οποίες αξιοποιούν τα πιεζοηλεκτρικά του χαρακτηριστικά [5]. Στα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του ZnO συγκαταλέγονται, η ευκολία εύρεσης του στη φύση, μέσω του ορυκτού ψευδαργυρίτη (zincite) και η έλλειψη τοξικότητας, που το καθιστά κατάλληλο για βιοϊατρικές εφαρμογές. Το ZnO μπορεί εύκολα να εγχαραχθεί από χημικά λουτρά (όξινα ή αλκαλικά), σημαντικό προτέρημα για τις εφαρμογές που απαιτούν μορφοποίηση, όπως θα δούμε αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.

Το ZnO διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στο τομέα της νανοτεχνολογίας, με τα χαρακτηριστικά του χαμηλού κόστους εύρεσης/σύνθεσης και του χαμηλού ρίσκου στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα να κυριαρχούν [10]. Οι νανοδομές ZnO βρίσκουν εφαρμογή σε πληθώρα τομέων τεχνολογίας, λόγω των ξεχωριστών οπτικών, ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού

[11],[12]. Γιατί όμως; Νανοϋλικό θεωρείται ένα υλικό του οποίου τουλάχιστον μια διάσταση είναι μικρότερη των 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) ή ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου! Η μέση ακτίνα ενός ατόμου είναι $0.5 \text{ \AA} = 0.05 \text{ nm}$, άρα θα μπορούσαμε να πούμε ότι σε 1 nm χωράνε 20 άτομα αυτού του μεγέθους. Κατανοούμε λοιπόν ότι συσκευές και υλικά που βρίσκονται στη κλίμακα των νανομέτρων θα αποτελούνται από μόλις μερικές δεκάδες έως χιλιάδες άτομα σε αυτή την έκταση. Αξιοσημείωτο γεγονός στη κλίμακα των νανομέτρων αποτελεί η διαφοροποίηση των οπτικών/ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του νανοδομημένου από το bulk υλικό. Δηλαδή, αλλάζοντας το σχήμα και το μέγεθος του υλικού επιφέρουμε κβαντικούς περιορισμούς, καθώς δραστηριοποιούμαστε στη κλίμακα ύπαρξης των ηλεκτρονίων και μπορούμε να επηρεάσουμε μακροσκοπικά φαινόμενα, χωρίς την αλλαγή στη χημική σύσταση των υλικών [13],[14].

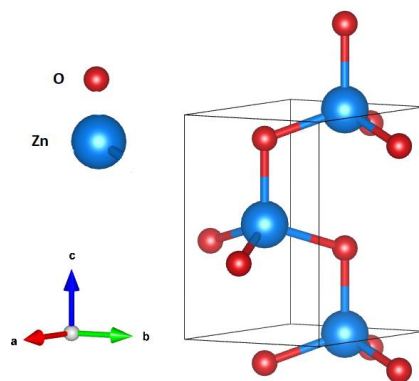
1.1 Σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών του ZnO

Το οξειδίο του Ψευδαργύρου (ZnO) αποτελεί σύνθετο ημιαγωγό της ομάδας II – VI ($_{30}\text{Zn}$, ομάδα II_B και $_{8}\text{O}$, ομάδα VI_A). Χαρακτηρίζεται από ένα ευρύ άμεσο ενεργειακό χάσμα στα $\sim 3.4 \text{ eV}$ σε θερμοκρασία δωματίου και σχετικά υψηλή ενέργεια δέσμευσης εξιτονίου (exciton binding energy) στα 60 meV, δηλαδή περίπου 2 φορές μεγαλύτερη από τη χαρακτηριστική θερμική ενέργεια στους 300K ($K_{\text{B}}T = 25 \text{ meV}$), που επιτρέπει την αποτελεσματική εξιτονική εκπομπή σε θερμοκρασία δωματίου [15],[16]. Κατά συνέπεια, αναμένονται μηχανισμοί δέσμευσης ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία δωματίου για συσκευές εκπομπής φωτός βασισμένες σε ZnO. Επιπλέον, λογίζεται ως ο σκληρότερος ημιαγωγός της κατηγορίας II – VI, εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξης του στους $\sim 2250 \text{ K}$. Επιπλέον, έχει υψηλή θερμική σταθερότητα και είναι αρκετά ανθεκτικό στη φθορά, λόγω της υψηλής συνεκτικής ενέργειας ανά δεσμό που κατέχει, στα $\sim 7.52 \text{ eV}$ [17],[18].

Από μοριακής σκοπιάς, το ZnO είναι οξειδίο και αποτελείται από τα χημικά στοιχεία του Ψευδάργυρου, Zn και του οξυγόνου, O που συνδέονται χημικά με ιοντικό δεσμό. Ο Zn είναι μέταλλο, ανήκει στη 12^η (II_B) ομάδα – από όπου λαμβάνει την ονομασία του ως ημιαγωγός – και 4^η περίοδο του ΠΠ, δηλαδή στα στοιχεία μετάπτωσης (τομέας d), έχει ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος $\approx 65.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, ατομική ακτίνα $\approx 142 \text{ pm}$, πυκνότητα $\approx 7.14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ και τα ηλεκτρόνια του κατανέμονται στις στιβάδες K2, L8, M18, N2 ή $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ (2 ηλεκτρόνια σθένους) [18]. Το O είναι δραστικό αμέταλλο, ανήκει στη 16^η (VI_A) ομάδα – από όπου λαμβάνει την ονομασία του ως ημιαγωγός – και 2^η περίοδο του ΠΠ, δηλαδή στα στοιχεία του τομέα p,

έχει ατομικό αριθμό 8, ατομικό βάρος $15.999 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, ατομική ακτίνα 48 pm, πυκνότητα $\approx 0.0014 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ και τα ηλεκτρόνια του κατανέμονται στις στιβάδες K2, L6 ή [He] $2s^2 2p^4$ (6 ηλεκτρόνια σθένους) [17].

Ο κρύσταλλος ZnO βρίσκεται συχνότερα στην εξαγωνική δομή του βουρτσίτη, παρουσιάζοντας μερική πολικότητα και παραμέτρους πλέγματος $a = b \approx 3.2 \text{ \AA}$, $c \approx 5.2 \text{ \AA}$ με όγκο μοναδιαίας κυψελίδας $V_{UC} \approx 47.6 \text{ \AA}^3$ [17], [19]. Περιγράφοντας το κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO θα μπορούσαμε να φανταστούμε ότι αποτελείται από πληθώρα εναλλασσόμενων επιπέδων αποτελούμενων από τετραεδρικά προσανατολισμένα O^{2-} και Zn^{2+} στοιβαγμένα εναλλάξ κατά του άξονα c όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.1 [20]. Η



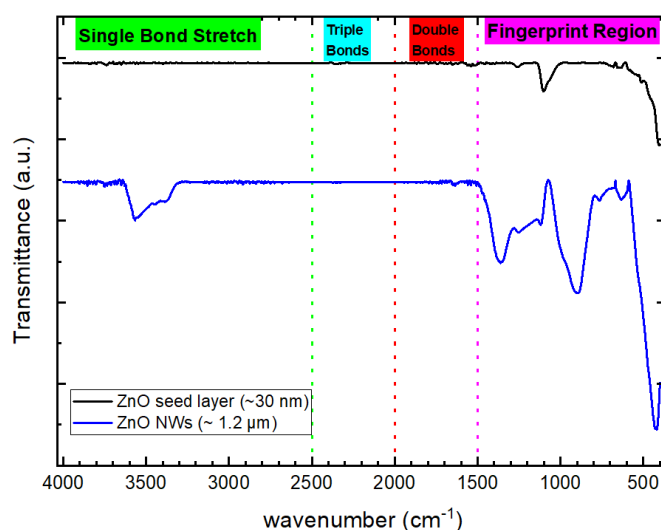
Εικόνα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος του ZnO στη δομή του βουρτσίτη από αρχείο .cif του προγράμματος VESTA.

χαρακτηριστική τετραεδρική γεωμετρία που παρατηρούμε στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO δημιουργείται από τον υβριδισμό 4 όμοιων sp^3 τροχιακών, με τις δεσμικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων να αποτελούν τη ΖΣ και τις αντί – δεσμικές καταστάσεις της ΖΑ του ημιαγωγού.

Το ZnO είναι οπτικά διάφανο, με διαπερατότητα $> 80 \%$ στην ορατή περιοχή του φάσματος. Σε οπτικά φάσματα (UV – Visible, PL) δίνει δύο κορυφές, με επικρατούσα κορυφή στο κοντινό υπεριώδες και μια ακόμη ευρεία κορυφή στο ορατό, που προκύπτει από ατέλειες στο κρυσταλλικό του πλέγμα, όπως η έλλειψη ατόμων οξυγόνου (ατέλειες κενής θέσης) ή η παρουσία ατόμων Zn^{2+} σε θέσεις παρεμβολής [21],[22]. Ωστόσο, το ZnO πάνω σε υποστρώματα όπως το Si ή SiO_2/Si για πάχη μεγαλύτερα των 10 nm, φέρει διαφορετικούς ιριδισμούς, οι οποίοι εξαρτώνται από το πάχος του οξειδίου του πυριτίου πάνω στο υπόστρωμα και το πάχος εναπόθεσης του ίδιου του υμενίου ZnO [23],[24]. Στην εικόνα 1.2 παρατηρούμε ένα διάγραμμα FTIR του υμενίου (seed layer) και των νανοραβδίων ZnO.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για τη μαύρη καμπύλη, ZnO seed layer παρατηρούμε τη κορυφή στα 408 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη τάση (stretching) του δεσμού Zn – O και επιβιώνει

την ύπαρξη του. Η κορυφή στα 1100 cm^{-1} φανερώνει την ασύμμετρη τάση του δεσμού Si – O – Si. Στη μπλε καμπύλη για ανεπτυγμένα ZnO NRs παρατηρούμε τις κορυφές κοντά στα 3400 cm^{-1} και 1650 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε stretching vibration του δεσμού O – H, καθώς έχουν προσροφηθεί στη δομή του ZnO κατά την ανάπτυξη του. Μεταξύ των κυματαριθμών $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$ εδράζονται οι δονήσεις των αμινομάδων και στα 1380 cm^{-1} αντιστοιχούν stretching των δεσμών C – N. Τέλος, κοντά στα 408 cm^{-1} φανερώνει το stretching του δεσμού Zn – O, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη ZnO [25]. Τα αποτελέσματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τις πρόδρομες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να παραχθούν τα ZnO NRs και το seed layer, όπως θα δούμε αναλυτικά στο [Κεφάλαιο 2](#).



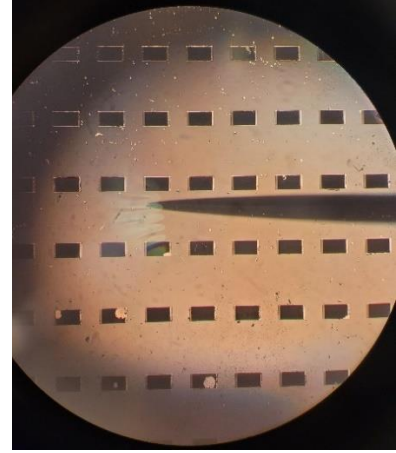
Εικόνα 1.2: Φάσμα FTIR του ZnO seed layer (μαύρη καμπύλη) και των νανοσυρμάτων (μπλε καμπύλη).

1.2 Μικρό – πυκνωτές στερεάς κατάστασης

Οι αυτόνομοι αισθητήρες, τα φορητά ηλεκτρονικά και τα δίκτυα αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας, καθώς αξιοποιούνται ευρύτατα στο τομέα του «δικτύου των πραγμάτων» (Internet of Things, IOT). Οι συσκευές αυτές προκειμένου να λειτουργούν εύρυθμα χρειάζονται **συστήματα αποθήκευσης ενέργειας**, ώστε να μπορούν σε πρώτο στάδιο να συλλέξουν την ενέργεια (energy harvesting) και σε δεύτερο χρόνο να τη χρησιμοποιούν όποτε αυτό απαιτείται [26]. Τέτοιου είδους συστήματα συλλογής και αποθήκευσης ενέργειας αποτελούν οι μικρό – πυκνωτές στερεάς κατάστασης (SSMCs) που παρασκευάζονται στη παρούσα διπλωματική εργασία και ακολουθούν τις δομές Metal – Insulator – Semiconductor (MIS) ή Metal

– Insulator – Metal (MIM) [27],[28]. Οι SSMCs που παρασκευάζονται είναι συμβατοί με εφαρμογές ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (on – chip, integrated circuits, ICs) [29],[30].

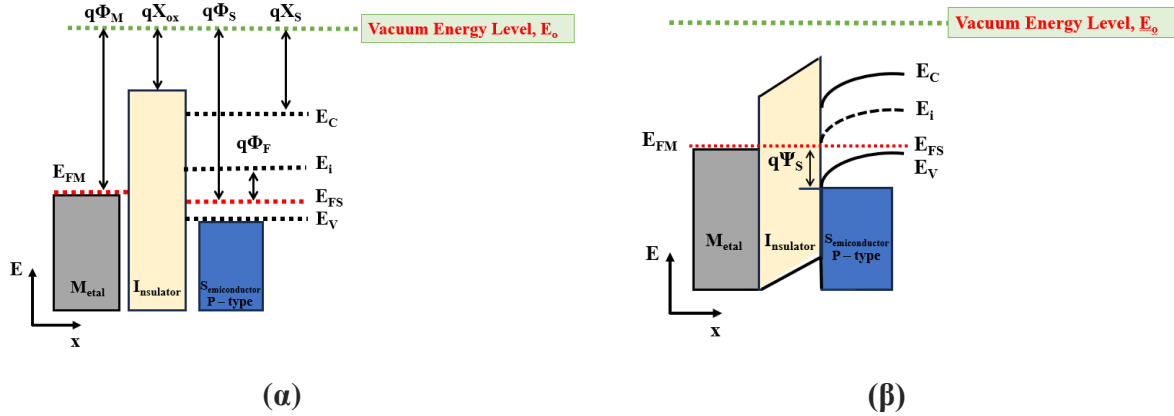
Οι SSMCs μπορούν να λειτουργούν σε υψηλές συχνότητες με χαμηλή σειριακή αντίσταση, προσφέρουν μεγάλη σταθερότητα λειτουργίας και προτιμώνται λόγω του χαμηλού κόστους, των μικρών διαστάσεων και της ανθεκτικότητας τους [31],[11]. Πληθώρα ερευνών προσανατολίζονται στη δυνατότητα αύξησης της επιφανειακής πυκνότητας χωρητικότητας (Capacitance density, C_D) των SSMCs, καθώς αποτελεί χαρακτηριστικό τους μειονέκτημα σε σχέση με τους αντίστοιχους μικρό – υπερπυκνωτές [32],[33]. Προς αυτή τη κατεύθυνση συνδράμει η χρήση του ZnO, καθώς η μορφολογία του μπορεί να ελεγχθεί, παράγοντας τρισδιάστατες δομές [34]. Η τρισδιάστατη δομή των νανοδομών ZnO επιφέρει αύξηση της ενεργούς επιφάνειας, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η C_D συγκριτικά με τους όμορους επίπεδους πυκνωτές. Επιπλέον, το ZnO μπορεί να αναπτυχθεί σε εναλλακτικά/εύκαμπτα υποστρώματα και παράλληλα είναι συμβατό με τη πρότυπη τεχνολογία Si και των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων [35].



Εικόνα 1.3: Αναπαράσταση πληθώρας SSMCs τύπου MIS από οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση x10.

1.2.1 Εισαγωγή στη διάταξη MIS

Θα εξετάσουμε τη διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών (energy band distribution) της δομής MIS για τη περίπτωση p – type Si, δηλαδή με πλειοψηφία φορέων τις οπές, πριν και μετά την έλευση θερμοδυναμικής ισορροπίας, αλλά και κατά την επιβολή εξωτερικού δυναμικού. Για να μπορούμε να συγκρίνουμε τις ενέργειες των υλικών μεταξύ τους, χρησιμοποιούμε ως ενέργεια αναφοράς, την ενεργειακή στάθμη του κενού, E_0 (vacuum energy level), που αφορά στην ενέργεια που απαιτείται για να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από τον εσωτερικό όγκο του υλικού προς το κενό. Για την ανάλυση της διάταξης MIS θα χρειαστεί να ορίσουμε ορισμένα φυσικά μεγέθη.



Εικόνα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση διαμόρφωσης ενεργειακών ζωνών σε δομή τύπου MIS (α) πριν την δημιουργία επαφής και (β) μετά το σχηματισμό της επαφής.

Σύμφωνα με την εικόνα 1.4 (α), το $q \cdot \Phi_M$ εκφράζει το έργο εξαγωγής του μετάλλου, δηλαδή την απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται να δώσουμε στο σύστημα για να αποσπάσουμε ένα ηλεκτρόνιο της ανώτερης κατειλημμένης στιβάδας του (στάθμη Fermi, E_{FM}). Ο όρος $q \cdot X_{ox}$ εκφράζει την ηλεκτροσυγγένεια του οξειδίου, το $q \cdot X_S$ την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού, οι οποίες αφορούν στην ενέργεια που απαιτείται να δοθεί στο σύστημα ώστε να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ΖΑ του ημιαγωγού και του οξειδίου, αντίστοιχα. Στους ημιαγωγούς, το έργο εξόδου, $q \cdot \Phi_S$ εξαρτάται από το ποσοστό νόθευσης τους, που καθορίζει τη στάθμη Fermi, E_{FS} . Τέλος, το $q \cdot \Phi_F$ είναι μια παράμετρος του ημιαγωγού που δίνει πληροφορίες για το ποσοστό νόθευσης του.

Από την εικόνα 1.4 εξάγονται οι εξισώσεις:

$$\text{Για το μέταλλο, } E_o - E_{FM} = q \cdot \Phi_M \quad (1.1)$$

$$\text{Για το οξείδιο, } E_o - E_C = q \cdot X_{ox} \quad (1.2)$$

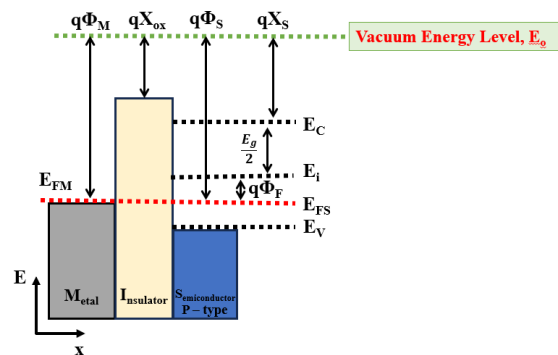
Για τον ημιαγωγό, $(E_i - E_{FS}) = q \cdot \Phi_S - q \cdot X_S - \frac{E_g}{2}$ (1.3) με $(E_i - E_{FS}) = q \cdot \Phi_F$ (1.4), όπου E_i η ενέργεια Fermi του ενδογενούς Si.

Κατά το σχηματισμό του πυκνωτή (εικ. 1.4 β), τα ηλεκτρόνια κινούνται από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό. Η μεταφορά e^- ολοκληρώνεται όταν οι ενέργειες Fermi μετάλλου και ημιαγωγού εξισορροπηθούν. Λόγω μεταφοράς e^- από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό δημιουργείται πτώση τάσης από τη πλευρά του μετάλλου (χαρακτηριστική κλίση στο οξείδιο). Τα

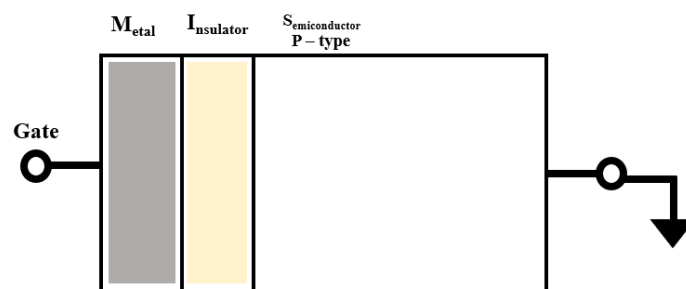
e^- στη πλευρά του ημιαγωγού επανασυνδέονται με τις οπές του, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα στρώμα εξάντλησης φορτίου (πλειονηφίας) στην επιφάνεια του ημιαγωγού (θετικά φορτισμένη πύλη και ιόντα αποδεκτών αρνητικά φορτισμένα) [36]. Αυτό προκαλεί την αύξηση του δυναμικού γύρω από τη διεπιφάνεια $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, με αποτέλεσμα οι ζώνες E_C, E_V, E_i κάμπτονται προς τα κάτω. Η τιμή της πόλωσης, που μηδενίζει το φράγμα δυναμικού, Φ_S στην επιφάνεια του ημιαγωγού, καλείται δυναμικό μηδενικής κάμψης των ζωνών (Flat – Band Potential, V_{FB}) και υπολογίζεται από $V_{FB} = \Phi_M - \Phi_S = \Phi_{MS}$ (1.5) (για οποιοδήποτε δυναμικό πόλωσης V). Για ημιαγωγό τύπου $-p$, η V_{FB} έχει αρνητική τιμή.

Στην **ιδανική** περίπτωση του πυκνωτή MIS, ικανοποιούνται οι παρακάτω συνθήκες:

1. Η ενέργεια Fermi του ημιαγωγού είναι ίση με εκείνη του μετάλλου, $\Phi_M = \Phi_S$
2. Το οξείδιο δεν έχει παγιδευμένα φορτία
3. Το οξείδιο έχει άπειρη αντίσταση
4. Η διεπιφάνεια οξειδίου – ημιαγωγού δεν έχει επιφανειακές καταστάσεις

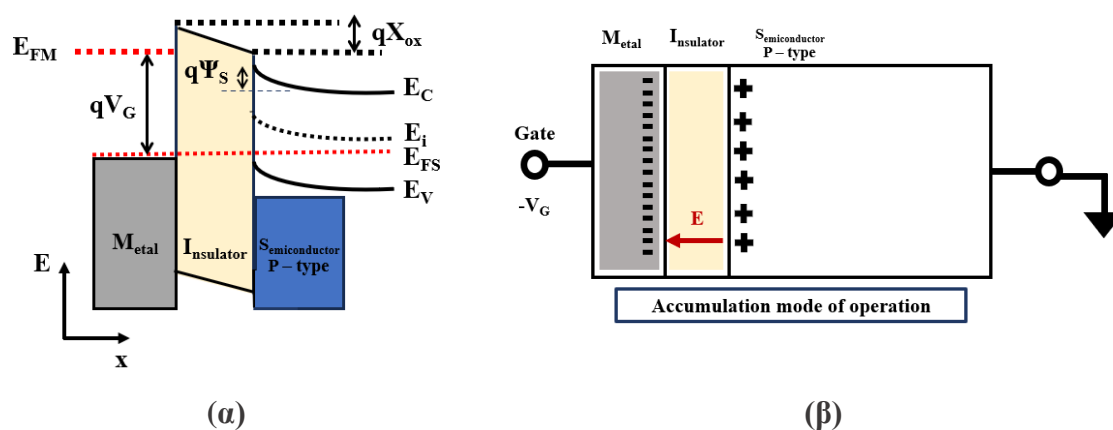


Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση διαμόρφωσης ενεργειακών ζωνών μετά την έλευση θερμοδυναμικής ισορροπίας στην ιδανική επαφή MIS.



Εικόνα 1.6: Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή MIS υπό την επιβολή εξωτερικής πόλωσης V_G .

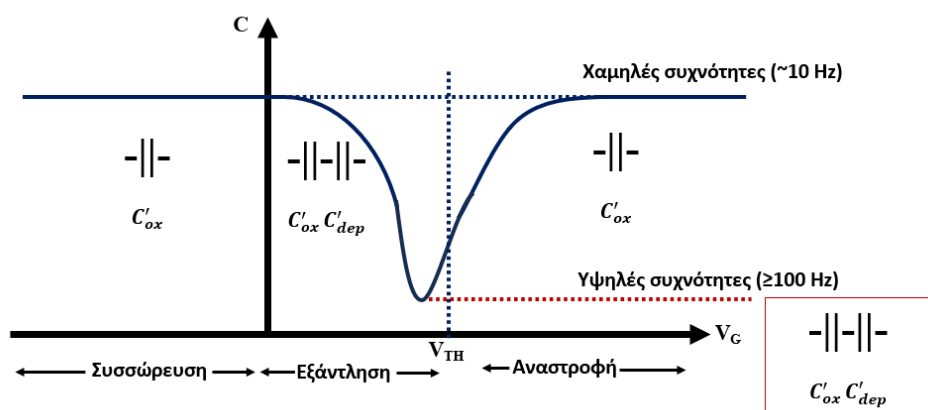
Η επιβολή εξωτερικού δυναμικού (V_G) στο μέταλλο, προκαλεί μεταβολή των κατανομών φορτίου στις διεπιφάνειες μετάλλου – οξειδίου και οξειδίου – ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περιοχών συσσώρευσης, εξάντλησης και αναστροφής φορτίου. Ο πυκνωτής MIS λειτουργεί στη περιοχή της συσσώρευσης. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα ημιαγωγού τύπου – p, συσσώρευση φορτίου, δηλαδή συγκέντρωση h^+ στην επιφάνεια του ημιαγωγού, μπορεί να προκληθεί με την επιβολή αρνητικού δυναμικού ($-V_G$) στο μέταλλο (Gate). Έτσι, τα ηλεκτρόνια, από το εξωτερικό αίτιο, έλκουν τις οπές στην πλευρά του ημιαγωγού και δημιουργείται πληθυσμιακά ίσος αριθμός αρνητικών φορτίων στο μέταλλο και θετικών φορτίων στη πλευρά του ημιαγωγού. Τα θετικά και αρνητικά φορτία συγκεντρώνονται πολύ κοντά στο οξείδιο, χωρίς να εισχωρούν σε αυτό.



Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση (α) διαμόρφωσης ενεργειακών ζωνών σε δομή τύπου MIS υπό την επιβολή εξωτερικής πόλωσης V_G και (β) μακροσκοπική απεικόνιση κατά τη λειτουργία του πυκνωτή (περιοχή συσσώρευσης) .

Εφαρμόζοντας αρνητικό δυναμικό στο μέταλλο η E_{FM} αυξάνεται, με αποτέλεσμα να προκαλείται πτώση του δυναμικού γύρω από το οξείδιο και επειδή η E_{FS} παραμένει σταθερή, τότε οι E_C , E_V , E_i κάμπτονται προς τα θετικά. Η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας, στη περιοχή της συσσώρευσης, υπολογίζεται από την εξίσωση $C'_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} = \frac{Q_{M'}}{V_{ox}}$ (1.6), δηλαδή στη χωρητικότητα συνεισφέρει καθαρά το οξείδιο. Το ασκούμενο δυναμικό δίνεται από, $V_G = V_{ox} + \Psi_s$. Περιοχή εξάντλησης δημιουργείται όταν εφαρμόζεται στη πύλη θετικό δυναμικό ($+V_G$). Τα θετικά φορτία στη περιοχή του μετάλλου απωθούν τις h^+ στη πλευρά του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα η χωρητικότητα να μειώνεται, καθώς προκύπτει από το άθροισμα δύο χωρητικότητων σε σειρά, της C'_{ox} και της C'_{dep} .

Η συνολική χωρητικότητα στη περιοχή της εξάντλησης δίνεται από $\frac{1}{C'} = \frac{1}{C'_{dep}} + \frac{1}{C'_{ox}}$ (1.7) με $C'_{dep} = \frac{\epsilon_{si}}{x_d}$. Η αναστροφή πραγματοποιείται για πολύ θετικά δυναμικά ($\gg +V_G$) όπου στη χωρητικότητα συνεισφέρει μόνο το οξείδιο, άρα θα υπολογίζεται από την εξίσωση 1.6. Στο διάγραμμα 1.8 δίνονται οι χαρακτηριστικές $C - V$ της παραπάνω ανάλυσης για το πυκνωτή MIS με ημιαγωγό p – τύπου. Διακρίνονται οι τρεις περιοχές, συσσώρευσης, εξάντλησης και αναστροφής, σε συνδυασμό με τη χωρητικότητα ανά περιοχή, για χαμηλές και υψηλές συχνότητες, $f \sim 10$ Hz και $f \geq 100$ Hz, αντίστοιχα. Όπου, $V_{TH} = V_{FB} + \frac{\sqrt{(2q\epsilon_{si}N_A\Phi_F)}}{C'_{ox}} + 2\Phi_F$ (1.8) το κατώφλι δυναμικού στη ρεαλιστική επαφή, έπειτα από το οποίο πραγματοποιείται η αναστροφή φορτίων.



Εικόνα 1.8: Χαρακτηριστικές $C - V$ στη περίπτωση πυκνωτή MIS πάνω σε p – τύπου υπόστρωμα.

Ωστόσο, η πραγματικότητα παρεκκλίνει από την ιδανική συμπεριφορά. Αφενός τα έργα εξόδου μετάλλου και ημιαγωγού διαφέρουν μεταξύ τους $\Phi_M \neq \Phi_S$ και αφετέρου η ενέργεια Fermi του μετάλλου μπορεί να παραμένει σταθερή, αλλά εκείνη του ημιαγωγού εξαρτάται από την εκάστοτε νόθευση. Ακόμη, κατά τη κατασκευή του υλικού είναι πιθανό να εγκλωβιστούν φορτία μέσα στο οξείδιο και τέλος η ύπαρξη επιφανειακών καταστάσεων είναι σχεδόν αδύνατο να αποφευχθεί [37]. Όσον αφορά τα φορτία υπάρχουν κυρίως τριών ειδών φορτία που διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην απόκλιση της δομής από την ιδανική συμπεριφορά. Αρχικά, το σταθερό φορτίο (fixed charge) βρίσκεται κοντά στη διεπαφή ημιαγωγού και διηλεκτρικού και το πρόσημο του είναι κυρίως θετικό.

Τα παγιδευμένα φορτία (trapped charges) από την άλλη, είναι συνυφασμένα με το στρώμα του διηλεκτρικού πάνω στις διεπιφάνειες και δρουν ως παγίδες ηλεκτρονίων ή οπών. Το πλεονέκτημα των trapped charges έγκειται στο ότι μπορούν να εξαλειφθούν με ανόπτηση σε χαμηλή θερμοκρασία. Κατά τη διαδικασία ανάπτυξης του διηλεκτρικού υπάρχει πιθανότητα να δημιουργηθεί το ευκίνητο φορτίο (mobile ions) [30]. Κάθε κατηγορία φορτίου έχει ξεχωριστή επίδραση στις χαρακτηριστικές $C - V$, διότι καθένα από τα φορτία επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο το επιφανειακό δυναμικό του συστήματος. Το ευκίνητο φορτίο δημιουργείται μέσα στο κύριο όγκο του διηλεκτρικού κατά την ανάπτυξη του, καθώς εισβάλλουν (προσροφώνται) σε αυτό ιόντα H^+ , Na^+ ή K^+ , τα οποία αναπόφευκτα βρίσκονται στο περιβάλλοντα χώρο [36]. Τα φορτία αυτά μπορούν να επηρεαστούν από την εξωτερική πόλωση και τη θερμοκρασία, ενώ τα ίδια επιδρούν στις χαρακτηριστικές $C - V$ του υλικού προκαλώντας μετατόπιση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το σταθερό φορτίο από την άλλη μπορεί να προκαλέσει τη μετατόπιση της χαρακτηριστικής καμπύλης $C - V$ ως προς τον άξονα των τάσεων V . Οι διεπιφανειακές παγίδες φορτίων επιφέρουν τις μεγαλύτερες αλλαγές στις χαρακτηριστικές $C - V$. Ο λόγος δημιουργίας των επιφανειακών καταστάσεων πιθανολογείται στους ασυμπλήρωτους δεσμούς Si που εδράζονται στην επιφάνεια του κατά το σχηματισμό του στρώματος του διηλεκτρικού και καλύπτονται από άτομα υδρογόνου [30], [37]. Έτσι, οι ασυμπλήρωτοι δεσμοί μετατρέπονται σε παγίδες φορτίων. Οι παγίδες αυτές μπορούν να καταλαμβάνονται και να αδειάζουν από φορτία με διαφορετικές πιθανότητες κατάληψης σε διαφορετικές συχνότητες, επηρεάζοντας έτσι την χωρητικότητα τόσο ως προς την ασκούμενη τάση αλλά και ως προς την συχνότητα λειτουργίας.

1.3 Οπτοηλεκτρονικές διατάξεις

Οι οπτοηλεκτρονικές συσκευές αποτελούν ημιαγώγιμες διατάξεις στερεάς κατάστασης και έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν το φως σε ηλεκτρική ενέργεια και το αντίστροφο. Ορισμένα παραδείγματα οπτοηλεκτρονικών διατάξεων αποτελούν τα Light – Emitting – Diodes, τα φωτοβολταϊκά και οι φωτοδιόδοι [38]. Οι συσκευές που εκπέμπουν λευκό φως αποτελούν σημαντικό εργαλείο, λόγω των πολλαπλών εφαρμογών τους σε οθόνες και αισθητήρες [39]. Η κατασκευή διατάξεων που εκπέμπουν φως μπορεί να περιλαμβάνει από ένα υλικό που εκπέμπει στο επιθυμητό μήκος κύματος έως και σύνθετα υλικά που επιτρέπουν πολλαπλές εκπομπές, με αποτέλεσμα να παρατηρείται αθροιστικά ένα χρώμα. Σημαντικά κρίνονται τα υλικά στερεάς

κατάστασης που έχουν τη δυνατότητα να κατασκευαστούν πάνω σε Si με τις συνήθεις διεργασίες ολοκλήρωσης, καθώς είναι συμπαγή και υψηλής απόδοσης.

Στη παρούσα εργασία σκοπό αποτελεί η κατασκευή διάταξης φωτοφωταύγειας στερεάς κατάστασης, τύπου εικονοστοιχείων (pixel) που εκπέμπει φως στο ορατό και συγκεκριμένα καλύπτει όλο το φάσμα του, εκπέμποντας λευκό φως. Η συσκευή αναπτύσσεται πάνω σε πορώδες Si (PSi), αξιοποιώντας τις ιδιότητες του νανοδομημένου ZnO που αναπτύσσεται πάνω στο πορώδες Si, αλλά σε συγκεκριμένες γεωμετρικές περιοχές, που έχουν σχηματιστεί με τη χρήση της φωτολιθογραφίας [40],[41]. Το PSi και το ZnO έχουν μελετηθεί ενδελεχώς και αποτελούν υλικά συμβατά με τη τεχνολογία Si. Το ZnO δίνει φωταύγεια στο πράσινο/μπλε και το PSi δίνει σε κόκκινο/κίτρινο εύρος μηκών κύματος [43]. Ο συνδυασμός των δύο αυτών υλικών μπορεί να δώσει ένα σύνθετο υλικό με ρυθμιζόμενη φωτοφωταύγεια. Το σύνολο του ορατού φάσματος αποτελείται από μήκη κύματος μεταξύ των 380 nm έως τα 750 nm. Το σύνθετο υλικό PSi/ZnO εκπέμπει σε μήκη κύματος από 380 nm έως 680 nm ή από 550 nm έως 850 nm.

Για να λάβουμε λευκό φως πρέπει να ακτινοβολήσουμε σε περιοχή που να περιλαμβάνει και τα δύο υλικά, δηλαδή πορώδες Si και ZnO. Οπότε, πρέπει η δομή της συσκευής να είναι τέτοια, ώστε όταν προσπίπτει η ακτινοβολία από το διεγείρων laser να φωτίζει ταυτόχρονα και τις δύο περιοχές, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται η συνολική εκπομπή που θα είναι ο συνδυασμός καθενός στοιχείου. Παρόλα αυτά, η εκπομπή του σύνθετου υλικού PSi/ZnO δεν καλύπτει πλήρως το ορατό φάσμα, καθώς δεν περιλαμβάνεται η εκπομπή στο μπλε. Σε αυτό το σημείο ενσταλάζονται σταγόνες (quantum carbon dots, CQDs), όπου φαίνεται να καλύπτουν όλο το φάσμα του ορατού με τη συσκευή να εκπέμπει λευκό φως [42],[44]. Τα πλεονεκτήματα της παραπάνω έρευνας και μελέτης είναι πολλαπλά, καθώς τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι βιοσυμβατά, μη τοξικά, ευεύρετα και οι μέθοδοι παρασκευής τους ανταποκρίνονται στη δυναμική βιομηχανικών εφαρμογών [45]. Ακόμη, δεν υπάρχει περιορισμός στη δομή της συσκευής και μπορεί να λάβει οποιαδήποτε μορφή επιφέρει την επιθυμητή εκπομπή λευκού φωτός, δηλαδή υπάρχει ευελιξία στη κατασκευή.

2 Κεφάλαιο: Θεωρητικό υπόβαθρο στην ανάπτυξη νανοδομών ZnO

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά στην εναπόθεση υμενίων (στρώμα πυρήνωσης) και την ανάπτυξη των νανοδομών ZnO. Η σύνθεση νανοδομών ZnO μπορεί να πραγματοποιηθεί, είτε από διάλυμα, είτε από αέρια φάση. Μερικές από τις τεχνικές αέριας φάσης αποτελούν, η φυσική εναπόθεση ατμών (PVD), η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η χημική εναπόθεση οργανομεταλλικών ενώσεων (MOCVD) και η θερμική αποσύνθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (Microwave assisted thermal decomposition) [46],[47]. Στις τεχνικές που χρησιμοποιούν διαλύματα συγκαταλέγονται, η ηλεκτροφόρηση, η πυρόλυση από σπρέι (Spray pyrolysis) και η χρήση κολλοειδούς διαλύματος (sol – gel) για την ανάπτυξη των νανοδομών [48],[49].

Στη παρούσα εργασία η ανάπτυξη των νανοδομών ZnO εκτυλίσσεται σε ειδικό χημικό λουτρό (Chemical Bath Deposition, CBD) με την υδροθερμική τεχνική. Σκοπός των παραπάνω τεχνικών είναι τα δείγματα που θα παρασκευασθούν, να εξυπηρετήσουν τις εφαρμογές μικροηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, ξεχωριστά [50]. Οι διαδικασίες εκτελούνται πάνω σε υποστρώματα Si n ή p – type, με και χωρίς θερμικό οξειδίο (SiO_2). Κάθε δείγμα που επιλέγεται, πριν χρησιμοποιηθεί, πρέπει να προετοιμαστεί κατάλληλα και να καθαριστεί. Ο καθαρισμός των δειγμάτων μπορεί να γίνει με ήπια διαλύματα προπανόλης (ακετόνη), 2 – προπανόλης (ισοπροπανόλη) και έκπλυση με απιονισμένο νερό (AN ή DI), καθώς και από πλάσμα οξυγόνου ή διάλυμα piranha (μείγμα θειικού οξέος, H_2SO_4 και υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2). Οι δύο τελευταίες επιλογές χρησιμοποιούνται για να καθαρίσουν πιο αποτελεσματικά τα υποστρώματα.

2.1 Τεχνικές εναπόθεσης στρώματος πυρήνωσης ZnO

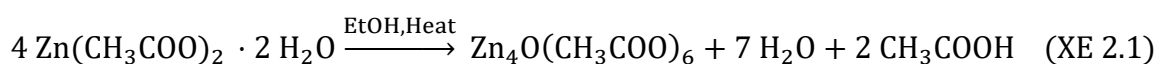
Η ελεγχόμενη και οριοθετημένη ανάπτυξη των νανοσυρμάτων/νανοραβδίων ZnO σε οποιοδήποτε υπόστρωμα, προαπαιτεί τη παρουσία στρώματος πυρήνωσης. Στη παρούσα εργασία, το στρώμα πυρήνωσης κατασκευάστηκε με δύο διαφορετικές τεχνικές, τη τεχνική της φυγοκέντρισης και του RF Magnetron Sputtering. Κατά τη τεχνική της φυγοκέντρισης, πρώτα δημιουργείται ένα κολλοειδές διάλυμα που περιλαμβάνει διεσπαρμένα νανοσωματίδια ZnO (E – gel), και έπειτα ενσταλάσσεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και δημιουργεί πάνω σε αυτή ένα λεπτό υμένιο μέσω της φυγοκέντρισης. Στη περίπτωση του RF Magnetron Sputtering

δημιουργείται ένα υμένιο στην επιφάνεια του υποστρώματος, αξιοποιώντας τη φυσική εναπόθεση στερεού υλικού σε υπόστρωμα.

2.1.1 Φυγοκέντριση κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO (E – gel)

Για τη σύνθεση κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO παρασκευάζεται διάλυμα συγκέντρωσης $C = 40 \text{ mM}$ με μέσο διασποράς την αιθανόλη (ΕΤΗΑ, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (της εταιρίας VWR) και διεσπαρμένη ουσία τον ένυδρο οξικό ψευδάργυρο (ΖΑΔ, $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}\text{O}_6$ ή $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_w = 219.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) (της εταιρίας Merck). Όπως όλα τα κολλοειδή διαλύματα και το συγκεκριμένο αποτελείται από νανοσωματίδια ZnO με κατανομή μεγεθών που εξαρτάται από το μέσο διασποράς. Τα νανοσωματίδια βρίσκονται διεσπαρμένα στο διάλυμα και δεν καταβυθίζονται. Η διασπορά στερεάς ύλης σε υγρό διάλυμα καλείται γέλη και γι' αυτό εφεξής θα το αποκαλούμε E – gel [51]. Οι Baruah et al εκτέλεσαν πειράματα ανάπτυξης νανοδομών ZnO χρησιμοποιώντας διαφορετικά κολλοειδή διαλύματα παρασκευής του στρώματος πυρήνωσης και έδειξαν πως επηρεάζει η ποιότητα του seed layer τη τελική μορφολογία και το προσανατολισμό των νανοδομών ZnO [52], [53].

Όλες οι διαδικασίες εκτελούνται κάτω από απαγωγό και κάθε εργαλείο ή χημικό δοχείο πριν χρησιμοποιηθεί καθαρίζεται σχολαστικά με προπανόλη (ακετόνη, CH_3COCH_3) – προπανόλη (2-προπανόλη (CH_3)₂CHOH) – AN και στεγνώνεται είτε στη θερμαινόμενη πλάκα, είτε με αέριο άζωτο. Το διάλυμα νανοσωματιδίων ZnO (E – gel) έχει περιεκτικότητα 0.9% w/v για συνολικά 40 mL αιθανόλης. Το E – gel αφήνεται για 1 h στη θερμαινόμενη πλάκα στους 130°C, υπό ανάδευση ~ 400 r/m. Με το πέρας της 1 h το διάλυμα αφήνεται για 24 h να ισορροπήσει και έπειτα είναι έτοιμο για χρήση. Η επιτυχία της διαδικασίας επιβεβαιώνεται, εφόσον το διάλυμα που προκύπτει οπτικά φαίνεται διαυγές και δεν παρουσιάζει κατακρημνίσεις σωματιδίων (συσσωματώματα). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την προσθήκη οξικού ψευδαργύρου στο διάλυμα αιθανόλης υπό θέρμανση, είναι η εξής:



Τα προϊόντα της αντίδρασης, H_2O , HAc εξατμίζονται κατά τη διαδικασία της φυγοκέντρισης, όπου το δείγμα μεταφέρεται στη θερμαινόμενη πλάκα, που βρίσκεται στους 500°C.



Εικόνα 2.1: Πειραματική διάταξη και οργανολογία φυγοκέντρισης (spin coating) με την αντλία, το φυγοκεντριστή KLM spin coater, τη θερμαινόμενη πλάκα, τα υποστρώματα και το διάλυμα E – gel.

Το υμένιο ZnO στην επιφάνεια του υποστρώματος (Si/SiO₂ (100 nm)) δημιουργείται κατά τη φυγοκέντριση με τον KLM spin coater. Ο φυγοκεντριστής συνδέεται με αντλία, που δημιουργεί υποπίεση στη βάση της και εξυπηρετεί τη συγκράτηση του δείγματος στην ειδική βάση καθώς αυτή περιστρέφεται (εικ. 2.1). Αφού ρυθμιστούν ορισμένες παράμετροι, όπως ο ρυθμός περιστροφών το δευτερόλεπτο, ο χρόνος περιστροφής της βάσης του φυγοκεντριστή και ο χρόνος που επιτυγχάνεται ο ρυθμός περιστροφών, στερεώνεται το δείγμα στην ειδική βάση που έχει οπή στο κέντρο της (chuck) για τη δημιουργία της υποπίεσης. Ενσταλάσσονται πάνω στο δείγμα σταγόνες από το διάλυμα E – gel, με τη χρήση σύριγγας και ειδικού μικρό – φίλτρου, το οποίο έχει διάμετρο πόρων 0.45 μm και τότε εκτελείται η φυγοκέντριση.

Το δείγμα μεταφέρεται στη θερμαινόμενη πλάκα για 10 min, η οποία αγγίζει τους 500°C, με σκοπό την εξάτμιση των προϊόντων της χημικής αντίδρασης 2.1 και του διαλύτη. Τέλος, το δείγμα μεταφέρεται σε μεταλλική πλάκα που χρησιμεύει ως απαγωγέας θερμότητας. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί το πρώτο στρώμα υμενίου πυρήνωσης ZnO πάνω στο υπόστρωμα, οπότε αναλόγως το επιθυμητό τελικό πάχος στρώματος πυρήνωσης, ακολουθούνται διαδοχικές φυγοκεντρίσεις και θερμάνσεις στη πλάκα του ίδιου δείγματος. Για τις ανάγκες αυτής της εργασίας, το πλήθος των φυγοκεντρίσεων και των θερμάνσεων για κάθε δείγμα ήταν 10, οπότε ορίζουμε ότι δημιουργήθηκαν 10 layers υλικού πάνω στο υπόστρωμα.

Κατά τη διαδικασία σχηματισμού των σημείων πυρήνωσης, η ανόπτηση του υποστρώματος επηρεάζει άμεσα τη κρυσταλλικότητα των τελικών σχηματιζόμενων κόκκων του ZnO. Η κρυσταλλικότητα του υποστρώματος διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο, καθώς από τους κόκκους

ξεκινάει η ανάπτυξη των νανοραβδίων/νανοσυρμάτων και προκύπτει η τελική γεωμετρική εξαγωνική δομή του ZnO. Τα νανοραβδία/νανοσύρματα κατά την ανάπτυξη τους σχηματίζουν πυρήνες κατά προτίμηση μεταξύ δύο παρακείμενων κόκκων, με το πλάτος τους να μην υπερβαίνει τα 100 nm, το οποίο καθορίζεται από το μέγεθος κόκκου του στρώματος πυρήνωσης. Πλέον κατανοούμε γιατί το στρώμα πυρήνωσης αποτελεί πολύ σημαντικό βήμα της συνολικής διαδικασίας, εφόσον με το κατάλληλο πάχος και είδος του, μπορούν να παρασκευαστούν νανοραβδία/νανοσύρματα επιθυμητού προσανατολισμού και καλύτερης ποιότητας, χαρακτηριστικά που θα επηρεάσουν στη συνέχεια τις ιδιότητες της τελικής διάταξης/συσκευής (device) [54].

2.1.2 RF magnetron sputtering

Η τεχνική που χρησιμοποιείται για εναπόθεση υμενίων σε πληθώρα υποστρωμάτων με τη χρήση αγώγιμων ή μη υλικών καλείται sputtering. Το sputtering συγκαταλέγεται στις τεχνικές φυσικής εναπόθεσης υλικών και αξιοποιεί τη τεχνολογία του πλάσματος. Ο όρος sputtering χρησιμοποιείται για να περιγράψει το επίστρωμα που έχει δημιουργηθεί σε μια επιφάνεια από ένα συγκεκριμένο μεταλλικό, κεραμικό ή πολυμερικό υλικό, το οποίο αποδομείται λόγω του πλάσματος και εναποτίθεται στο υπόστρωμα κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Το αποδομούμενο υλικό καλείται στόχος (εικόνα 2.2). Μεταξύ στόχου και υποστρώματος εφαρμόζεται μεγάλη διαφορά δυναμικού [55].



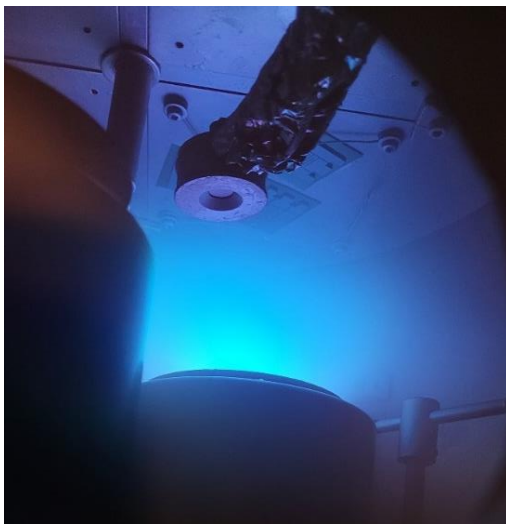
Εικόνα 2.2: Εσωτερική απεικόνιση του συστήματος sputtering με τους στόχους.

Η διαδικασία εκτελείται σε ειδικά διαμορφωμένο θάλαμο (εικόνα 2.3), από τον οποίο αρχικά αντλείται ο αέρας σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις, στη προκειμένη περίπτωση φτάνει στους $P = 6 \cdot 10^{-6}$ mbar (περίπου εννέα τάξεις μεγέθους μικρότερη πίεση από την ατμοσφαιρική). Το κενό εξυπηρετεί την απομάκρυνση οξειδωτικών παραγόντων και γενικότερα πιθανών ανεπιθύμητων προσμίξεων στο μείγμα του φυσικού αέρα. Η άντληση του θαλάμου πραγματοποιείται αρχικά για μικρές πιέσεις (μέχρι $2 \cdot 10^{-1}$ mbar) από μηχανική αντλία λαδιού και έπειτα από τούρμπο αντλία. Αφού αντληθεί επαρκώς ο θάλαμος μέχρι την επιθυμητή πίεση, πραγματοποιείται η εισαγωγή αερίου αργού (Ar) στο θάλαμο.



Εικόνα 2.3: Θάλαμος που εκτελείται το sputtering στο εργαστήριο του INN.

Η εφαρμογή τάσης μεταξύ στόχου και υποστρώματος έχει ως αποτέλεσμα το μερικό ιονισμό των ατόμων του αερίου (θετικά φορτισμένα άτομα, κατιόντα αργού, Ar^+). Λίγο πριν αρχίσει η εκκένωση της αίγλης η ταχύτητα των ιόντων είναι πολύ μικρότερη από εκείνη των



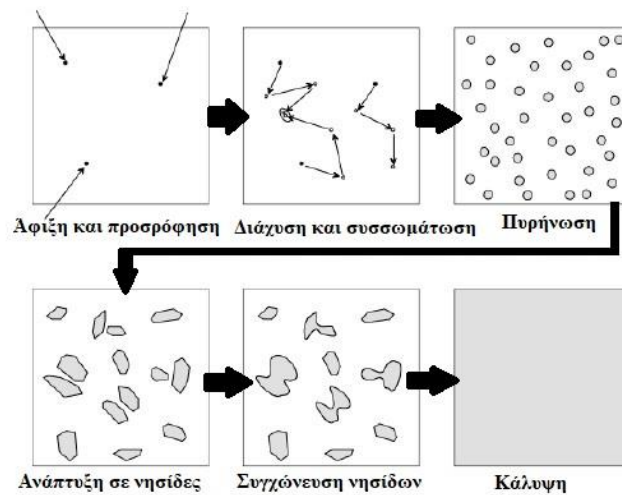
Εικόνα 2.4: Εκκένωση αίγλης (πλάσμα) κατά τη διαδικασία του sputtering.

ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση αργά κινούμενου θετικού φορτίου στη περιοχή του στόχου και τη δημιουργία μεγαλύτερου πεδίου που οδηγεί στην αύξηση της συχνότητας ιονισμών. Η αύξηση της συχνότητας ιονισμών ευνοεί την ανάπτυξη μερικώς ιονισμένου αερίου (πλάσμα) και οδηγεί στη συσσώρευση φορτίου στο στόχο και ενίσχυση του πεδίου στη περιοχή. Το πλάσμα αποτελείται από σχεδόν ίσες συγκεντρώσεις θετικών ιόντων και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων, ηλεκτρονίων και αρνητικών ιόντων. Το ποσοστό μερικώς ιονισμένων σωματιδίων στη τεχνική του sputtering είναι της τάξης του 10^{-6} [6]. Στην εικόνα 2.4 παρατηρούμε οπτικά το πλάσμα, που έχει το χαρακτηριστικό ότι φωτοβολεί στο ορατό και το υπεριώδες, εξού και το

όνομα εκκένωση αίγλης. Αυτό είναι αποτέλεσμα των ανελαστικών σκεδάσεων των ηλεκτρονίων με τα άτομα/μόρια του αερίου.

Καθώς τα ιόντα Ar^+ επιταχύνονται από το πλάσμα προς τον στόχο αποκτούν αρκετή κινητική ενέργεια της τάξεως των $KE_{Ar^+} \approx 300 - 1000 \text{ eV}$ (ελάχιστη απαιτούμενη, $KE_{Ar^+} \approx 15 - 30 \text{ eV}$). Επειδή έχουν μάζες συγκρίσιμες με τη μάζα των ατόμων του στόχου, όταν συγκρουσθούν με αυτόν, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ορμής, μεταφέρεται ένα μέρος της κινητικής τους ενέργειας στα άτομα του στόχου, με αποτέλεσμα να αποδομείται. Τα εξοστρακισμένα άτομα του στόχου κατευθύνονται προς το υπόστρωμα με ενέργειες της τάξης των $KE_{\Sigma} \approx 10 - 30 \text{ eV}$ και εφόσον προσκολληθούν σε αυτό μπορούν να αναπτύξουν τελικά ένα συνεχές υμένιο [6]. Η διαφορά ενέργειας που προκύπτει από τις προηγούμενες τιμές, μετατρέπεται σε θερμότητα, λόγω κρούσεων των ιόντων του αερίου με τα άτομα που είναι προσαρτημένα στο στόχο, προκαλώντας ταλαντώσεις των ατόμων αυτών, οι οποίες αποσβένουν θερμαίνοντας το στόχο. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η ψύξη του στόχου από εξωτερικό παράγοντα κατά τη διάρκεια της αποδόμησης, ώστε να αποτρέπεται η εξαναγκασμένη εξάχνωση από συσσωματώματα ατόμων (clusters), τα οποία έχουν το μειονέκτημα ότι δεν δημιουργούν λεία και ομοιόμορφα υμένια [55], [56].

Τα ηλεκτρόνια που διέφυγαν από τα ιονισμένα άτομα Ar^+ , υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, επιταχύνονται προς το υπόστρωμα και μεταξύ διαδοχικών κρούσεων, αποκτούν κατάλληλη ενέργεια, με αποτέλεσμα να ιονίζουν εκ νέου τα άτομα του αερίου, γεγονός που συμβάλει στη διατήρηση της διαδικασίας. Η επανάληψη της διαδικασίας αποδομεί το στόχο και εναποθέτει το υλικό στο υπόστρωμα. Τα άτομα του στόχου προσροφώνται φυσικά στην επιφάνεια του υποστρώματος, μέσω ελκτικών δυνάμεων Van der Waals με τα άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος ή ακόμα αναπτύσσοντας χημικούς δεσμούς. Όταν συγκεντρωθεί κρίσιμη συγκέντρωση ατόμων του στόχου στην επιφάνεια του υποστρώματος, τα άτομα του στόχου συνδέονται μεταξύ τους, γιατί είναι άτομα του ίδιου υλικού και δημιουργούν συσσωματώματα ατόμων. Στη συνέχεια, οι πυρήνες των συσσωματωμάτων δημιουργούν νησίδες με ακανόνιστα σχήματα, τα οποία εξαρτώνται από το κρυσταλλογραφικό τρόπο με τον οποίο αναπτύσσεται το κάθε μέταλλο. Το επόμενο στάδιο είναι η ένωση των νησίδων και η αναδιαμόρφωση του σχήματος τους, προς ελαχιστοποίηση της ενέργειας στην επιφάνεια [7]. Τέλος, το υπόστρωμα καλύπτεται από τα πρώτα στρώματα του μετάλλου με το οποίο γίνεται η εναπόθεση. Η περιγραφή ανάπτυξης του υμενίου αναπαρίσταται σχηματικά στην εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση σταδίων ανάπτυξης υμενίου κατά τη διαδικασία του sputtering [88].

Η μέτρηση του πάχους του προς εναπόθεση υμενίου πραγματοποιείται από έναν κρύσταλλο από quartz (εικ. 2.5), ο οποίος συνδέεται ηλεκτρικά με τη συσκευή που ερμηνεύει τελικά το πάχος του υλικού (controller). Καθώς εναποτίθεται υλικό στο υπόστρωμα, ο κρύσταλλος που βρίσκεται σε συγκεκριμένη γεωμετρική διάταξη μέσα στο θάλαμο του sputtering, πάλλεται με συχνότητα 6 MHz και καθώς εναποτίθεται υλικό σε αυτόν, η συχνότητα ταλάντωσης του κρυστάλλου μεταβάλλεται, με αποτέλεσμα η νέα συχνότητα που μετράει ο controller να τη μεταφράζει σε πάχος.



Εικόνα 2.6: Απεικόνιση κρυστάλλου quartz μέσα στο σύστημα του sputtering κατά τη διεργασία εναπόθεσης στο εργαστήριο του INN.

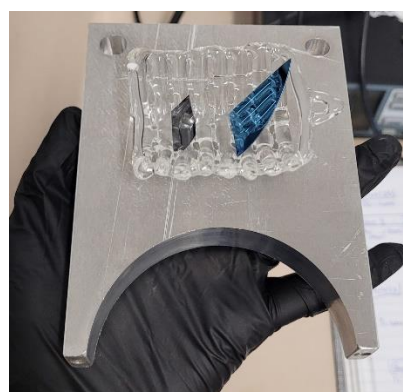
Στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ραδιοφωνικής συχνότητας, RF (radio frequency) sputtering, κατά την οποία εκτελείται διαρκής αποφόρτιση της επιφάνειας του στόχου. Τα κεραμικά υλικά καθώς και τα νιτρίδια και τα οξειδία, έχουν πολύ υψηλή DC (direct coupled) σύνθετη αντίσταση και απαιτούν απαγορευτικά μεγάλη τάση, ώστε να αναφλέξουν και να διατηρήσουν το πλάσμα. Όμως, η σύνθετη αντίσταση αυτών των υλικών μεταβάλλεται με τη συχνότητα της εφαρμοζόμενης ισχύος. Η συχνότητα που χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο σύστημα φτάνει τα 13.56 GHz (με μέγιστη ισχύ τα 500 W) και με τη χρήση ενός αυτόματου

στοιχείου αντιστοίχισης αντίστασης (matching unit και tuner), η συνολική αντίσταση του συστήματος μπορεί να ρυθμιστεί στα μερικά δεκάδες Ω , που είναι κατάλληλη τιμή για ανάφλεξη και διατήρηση του πλάσματος.

Η τεχνική του RF magnetron sputtering χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία, για να εναποτεθούν υμένα υλικών με βάση το υπόστρωμα Si είτε για υλικό που χρησιμοποιήθηκε άμεσα στην εφαρμογή, είτε ως μεταλλική επαφή. Συγκεκριμένα, το sputtering χρησιμοποιήθηκε για να κατασκευαστεί το υπόστρωμα πυρήνωσης (seed layer) από ZnO και οι μεταλλικές επαφές από Al, στις εφαρμογές μικροηλεκτρονικών διατάξεων, ενώ στις οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση υμενίου SiO₂ και ZnO. Ακόμη, στο [παράρτημα Α](#) δίνονται πληροφορίες για τη βαθμονόμηση του συστήματος του sputtering. Στο [παράρτημα Β](#) υπολογίζεται η ειδική αντίσταση του ZnO, για να διαπιστωθεί εάν μπορεί το στρώμα πυρήνωσης να χρησιμοποιηθεί ως διηλεκτρικό υλικό. Τέλος, εάν απαιτηθεί ανόπτηση των δειγμάτων, πραγματοποιείται στο φούρνο Carbolite υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου για 1 h στους 500°C.



(α)



(β)

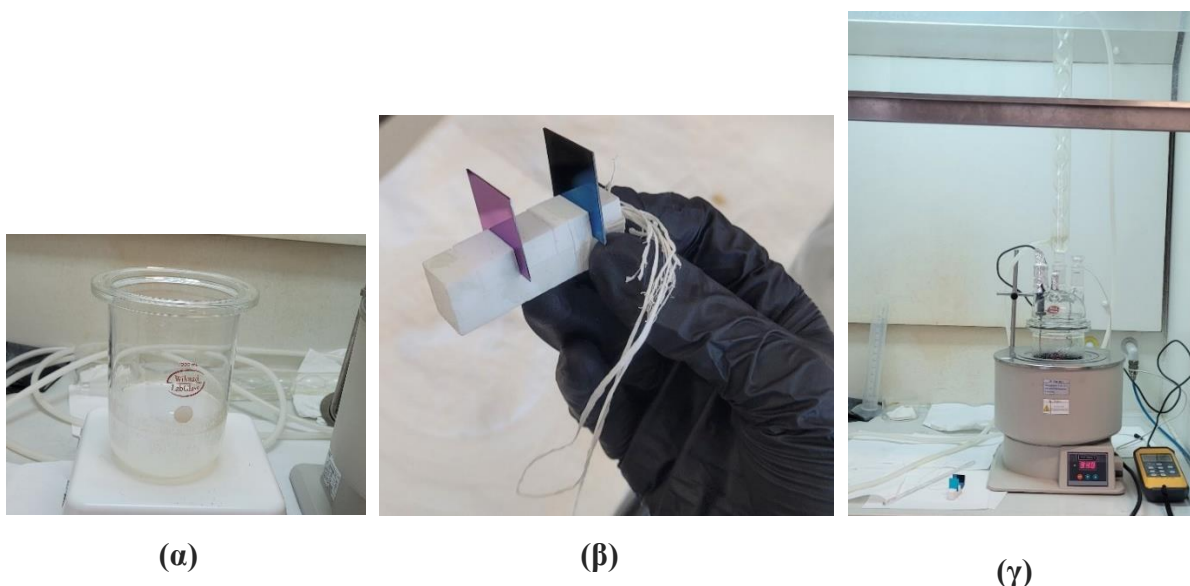
Εικόνα 2.7: (α) Φούρνος Carbolite, στον οποίο πραγματοποιούνται οι ανοπτήσεις των δειγμάτων και (β) δειγματοφορέας από quartz με τα δείγματα.

2.2 Υδροθερμική μέθοδος ανάπτυξης νανοδομών ZnO

Εάν το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι υδατικό, τότε η μέθοδος αναφέρεται ως υδροθερμική ανάπτυξη (hydrothermal growth process) [57]. Στη παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με αυτή τη μέθοδο ανάπτυξης νανοσυρμάτων/νανοραβδίων ZnO, καθώς παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τις προαναφερθείσες [58],[59]. Η υδροθερμική ανάπτυξη υπερτερεί λόγω του χαμηλού της κόστους, του σχετικά απλού εξοπλισμού και οργανολογίας, της δυνατότητας σχηματισμού ποικίλων μορφολογιών και των καλώς οριοθετημένων

δομών (patterning) που σχηματίζονται, μεταβάλλοντας συνθήκες όπως, η συγκέντρωση του διαλύματος, η θερμοκρασία και ο χρόνος της ανάπτυξης [60], [61]. Επιπλέον, καθίσταται εφικτή η ανάπτυξη των νανοδομών σε πληθώρα υποστρωμάτων (karton, quartz, χαρτί κ.α.) με μοναδική προϋπόθεση την εναπόθεση ZnO seed layer είτε με sputtering, είτε με φυγοκέντριση.

Η ανάπτυξη των νανοδομών ZnO εκτυλίσσεται σε ένα δοχείο ζέσεως, όπως διακρίνεται από την εικόνα 2.7 (α), που περιέχει το διαλύτη, τις πρόδρομες χημικές ενώσεις και το δειγματοφόρα με τα δείγματα (εικ. 2.7 β). Το δοχείο ζέσεως είναι βυθισμένο σε ένα μεγαλύτερο λουτρό που περιλαμβάνει DI και καθώς θερμαίνεται αυξάνει τη θερμοκρασία του διαλύματος μέσα στο δοχείο. Για να εξασφαλισθεί η διατήρηση του όγκου, κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, σε μια από τις οπές της τρίλαιμης προσαρμόζεται η αναρροή, ώστε οι φυσαλίδες που εξατμίζονται και έρχονται σε επαφή με το γυαλί, όπου υπάρχει ροή κρύου νερού να ψύχονται και να επιστρέφουν στο διάλυμα. Σε μια άλλη οπή της τρίλαιμης προσαρμόζεται το θερμόμετρο που μετράει τη θερμοκρασία του διαλύματος, η οποία πρέπει να διατηρείται στους $(87 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ (εικ. 2.7. (γ)) καθ' όλη τη διάρκεια των 2h ανάπτυξης.

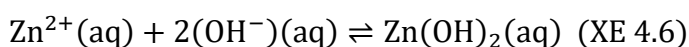
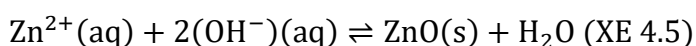
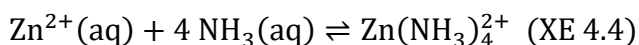
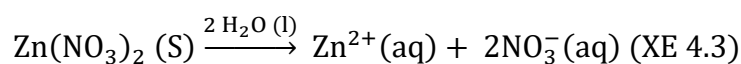
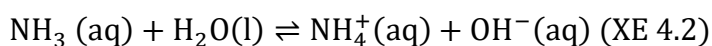


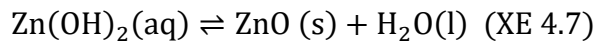
Εικόνα 2.8: (α) Δοχείο ανάπτυξης νανοδομών ZnO, (β) δειγματοφορέας – βάση στήριξης από Teflon με τα υποστρώματα πριν τη διεργασία και (γ) πειραματική διάταξη λουτρού που εκτυλίσσεται η υδροθερμική ανάπτυξη των νανοδομών ZnO.

Ως πρόδρομες ενώσεις για την ανάπτυξη των νανοδομών χρησιμοποιούνται ο ένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος (ZnH , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $M_w = 297.49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) και η εξαμεθυλενοτετραμίνη (HMTA, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, $M_w = 140.19 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) με διαλύτη το απιονισμένο νερό (DI). Η αναλο-

για mole των $Zn(NO_3)_2$ και $(CH_2)_6N_4$ είναι 1:1. Άρα, αναλόγως την επιθυμητή συγκέντρωση, του όγκου και της εφαρμογής που απαιτείται για το πείραμα, υπολογίζεται η μάζα των αντιδρώντων ουσιών. Συγκεκριμένα, εφόσον γνωρίζουμε τον όγκο, V_{H_2O} και τη συγκέντρωση, $C_{\text{διαλύματος}}$, τότε υπολογίζουμε τα συνολικά mole, $C_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = \frac{n}{V_{H_2O}} \Rightarrow n_{\text{ολ}} = x \text{ mol}$. Οπότε, υπολογίζεται η μάζα $m_{ZnH} = n_{\text{ολ}} \cdot MB_{ZnH}$ και η $m_{HMTA} = n_{\text{ολ}} \cdot MB_{HMTA}$ που θα προσθέσουμε κάθε φορά στο υδατικό λουτρό. Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδική κατασκευή από Teflon και βυθίζονται στο διάλυμα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ώστε να πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των νανοδομών. Με το πέρας της διαδικασίας αφαιρούνται, γίνεται έκπλυση με DI και αφαίρεση της πλεονάζουσας υγρασίας στη θερμοαντική πλάκα.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη πειραματική διαδικασία δίνονται παρακάτω. Αρχικά, το HMTA υδρολύεται παρουσία θερμότητας προς φορμαλδεΰδη και αμμωνία (XE 4.1). Έπειτα, η αμμωνία αντιδρά με το νερό, παράγοντας ιόντα υδροξυλίου, OH^- (XE 4.2). Το HMTA διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο ως ρυθμιστής του pH, αποτρέποντας τον υπερκορεσμό του διαλύματος, ώστε να ελέγχεται κινητικά η ανάπτυξη των NWs ZnO, ενώ παράλληλα βοηθάει να μην αναπτύσσονται τα NWs παραπλεύρως στις μη πολικές διευθύνσεις με αποτέλεσμα να αυξάνεται το aspect ratio τους [57][62]. Στη συνέχεια, παράγονται κατιόντα Zn^{2+} από την υδρόλυση του ZNH. Η κρυσταλλοποίηση του ZnO μπορεί να ακολουθήσει απευθείας την XE 4.5 ή την έμμεση διεργασία, όπως αυτή αναπαρίσταται στις XE 4.6 & 4.7, το οποίο εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες [63].





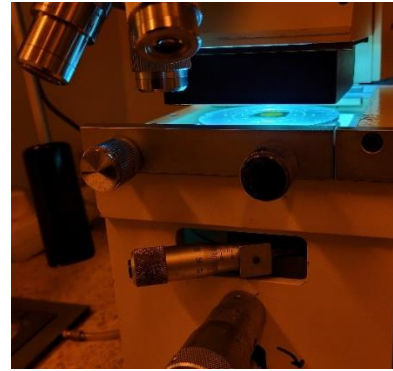
2.2.1 Σχηματοποίηση υποστρωμάτων

Συχνά η ανάπτυξη υλικών με τεχνικές bottom – up, χρειάζεται να είναι επιλεκτική, δηλαδή πάνω σε προκαθορισμένες γεωμετρικές περιοχές. Η υδροθερμική μέθοδος επιτρέπει την επιλεκτική ανάπτυξη νανοδομών, με τη προϋπόθεση ότι έχουν σχηματιστεί στο υπόστρωμα οι επιθυμητές γεωμετρίες. Στις ποικίλες τεχνικές σχηματοποίησης υποστρωμάτων συγκαταλέγεται η φωτολιθογραφία (ή οπτική λιθογραφία), εργαλείο το οποίο θα αξιοποιήσουμε στη παρούσα εργασία για τις εφαρμογές μικροηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων [46],[64]. Η φωτολιθογραφία χρησιμοποιείται για τη κατασκευή τρισδιάστατων δομών πάνω σε κάποιο υπόστρωμα. Ορισμένα πλεονέκτημα της φωτολιθογραφίας αποτελούν η δυνατότητα ανάπτυξης πολυστρωματικών δομών, η αφαίρεση υλικού μέσω χημικής εγχάραξης (υγρής ή ξηρής) και το κυριότερο η στοχευμένη χωρική διαμόρφωση περιοχών, είτε εντός του επιπέδου, είτε μεταξύ διαδοχικών επιπέδων της πολυστρωματικής διάταξης [65],[66].

Κατά τη φωτολιθογραφία εναποτίθεται στο υπόστρωμα ένα φωτοευαίσθητο πολυμερικό υμένιο και με τη χρήση κατάλληλης μάσκας εμφανίζονται τα γεωμετρικά σχέδια πάνω σε αυτό. Η εμφάνιση των γεωμετρικών σχεδίων στο πολυμερικό υμένιο προκύπτει ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ηλεκτρομαγνητικής (H/M) ακτινοβολίας με αυτό (μήκος κύματος έκθεσης μεταξύ 300 nm). Τα φωτοευαίσθητα υμένια αποτελούνται από υλικά, των οποίων οι φυσικές και χημικές ιδιότητες μπορούν να μεταβληθούν με την επίδραση H/M ακτινοβολίας. Τα τυπικά φωτοευαίσθητα υλικά λιθογραφίας αποτελούνται κυρίως από τρία συστατικά, τη ρητίνη, που διαδραματίζει το ρόλο του συνδέτη και εξυπηρετεί στη πρόσφυση με την επιφάνεια, τη χημική σταθερότητα κι ούτω καθεξής, τον ευαισθητοποιητή, που αποτελεί μια φωτοενεργή ουσία και το διαλύτη που διατηρεί την ουσία σε υγρή μορφή. Η ιδιότητα του υμενίου που μεταβάλλεται με την επίδραση του φωτός, είναι η διαλυτότητα του, η οποία αυξάνεται για λιθογραφία θετικού τόνου ή μειώνεται κατά τη λιθογραφία αρνητικού τόνου [66], [67].



(α)



(β)

Εικόνα 2.9: (α) Ευθυγραμμιστής μαस्कών (Mask Aligner) Karl Suss MJB – 3 που προορίζεται για οπτική λιθογραφία στο εργαστηριακό περιβάλλον του καθαρού χώρου, (β) παρατήρηση δείγματος που υπόκειται σε φωτολιθογραφία, κατά την έκθεση του σε UV ακτινοβολία.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα τη ποιότητα της λιθογραφίας είναι, ο καθαρισμός της επιφάνειας του υποστρώματος, ο διαλύτης, οι συνθήκες επίστρωσης του υμενίου (δηλαδή η χρήση promoter ή primer), το μήκος κύματος της H/M ακτινοβολίας με το χρόνο έκθεσης σε αυτή, η θερμοκρασία έγνησης με το χρόνο θέρμανσης μετά την έκθεση και ο διαλύτης – εμφανιστής (Developer) σε συνδυασμό με το χρόνο εμφάνισης. Ακόμη, υπάρχουν ορισμένοι έμμεσοι παράγοντες που επηρεάζουν τη λιθογραφία [68],[69]. Λόγου χάρη, οι συνθήκες του περιβάλλοντος χώρου που εκτελείται η διαδικασία, όπως ο φωτισμός και η καθαρότητα του. Για το λόγο αυτό, η διαδικασία της φωτολιθογραφίας πραγματοποιείται σε ένα χώρο που καλείται καθαρός θάλαμος, στον οποίο ο συνολικός αριθμός σωματιδίων ανά μονάδα όγκου, η θερμοκρασία και η υγρασία ελέγχονται αυστηρά.

Οι καθαροί χώροι διακρίνονται από κλάση καθαρότητας, στους οποίους η ποσότητα σωματιδίων – συγκεκριμένης διαμέτρου – ανά m^3 αέρα, κυμαίνεται εντός προκαθορισμένων τιμών. Επιπλέον, στο θάλαμο που πραγματοποιείται η λιθογραφία ο φωτισμός αποκλείει κάποια μήκη κύματος του ορατού φάσματος, στα οποία μπορεί να είναι ευαίσθητη η ρητίνη και γι' αυτό ο χώρος έχει κίτρινο – πορτοκαλί φωτισμό (μεγαλύτερα μήκη κύματος που δεν επηρεάζουν τη φωτοευαίσθητη ουσία της ρητίνης). Για τους σκοπούς τη παρούσας εργασίας έγινε χρήση του καθαρού χώρου και του εξοπλισμού, που περιλαμβάνει το εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής, στο INN του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Στο [παράρτημα Γ](#) δίνονται οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής υποστρωμάτων με φωτολιθογραφία αρνητικού και θετικού τόνου.

3 Κεφάλαιο: Τεχνικές οπτικού & ηλεκτρικού χαρακτηρισμού υλικών

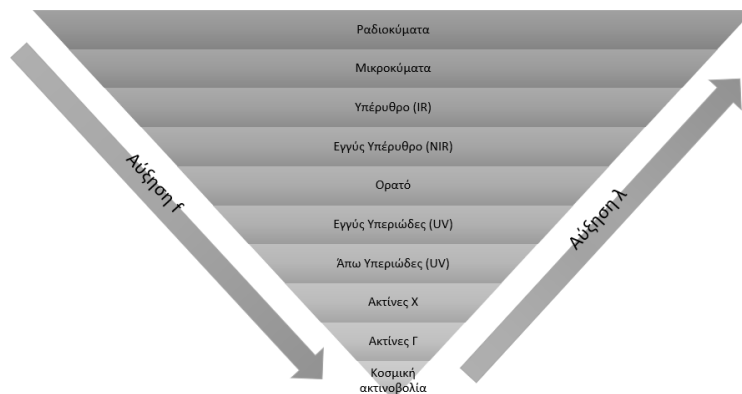
Η φασματοσκοπία μελετά την αλληλεπίδραση μεταξύ του φωτός και της ύλης. Το φως είναι Η/Μ ακτινοβολία με κυματικές και σωματιδιακές ιδιότητες. Ως προς την κυματική του μορφή, το φως, αποτελείται από κάθετα συνεχόμενα ημιτονοειδή ταλαντευόμενα, ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη που περιγράφουν τις κυματικές ιδιότητες του φωτός είναι το μήκος κύματος, λ , η συχνότητα, f και ο κυματάρριθμος, κ . Η συχνότητα, f απαντά στο ερώτημα, πόσα μήκη κύματος διέρχονται από ένα δεδομένο χωρικό διάστημα στη μονάδα του χρόνου. Το μήκος κύματος, λ μας δίνει τη πληροφορία για το πόσο απέχουν δύο διαδοχικές κορυφές του ταλαντευόμενου κύματος (ή αλλιώς είναι το μήκος ενός κύματος). Ο κυματάρριθμος, κ ορίζεται ως το πηλίκο της συχνότητας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (αριθμός κυκλικών περιστροφών ανά μονάδα χρόνου) προς τη ταχύτητα του φωτός, c [70]. Οι ορισμοί αυτών των μεγεθών μπορούν να αποτυπωθούν με μαθηματικές εκφράσεις ως εξής:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (3.1) \quad \text{και} \quad \kappa = \frac{f}{c/n} \quad (3.2)$$

Όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου από το οποίο διέρχεται το φως και λόγου χάρη στον αέρα $n=1$. Ως προς τη σωματιδιακή του μορφή, το φως, αποτελείται από κβάντα (πακέτα) ενέργειας, τα φωτόνια. Η ενέργεια και η συχνότητα ενός φωτονίου συνδέονται με την εξίσωση:

$$E_{ph} = h \cdot f = h \cdot c \cdot \kappa \quad (3.3)$$

Όπου, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ είναι η σταθερά του Planck. Στη φασματοσκοπία μελετάμε την ύλη ως προς διακριτά εύρη συχνοτήτων, καθώς σε κάθε ένα από αυτά λαμβάνουν χώρα διαφορετικά φαινόμενα, λόγου χάρη σε υψηλές συχνότητες και κατά συνέπεια σε υψηλές ενέργειες, μπορεί να προκληθεί ιονισμός και άρα η ακτινοβολία διέγερσης της ύλης, καλείται ιονίζουσα. Φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας μπορούν να απορροφηθούν (ή να εκπεμφθούν) από ένα μόριο, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας [71]. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα που είναι το εύρος όλων των πιθανών συχνοτήτων, διακρίνεται σε περιοχές διαφορετικού μήκους κύματος.



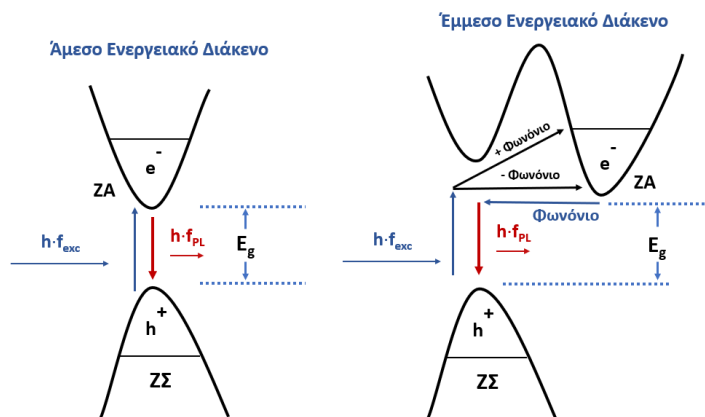
Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

3.1 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL)

Σε αυτή την ενότητα θα ασχοληθούμε με τη φασματοσκοπική μέθοδο που ανιχνεύει την φωτοφωταύγεια που εκπέμπεται από ηλεκτρόνια υλικών που έχουν απορροφήσει ενέργεια από διεγείρουσα ακτινοβολία και καθώς αποδιεγείρονται προς τη ζώνη σθένους, εκπέμπουν φωτόνια. Για να εκπέμψει ακτινοβολία ένα υλικό προαπαιτείται ένα εξωτερικό αίτιο, που θα του προσδώσει την απαιτούμενη ενέργεια. Η φωταύγεια μπορεί να διαχωριστεί σύμφωνα με το μηχανισμό διέγερσης σε φωτοφωταύγεια, σε ηλεκτροφωταύγεια (περιλαμβάνει τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος) ή καθοδοφωταύγεια (περιλαμβάνει το βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας), εκ των οποίων οι δύο τελευταίες δε θα μας απασχολήσουν σε αυτή την ερευνητική εργασία. Κατά τη φωτοφωταύγεια ενός υλικού εκπέμπεται Η/Μ ακτινοβολία, αφού έχει προηγουμένως διεγερθεί από ακτινοβολία μεγαλύτερης συχνότητας [67]. Η φυσική διεργασία πίσω από τη φωτοφωταύγεια εμπλέκει κυρίως τρία ξεχωριστά βήματα.

Αρχικά, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίου – οπής ($e - h$) μέσω της απορρόφησης φωτονίων, τα οποία έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα, E_g του υλικού. Έπειτα, τα ζεύγη $e - h$ «χαλαρώνουν» μεταξύ χαμηλότερων ενεργειακών σταθμών και φτάνουν σε μια ψευδο – θερμική ισορροπία με το κρυσταλλικό πλέγμα. Το πλεόνασμα ενέργειας μετατρέπεται σε θερμική καθώς τα σωματίδια συγκρούονται με φωνόνια (ταλαντώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος) μέχρις ότου να μεταβούν στα άκρα των ενεργειακών ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας, η διαδικασία αυτή καλείται thermalization [67]. Στο τελικό στάδιο, συμβαίνει η επανασύνδεση του ζεύγους $e - h$, καθώς το ηλεκτρόνιο μεταπίπτει σε μια άδεια θέση της ζώνης σθέ-

νους, ακτινοβολώντας ένα φωτόνιο με ενέργεια περίπου ίση με το ενεργειακό χάσμα του υλικού. Τα βήματα αυτά απεικονίζονται στην εικόνα 3.2. Η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου – φωτονίου είναι πολύ ισχυρή σε αρκετά στερεά και ο χρόνος επανασύνδεσης ζεύγους $e-h$ κυμαίνεται ~ 100 fs. Οι χρόνοι ακτινοβολίας εμπίπτουν στη κλίμακα των νάνο δευτερολέπτων, οπότε τα σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να εκπέμψουν φωτόνια πριν επανασυνδεθούν [72].



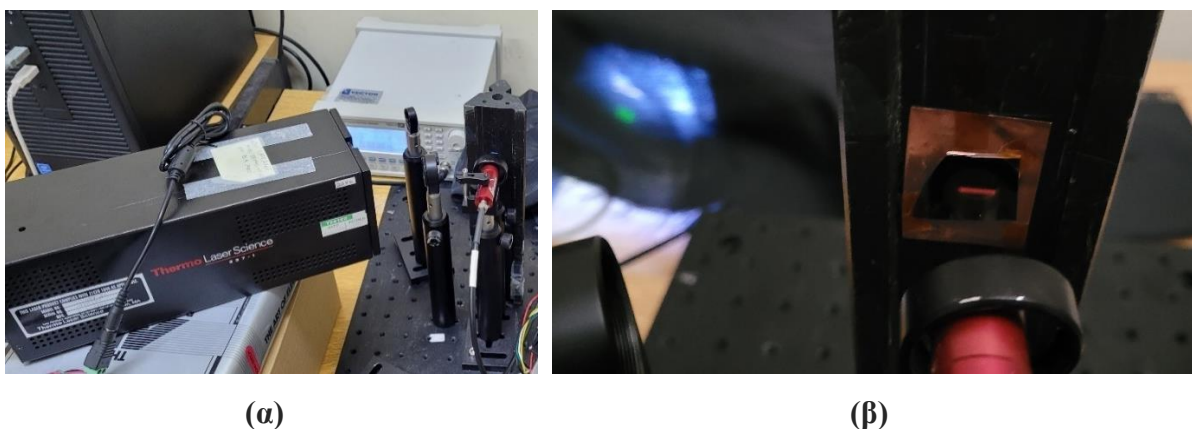
Εικόνα 3.2: Σχηματικά διαγράμματα ζώνων απορρόφησης φωτονίου και φωταύγειας στη περίπτωση ημιαγωγού άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Έμπνευση εικονογράφησης από [96].

Παρόλα αυτά, καθίσταται δυνατό τα φορτισμένα σωματίδια να επανενωθούν χωρίς την εκπομπή φωτός. Στις εφαρμογές της καθημερινότητας, τα υλικά περιέχουν καταστάσεις ατελειών μέσα στο E_g , κατά πάσα πιθανότητα λόγω της εσκεμμένης ή μη νόθευσης του κρυστάλλου με ατέλειες αντικατάστασης ή παρεμβολής ατόμων. Αυτά τα πλεονάζοντα ενεργειακά επίπεδα έχουν ισχυρή τάση να παγιδεύουν προσωρινά τους φορείς, ως ενδιάμεσο βήμα πριν το τελικό βήμα της επανασύνδεσης [67]. Συγκεκριμένα, το σωματίδιο καθώς μεταβαίνει από τη $Z\Sigma$ προς τη $Z\Lambda$ ή αντίστροφα, εγκλωβίζεται σε ένα ενδιάμεσο ενεργειακό επίπεδο (ατέλεια) και έπειτα μεταπίπτοντας στην αντίθετη ενεργειακή ζώνη γίνεται η επανασύνδεση. Το πλεόνασμα ενέργειας απελευθερώνεται ως θερμότητα ή αλλιώς παράγονται φωτόνια (ταλαντώσεις του πλέγματος).

Επιπλέον, κατά τη μετάβαση τύπου Auger, η περίσσεια ενέργειας μπορεί να μεταφερθεί σε ένα τρίτο φορέα, ο οποίος διεγείρεται σε ένα ανώτερο ενεργειακό επίπεδο μέσα στη ζώνη που βρίσκεται. Αυτός ο υψηλά ενεργειακά φορέας μεταπίπτει στο άκρο της ζώνης που βρισκόταν, αποδίδοντας θερμότητα στο σύστημα, μέσω κρούσεων του με το κρυσταλλικό πλέγμα του

ημιαγωγού. Η μη ακτινοβολούσα διαδικασία ανταγωνίζεται εκείνη της επανασύνδεσης με εκπομπή ακτινοβολίας και εφόσον συμβεί με ταχύτερο ρυθμό από τις μεταβάσεις που ακτινοβολούν, τότε το εκπεμπόμενο φως θα είναι χαμηλής έντασης [73]. Με άλλα λόγια στο διάγραμμα έντασης – μήκους κύματος, θα λαμβάνεται σήμα χαμηλότερης έντασης. Παρόλου που η παραπάνω ανάλυση εξηγεί ποιοτικά το μηχανισμό μετάβασης εντός των ενεργειακών ζωνών κατά τη φωτοφωταύγεια, κρίνεται αναγκαίο να διακριθεί ανάμεσα στους ημιαγωγούς με άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα.

Η φωτοφωταύγεια αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο, μη καταστροφικό και χωρίς επαφή με το δείγμα οπτικό εργαλείο για το χαρακτηρισμό υλικών. Χρησιμοποιείται κατά κόρον στην έρευνα των ημιαγωγών, ώστε να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη δομή των ενεργειακών ζωνών, του ποσοστού νόθευσης και το επίπεδο των ατελειών, καθώς και άλλα φαινόμενα που σχετίζονται με τους φορείς, όπως η μεταφορά, η επανασύνδεση, η χαλάρωση και η παραγωγή εξιτονίου. Οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL) πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής του τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής του ΕΚΠΑ. Τα πειράματα PL εκτελούνται από ένα παλμικό laser αζώτου της Thermo Laser Science, το οποίο αποτελεί την πηγή φωταύγειας. Το παλμικό laser αζώτου ακτινοβολεί στα 337 nm, με ενέργεια παλμού στα 150 μJ και ρυθμό επανάληψης τα 20 Hz. Η δέσμη του laser περνάει μέσα από ένα band pass φίλτρο των 337 nm, ώστε να αποκόβει τις μη επιθυμητές συχνότητες.



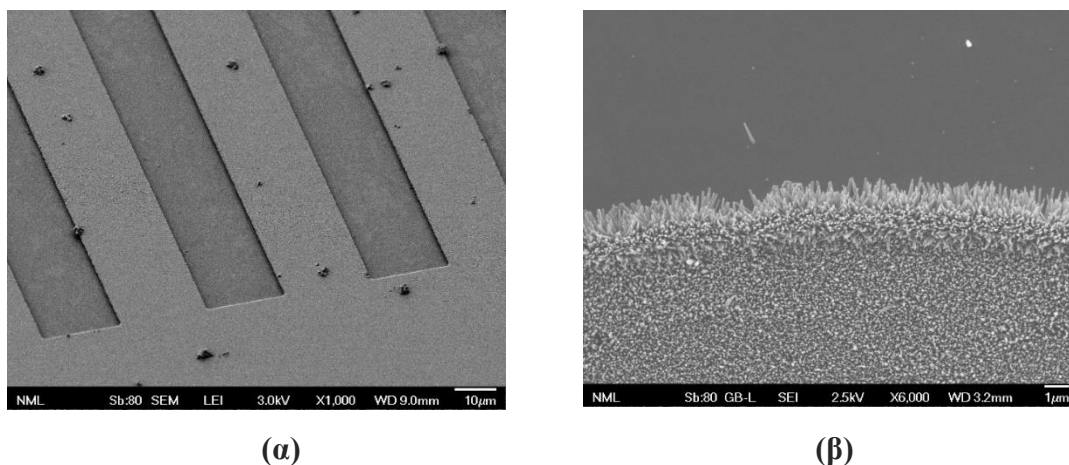
Εικόνα 3.3: (α) Πειραματική διάταξη μετρήσεων φωτοφωταύγειας με το LASER αζώτου της Thermo Laser Science, το σύστημα φακών, την οπτική ίνα, τη βάση στήριξης των δειγμάτων και το φασματοφωτόμετρο LR1 της ASEQ – Instruments, (β) παρατήρηση αποτύπωμα (κόκκινο παραλληλόγραμμα) του LASER πάνω στο δείγμα.

Το αποτύπωμα του laser πάνω στα δείγματα είναι ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμα σχήμα με μήκος 7 mm και πλάτος 2 mm. Η συλλογή της οπτικής πληροφορίας, δηλαδή της

φωταύγειας συγκεντρώνεται με τη βοήθεια φακών προς την οπτική ίνα και καταλήγει στο φασματοφωτόμετρο LR1 της ASEQ – Instruments, ενώ η πληροφορία επεξεργάζεται από ειδικό λογισμικό στον H/Y. Η διάταξη των οργάνων παρατηρείται στις εικόνες 3.3 (α) και (β). Συγκεκριμένα, παρατηρείται το αποτύπωμα του laser (εικ. 3.3β) πάνω σε ένα δείγμα, ο φακός από τον οποίο διέρχεται η δέσμη και η οπτική ίνα που συλλέγει τη φωτοφωταύγεια και τη στέλνει στο φασματοφωτόμετρο.

3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική για το χαρακτηρισμό και την ανάλυση της τοπογραφίας των επιφανειών. Η αρχή λειτουργίας του SEM στηρίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ της προς ανάλυση επιφάνειας και της παραγόμενης δέσμης ηλεκτρονίων. Τα κύρια μέρη που απαρτίζουν το SEM είναι το σύστημα παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων, ο θάλαμος εισαγωγής των δειγμάτων, οι αντλίες κενού, οι ανιχνευτές και το υποστηρικτικό λογισμικό στον H/Y με το ειδικό χειριστήριο ελέγχου των φορέων των δειγμάτων. Η παραγωγή της δέσμης των ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει είτε με θερμοϊονική εκπομπή, είτε με την επιβολή υψηλής τάσης (μερικών KV) σε έναν ενισχυμένο εκπομπό (Field Emission Gun, FEG) από μεταλλικό νήμα (συνήθως βολφράμιο, W) [73].



Εικόνα 3.4: Δείγματα με νανοδομές ZnO που έχουν υποστεί φωτολιθογραφία (α) απεικόνιση ενιαίου υμενίου νανοσυρμάτων ZnO υπό γωνία 45° και (β) κάτοψη νανοραβδίων ZnO. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.

Το σύστημα του εργαστηρίου του INN περιλαμβάνει τη βελτιωμένη έκδοση του SEM, το FE – SEM (Field Effect – SEM), που μπορεί να λάβει εικόνες υψηλότερης ανάλυσης. Ο μηχανισμός λειτουργίας του FE – SEM είναι παρόμοιος με το απλό SEM. Η ηλεκτρονική

δέσμη εστιάζεται από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, από την οποία τα ηλεκτρόνια που ανακλώνται ή αλληλοεπιδρούν (οπισθοσκεδαζόμενα ή δευτερεύοντα) με την επιφάνεια, συλλέγονται από τον/τους ανιχνευτές, δημιουργώντας μια εικόνα, που περιλαμβάνει πληροφορίες για την επιφάνεια και τη τοπογραφία της. Στο FE – SEM εφαρμόζεται χαμηλή τάση σε μια ηλεκτρική πηγή, που συνήθως είναι από λεπτό νήμα βολφραμίου, W με μια μυτερή και αιχμηρή άκρη, στην οποία συγκεντρώνονται χαμηλής και υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια σε χαμηλό ηλεκτρικό πεδίο (0.02 με 5 KV).



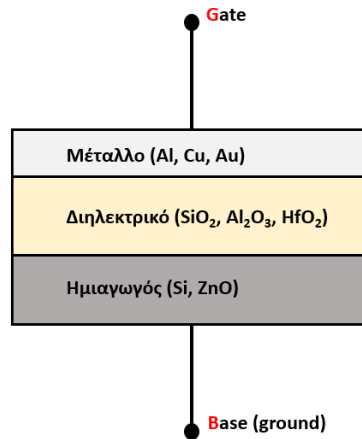
Εικόνα 3.5: Σύστημα FE – SEM της JOEL, JSM – 7401F στο εργαστήριο του INN.

3.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις χαρακτηρισμού υλικών

Για το χαρακτηρισμό των μικροηλεκτρονικών διατάξεων, συγκεκριμένα των μικρό – πυκνωτών, μετρούνται οι χαρακτηριστικές $C - V$, $C - F$, $I - V$. Ως χωρητικότητα ενός υλικού ή μιας διάταξης, ορίζουμε τη μεταβολή που υφίσταται το φορτίο, κατά τη ταυτόχρονη μεταβολή της τάσης, $C = \frac{\Delta Q}{\Delta V}$ (3.9). Η χωρητικότητα μετριέται με όργανα που μετρούν το μέτρο και τη φάση του εναλλασσόμενου ρεύματος που προκύπτει ως απόκριση σε εναλλασσόμενη τάση διαφορετικών συχνοτήτων. Από τις μετρήσεις αυτές προκύπτει το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της εμπέδισης της υπό μέτρηση διάταξης και από τα χαρακτηριστικά αυτά υπολογίζονται ποσότητες όπως η χωρητικότητα και η αγωγιμότητα.

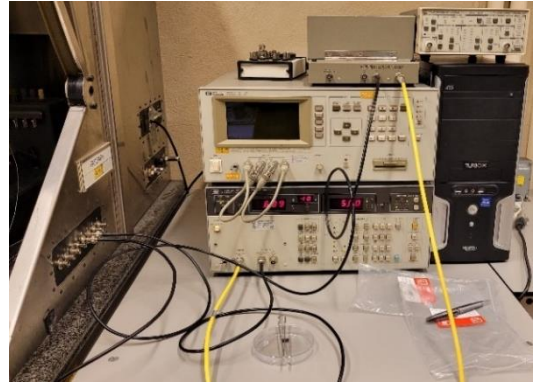
Για ημιαγώγιμες νανοδομές οι χαρακτηριστικές $C - V$ εξάγονται με τη χρήση δύο πηγών τάσης, μιας συνεχούς, V_{DC} και μιας εναλλασσόμενης, dV_{AC} , οι οποίες σαρώνουν διάφορες τιμές στο χρόνο. Το πλάτος και η συχνότητα της εναλλασσόμενης τάσης παραμένουν σταθερά στη πάροδο του χρόνου. Για την εναλλασσόμενη τάση απαιτείται μικρό σήμα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η C για δεδομένη τιμή συνεχούς τάσης. Η συνεχής τάση διαδέχεται διάφορες τιμές

παρέχοντας δειγματοληψία μετρήσεων, που ανταποκρίνονται σε διαφορετικό βάθος της διάταξης. Στην εικόνα 3.6 αναπαρίσταται η βασική δομή επίπεδου πυκνωτή τύπου MIS, όπου στην απλούστερη του μορφή μπορεί να περιλαμβάνει, ως κάτω οπλισμό το πυρίτιο και ως άνω οπλισμό το αλουμίνιο.



Εικόνα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή τύπου MIS.

Στις εικόνες 3.7 διακρίνεται η συνδεσμολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των χαρακτηριστικών καμπυλών $C - V$ για διαφορετικές συχνότητες στους πυκνωτές. Τα καλώδια που χρησιμοποιήθηκαν στη συνδεσμολογία των ηλεκτρικών μετρήσεων ήταν ομοαξονικά τύπου BNC coaxial. Στα μετρητικά όργανα περιλαμβάνεται το LCR meter HP4284A, μετρώντας συχνότητες από 20 HZ έως 1 MHz και συνδέεται μέσω των καλωδίων BNC με ένα σύστημα μικρό - ακίδων και μικροσκοπίου, που βρίσκεται συνολικά εντός ενός κλωβού Faraday, για να απομονώνεται η προς μέτρηση συσκευή από εξωτερικά ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Με το HP4284A μετρούνται επιπλέον οι χαρακτηριστικές $C - F$ για δεδομένη τάση λειτουργίας των πυκνωτών. Το όργανο HP4284A χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των χαρακτηριστικών $I - V$ των πυκνωτών. Ακόμη, περιλαμβάνεται ο H/Y με το υποστηρικτικό λογισμικό LabView, που εξυπηρετεί στην εφαρμογή των μετρήσεων, τη συλλογή και την ανάλυση των δεδομένων.



Εικόνα 3.7: Διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των πυκνωτών. Περιλαμβάνει το κλωβό Faraday, μικροσκόπιο, σύστημα ακίδων (probes), βάση στήριξης (vacuum chuck), BNC coaxial καλώδια, LCR meter HP4284A, αμπερόμετρο HP 4140B.

4 Κεφάλαιο: Πειραματικές μέθοδοι και αποτελέσματα ανάπτυξης νανοδομών ZnO

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα ανάπτυξης των νανοδομών ZnO. Η ανάπτυξη των νανοδομών εκτυλίσσεται σε ειδικό λουτρό με την υδροθερμική μέθοδο ανάπτυξης (Hydrothermal Growth) – που περιγράψαμε στην [ενότητα 2.2](#) – και η εναπόθεση υμενίων ZnO – ως στρώμα πυρήνωσης – πραγματοποιείται με τις τεχνικές, του [spin coating](#) και του [sputtering](#). Έμφαση δόθηκε στη τεχνική του sputtering, καθώς ακολουθεί βιομηχανικά standard. Η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων θα μας βοηθήσει να επιλέξουμε τις κατάλληλες συνθήκες, με σκοπό να εξυπηρετήσουν τις εφαρμογές μικροηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων. Οι διαδικασίες εκτελούνται πάνω σε υποστρώματα από 3 in wafer Si n ή p – type, παρουσία ή μη θερμικού οξειδίου (SiO₂). Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μελετώνται ως προς ορισμένες παραμέτρους, καθώς οι υπόλοιπες διατηρούνται σταθερές.

Οι παράμετροι που διατηρήθηκαν σταθεροί ήταν ο χρόνος ανάπτυξης των νανοδομών και η θερμοκρασία του λουτρού ανάπτυξης, καθώς οι τιμές αυτές είχαν βελτιστοποιηθεί από παλαιότερες έρευνες. Οι Yuan et al έδειξαν ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των NWs παρουσιάζει ένα πλατό σε ένα δεδομένο χρονικό διάστημα, έπειτα από το οποίο μειώνεται, καθώς καταναλώνονται τα αντιδρώντα στο διάλυμα και απαιτείται ανεφοδιασμός του λουτρού ανάπτυξης με νέες ποσότητες για να συνεχιστεί η ανάπτυξη [74]. Χαρακτηριστικά οι ερευνητές έδειξαν ότι η μέση διάμετρος των NWs αυξάνεται με τη πάροδο του χρόνου για χρόνους μικρότερους των 2.5 h. Για να έχουμε ένα μέτρο σύγκρισης, ένας μέσος ρυθμός ανάπτυξης NWs για τις πρόδρομες ενώσεις ZNH & HMTA είναι περίπου $6 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ και εξαρτάται άμεσα από είδος του διαλύματος, τις πρόδρομες ενώσεις, το είδος του seed layer και τη θερμοκρασία ανάπτυξης [75],[76]. Επομένως, η θερμοκρασία του λουτρού ανάπτυξης διατηρείται σταθερή στους $(87 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ κατά τη διάρκεια των 2h ανάπτυξης.

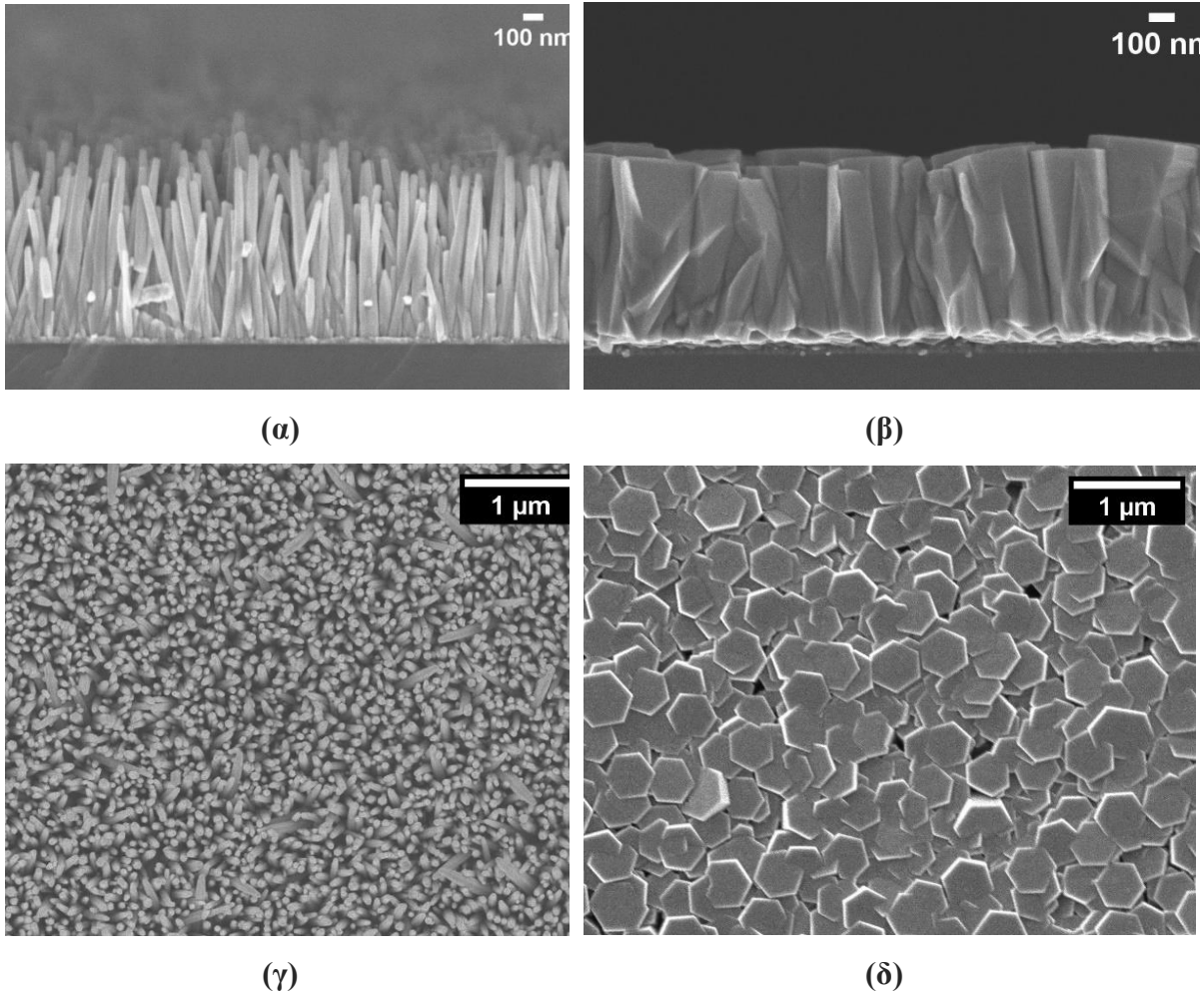
4.1 Παράμετρος: Συγκέντρωση διαλύματος

Σε αυτή την ενότητα μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος στη μορφολογία των νανοδομών ZnO. Όλα τα δείγματα έχουν ως υπόστρωμα, Si (n – type, <100>) με SiO₂ στα 100 nm και sputtered στρώμα πυρήνωσης στα 30 nm, στο οποίο έχει γίνει ανόπτηση στους TA = 500°C για 1h. Η ανάπτυξη των νανοδομών πραγματοποιείται σε υδατικό λουτρό

με την υδροθερμική μέθοδο (ενότητα 2.2) για συγκεντρώσεις CG = 40 & 200 mM. Οι συνθήκες και οι ονομασίες δίνονται στο Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Ονομασία δειγμάτων και επεξήγηση τους, για μεταβλητή παράμετρο τη συγκέντρωση του διαλύματος.		
α/α	Ονομασία δειγμάτων	Επεξήγηση ονομάτων
1	SP30_SO100_CG40	sputtered seed (30 nm)/ SiO ₂ (100 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (40 mM)
2	SP30_SO100_CG200	sputtered seed (30 nm)/ SiO ₂ (100 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)

Η συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων επηρεάζει άμεσα τη μορφολογία των νανοδομών ZnO. Η μορφολογία και το ελεγχόμενο μέγεθος των νανοδομημένων υλικών εξαρτώνται πρωτίστως από το μηχανισμό ανάπτυξης των κρυστάλλων και τη κινητική των αντιδράσεων [77],[78]. Στις εικόνες 4.1 διακρίνουμε σε τομή (α,β) και σε κάτοψη (γ,δ) τις νανοδομές του ZnO για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η συγκέντρωση CG = 40 mM προσδίδει τρισδιάστατα λεπτά νανοςύρματα με χαρακτηριστική μορφή οβελίσκου και σχετική απόσταση μεταξύ τους (εικ. 4.1α,γ). Ενώ, με συγκέντρωση διαλύματος CG = 200 mM αναπτύσσονται καθαρά εξαγωνικά νανοραβδία, τα οποία λόγω αυξημένης πυκνότητας μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελούν ένα συνεχές υμένιο (εικ. 4.1β,δ). Συγκεκριμένα, για τη κατασκευή των μικροηλεκτρονικών διατάξεων, SSMCs θα πραγματοποιηθεί ανάπτυξη NRs ZnO με συγκέντρωση διαλύματος CG = 40 mM, λόγω της αύξησης στην ενεργό επιφάνεια, που συμβάλει στην αύξηση της χωρητικότητας, συγκριτικά με μια ενιαία επιφάνεια (συνεχές υμένιο). Για τις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις τα υποστρώματα αναπτύσσονται σε συγκέντρωση διαλύματος των CG = 200 mM, καθώς το ενιαίο υμένιο μπορεί να προσδώσει τις οπτικές ιδιότητες που χρειάζονται για αυτή την εφαρμογή [79].



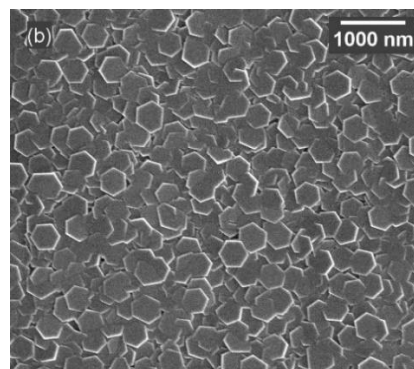
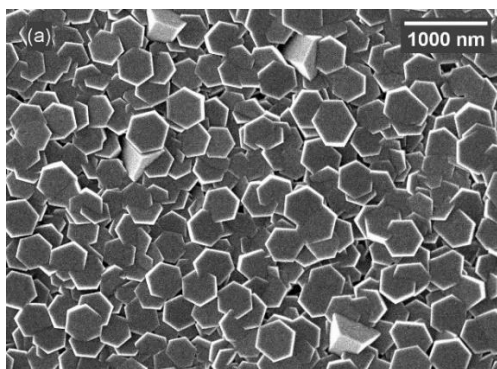
Εικόνα 4.1: Απεικόνιση δειγμάτων σε κάθετη τομή (α) SP30_SO100_CG40 (sputtered seed ZnO 30 nm, growth 40mM), (β) SP30_SO100_CG40 (sputtered seed ZnO 30 nm, growth 200mM) και σε κάτοψη (γ) & (δ) αντίστοιχα. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.

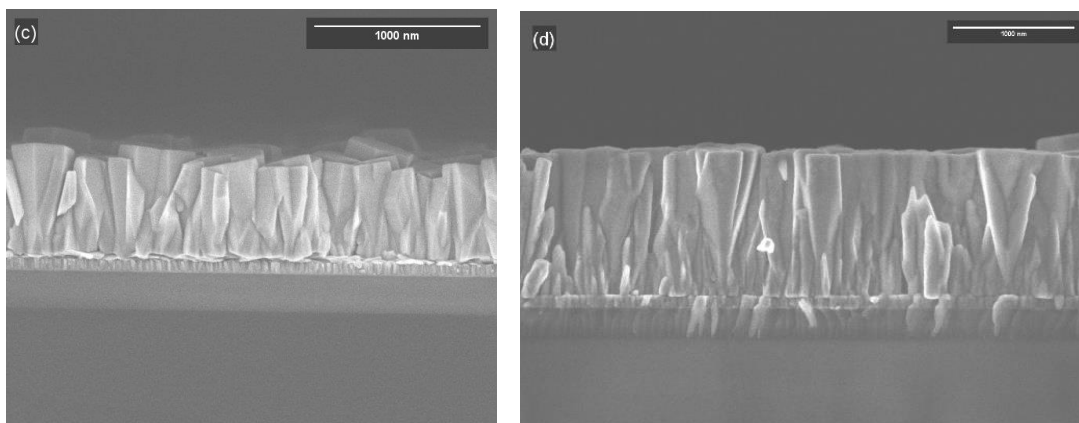
4.2 Παράμετρος: Ανόπτηση στρώματος πυρήνωσης

Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε η επίδραση της ανόπτησης του στρώματος πυρήνωσης στη μορφολογία των νανοδομών ZnO. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές σειρές δειγμάτων. Στους πίνακες 4.2, 4.4 & 4.5 περιλαμβάνονται η ονοματολογία, με τη σχετική επεξήγηση για τις διαφορετικές παραμέτρους που μεταβλήθηκαν σε κάθε σειρά. Οι τρεις σειρές δειγμάτων δε συγκρίνονται μεταξύ τους και διαφέρουν ως προς το θερμικό οξειδίο, το πάχος του στρώματος πυρήνωσης και τη συγκέντρωση του διαλύματος. Η **1^η σειρά** δειγμάτων είχε ως υπόστρωμα, Si (n – type, <100>) με θερμικό οξειδίο 240 nm (SiO₂), sputtered στρώμα πυρήνωσης ZnO στα 100 nm και η ανάπτυξη του ZnO έγινε σε διάλυμα συγκέντρωσης 200 mM.

Πίνακας 4.2: Ονομασία 1 ^{ης} σειράς δειγμάτων και επεξήγηση τους.		
Σειρά	Ονομασία	Επεξήγηση ονομάτων
1 ^η	SP100_TA500_CG200	sputtered seed (100 nm)/ ανόπτηση (500°C)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)
	SP100_CG200	sputtered seed (100 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)

Στις εικόνες 4.2 απεικονίζονται η 1^η σειρά δειγμάτων, το **SP100_CG200** (a,c) & το **SP100_TA500_CG200** (b,d) σε οριζόντια κάτοψη (planar view) και σε κάθετη τομή (cross section). Συγκρίνοντας τα δύο δείγματα, δε παρατηρούμε ευδιάκριτες διαφορές από τη κάτοψη στη μορφολογία τους, ωστόσο φαίνεται από την τομή ότι το SP100_TA500_CG200 που έχει υποστεί ανόπτηση, παρουσιάζει περισσότερο κάθετα νανοσύρματα ως προς το υπόστρωμα. Ο ισχυρισμός αυτός επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις που έγιναν με το λογισμικό ImageJ. Συγκεκριμένα, το μήκος, η διάμετρος και η πλευρά των εξάγωνων των νανοσυρμάτων υπολογίζονται $L_{NWs} = 1.5 \mu\text{m}$, $D_{NWs,planar} = 524 \text{ nm}$, $S_{NWs} = 239 \text{ nm}$ για το SP100_TA500_CG200 και $L_{NWs} = 811 \text{ nm}$, $D_{NWs,planar} = 532 \text{ nm}$, $S_{NWs} = 256 \text{ nm}$ για το SP100_CG200, δηλαδή στη περίπτωση που έχουμε ανόπτηση του υποστρώματος, τα νανοσύρματα έχουν κατά μέσο όρο διπλάσιο μήκος αλλά παρεμφερή χαρακτηριστικά διαμέτρου και κατά συνέπεια πλευράς.





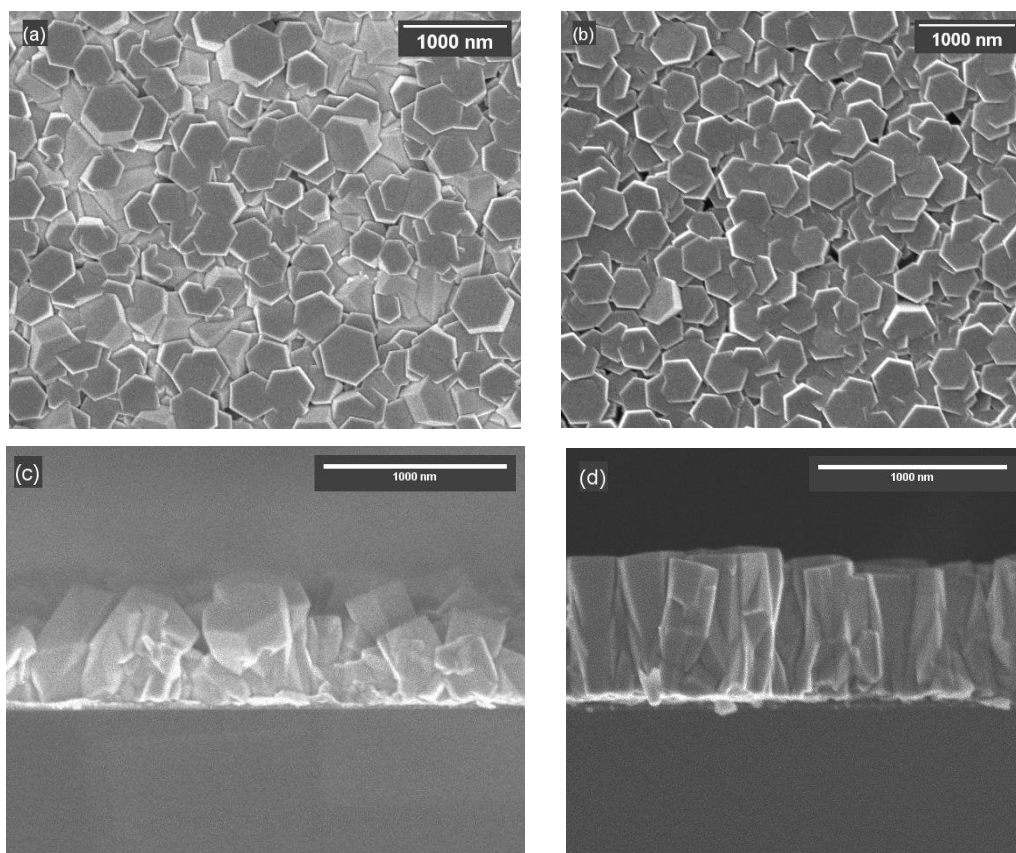
Εικόνα 4.2: Κάτοψη και κάθετη τομή NWs, του δείγματος (a), (c) SP100_CG200, χωρίς ανόπτηση και του (b), (d) SP100_TA500_CG200, μετά από ανόπτηση.

Επομένως, κρυσταλλογραφικά ευνοούνται οι διευθύνσεις [0001] στο κάθετο άξονα του μήκους και η διεύθυνση $[1\bar{1}00]$ στον οριζόντιο άξονα της διαμέτρου [80]. Η πυκνότητα των νανοσυρμάτων ανά τετραγωνικό εκατοστό, υπολογίζεται περίπου $3 \cdot 10^8 \frac{\text{NWs}}{\text{cm}^2}$ για το SP100_CG200 και $2 \cdot 10^8 \frac{\text{NWs}}{\text{cm}^2}$ για το SP100_TA500_CG200. Ο υπολογισμός της πυκνότητας των νανοσυρμάτων είναι ενδεικτικός και υπολογίζεται από τις εικόνες κάτοψης, με αποτέλεσμα μέρος των νανοσυρμάτων που είναι βυθισμένα (μικρότερο μήκος) να μην προσμετρώνται στο τελικό αποτέλεσμα.

Πίνακας 4.3: Σύνοψη τιμών ύψους, διαμέτρου, πυκνότητας και ευθυγράμμισης NWs ZnO για τη 1 ^η σειρά δειγμάτων.		
Φυσικό Μέγεθος/ Ονομασία	SP100_CG200	SP100_TA500_CG200
Μήκος (nm)	800	1500
Διάμετρος planar (nm)	530	520
Πλευρά planar (nm)	260	240
Πυκνότητα (NWs/cm ²)	$\sim 3 \times 10^8$	$\sim 2 \times 10^8$
Γωνία ευθυγράμμισης (°)	81	89

Η 2^η σειρά δειγμάτων έχει ως υπόστρωμα, Si (n – type, <100>). Το seed layer του ZnO έχει εναποτεθεί με sputtering και έχει πάχος περίπου 30 nm. Τα νανοσύρματα ZnO αναπτύχθηκαν σε λουτρό συγκέντρωσης διαλύματος 200 mM (πίνακας 4.4). Στην εικόνα 4.3 απεικονίζονται τα δείγματα SP30_CG200 (a,c) & SP30_TA500_CG200 (b,d) σε κάτοψη και σε κάθετη τομή, που ανήκουν στη 2^η σειρά δειγμάτων. Σε πρώτη όψη τα δύο δείγματα, παρουσιάζουν διαφορά στην οριοθέτηση τους ως προς το υπόστρωμα, με το SP30_CG200 να έχει μεγάλη

κλίση ως προς αυτό, συγκριτικά με το SP30_TA500_CG200, που έχει υποστεί ανόπτηση και φαίνεται ότι τα νανοσύρματα είναι περισσότερο κάθετα ως προς το υπόστρωμα.



Εικόνα 4.3: Κάτοψη και κάθετη τομή NWs, για τα SP30_CG200 (a), (c) και SP30_TA500_CG200 (b), (d).

Από την ανάλυση, λαμβάνουμε πληροφορίες για το μήκος, τη διάμετρο και τη πλευρά των νανοσυρμάτων, με το SP30_TA500_CG200 να έχει μέσο όρο $L_{NWs} = 922 \text{ nm}$, $D_{NWs,planar} = 542 \text{ nm}$, $S_{NWs} = 262 \text{ nm}$, ενώ το SP30_CG200 έχει $L_{NWs} = 804 \text{ nm}$, $D_{NWs,planar} = 534 \text{ nm}$, $S_{NWs} = 269 \text{ nm}$. Επομένως, η ανόπτηση επηρεάζει άμεσα την οριοθέτηση των νανοδομών και κατά συνέπεια το τελικό τους μήκος, καθώς κατά την ανάπτυξη τους τα νανοσύρματα περιπλέκονται και παρεμποδίζει το ένα την ανάπτυξη του επόμενου.

Πίνακας 4.4: Ονομασία δειγμάτων, επεξήγηση τους, σύνοψη τιμών ύψους, διαμέτρου, πυκνότητας και ευθυγράμμισης NWs ZnO για τη 2 ^η σειρά δειγμάτων.		
Ονομασία	SP30_TA500_CG200	SP30_CG200
Επεξήγηση ονομάτων	sputtered seed (30 nm)/ ανόπτηση (500°C)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)	sputtered seed (30 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)

Μήκος (nm)	920	800
Διάμετρος planar (nm)	540	530
Πλευρά planar (nm)	270	260
Γωνία ευθυγράμμισης (°)	71	85

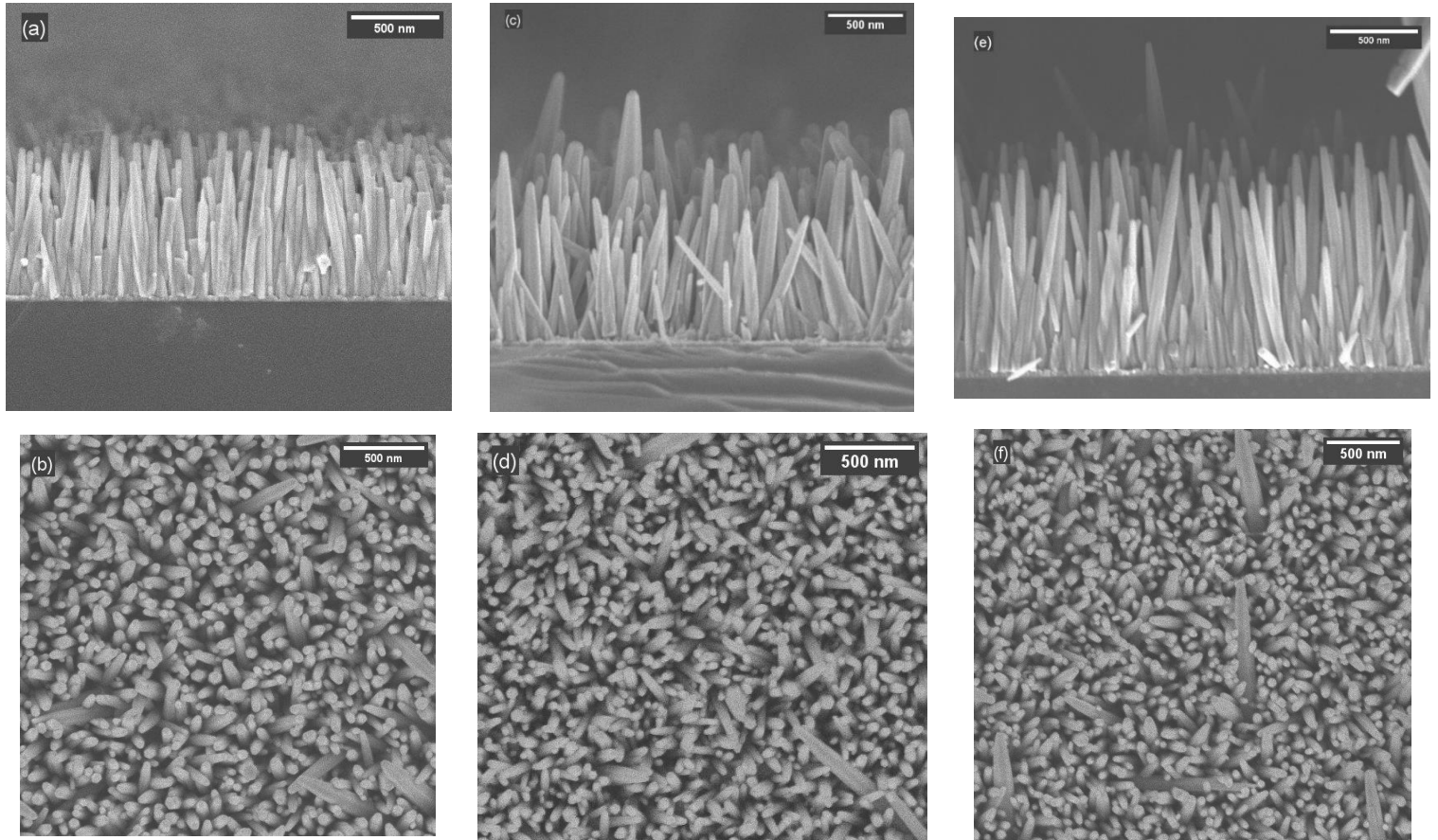
Η 3^η σειρά δειγμάτων έχει ως υπόστρωμα, Si (n – type, <100>). Το seed layer του ZnO έχει εναποτεθεί με sputtering και έχει πάχος περίπου 30 nm. Τα νανοσύρματα ZnO αναπτύχθηκαν σε λουτρό συγκέντρωσης διαλύματος 40mM (πίνακας 4.5).

Πίνακας 4.5: Ονομασία 3 ^{ης} σειράς δειγμάτων και επεξήγηση τους.		
Σειρά	Ονομασία	Επεξήγηση ονομάτων
3^η	SP30_TA500_CG40	sputtered seed (30 nm)/ ανόπτηση (500°C)/ συγκέντρωση διαλύματος (40 mM)
	SP30_TA150_CG40	sputtered seed (30 nm)/ ανόπτηση (150°C)/ συγκέντρωση διαλύματος (40 mM)
	SP30_CG40	sputtered seed (30 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (40 mM)

Στην εικόνα 4.5 απεικονίζονται τα δείγματα **SP30_TA500_CG40** (a,b), **SP30_TA150_CG40** (c,d) & **SP30_CG40** (e,f) σε κάτοψη και σε κάθετη τομή, που ανήκουν στη 3^η σειρά δειγμάτων και έχουν αναπτυχθεί σε συγκέντρωση διαλύματος 40 mM. Παρατηρούμε ότι, τα δείγματα SP30_TA150_CG40 και SP30_CG40 εμφανίζουν πολυδιασπορά στο μήκος των νανοραβδίων και κατά συνέπεια στη διάμετρο τους. Ενώ, το SP30_TA500_CG40 που έχει υποστεί ανόπτηση στους 500°C, παρουσιάζει νανοραβδία σχεδόν σταθερού μήκους και καλώς προσανατολισμένα. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι τα νανοραβδία του SP30_TA500_CG40 είναι κάθετα ως προς το υπόστρωμα του, ενώ τα νανοραβδία των δειγμάτων SP30_TA150_CG40 και SP30_CG40 έχουν κλίση ως προς το υπόστρωμα, το οποίο διαπιστώνεται και από τις μετρήσεις [81].

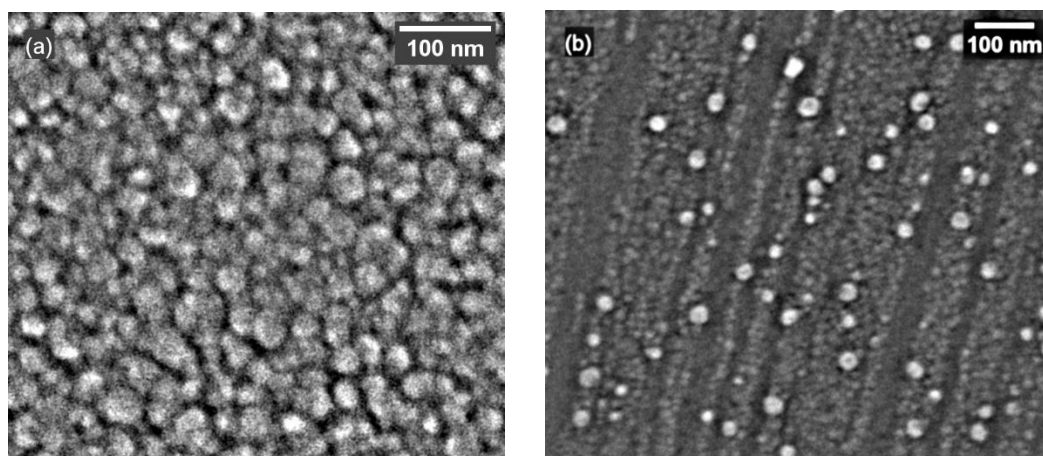
Πίνακας 4.6: Σύνοψη τιμών ύψους, διαμέτρου και ευθυγράμμισης NWs ZnO για τη 3 ^η σειρά δειγμάτων			
Φυσικό Μέγεθος/ Ονομασία	SP30_CG40	SP30_TA150_CG40	SP30_TA500_CG200
Μήκος (nm)	1300	1100	1000
Διάμετρος planar (nm)	37	38	38
Διάμετρος cross (nm)	45	52	45

Πυκνότητα (NWs/cm ²)	$\sim 8 \times 10^9$	$\sim 13 \times 10^9$	$\sim 11 \times 10^9$
Γωνία ευθυγράμμισης (°)	83	87	89



Εικόνα 4.4: Κάθετη τομή και κάτοψη των NWs, για τα (a,b) SP30_TA500_CG40 (sputtered seed 30 nm, anneal 500°C & 40 mM), (c,d) SP30_TA150_CG40 (sputtered seed 30 nm, anneal 150°C & 40 mM) και (e,f) SP30_CG40 (sputtered seed 30 nm & 40 mM).

Τέλος, συμπεραίνουμε από τη παραπάνω ανάλυση για τις τρεις σειρές δειγμάτων ότι, στα δείγματα με λεπτότερο στρώμα πυρήνωσης στα 30 nm, η ανόπτηση του υποστρώματος βελτιώνει κυρίως δύο παραμέτρους, την ευνοϊκότερη ανάπτυξη στις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [0001] & [1 $\bar{1}$ 00] και την κάθετη οριοθέτηση των νανοδομών ως προς το υπόστρωμα [15],[82]. Η οριοθέτηση των νανοσυρμάτων είναι περισσότερο αισθητή στο λεπτότερο στρώμα πυρήνωσης των 30 nm, συγκριτικά με τα 100 nm και φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα από την ανόπτηση. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο μικρότερο κοκκώδες $D_{\text{grain},30} = 11 \text{ nm}$ που έχουν τα 30 nm στρώματος πυρήνωσης, συγκριτικά με τα 100 nm που έχουν μέσο όρο κόκκων $D_{\text{grain},100} = 33 \text{ nm}$, όπως διαπιστώνουμε από την ανάλυση των εικόνων 4.4 (α) και (β) [83].



Εικόνα 4.5: Κάτοψη στρωμάτων πυρήνωσης ZnO, που έχουν αναπτυχθεί με τη τεχνική του sputtering για πάχος υμενίου (a) 100 nm και (b) 30 nm.

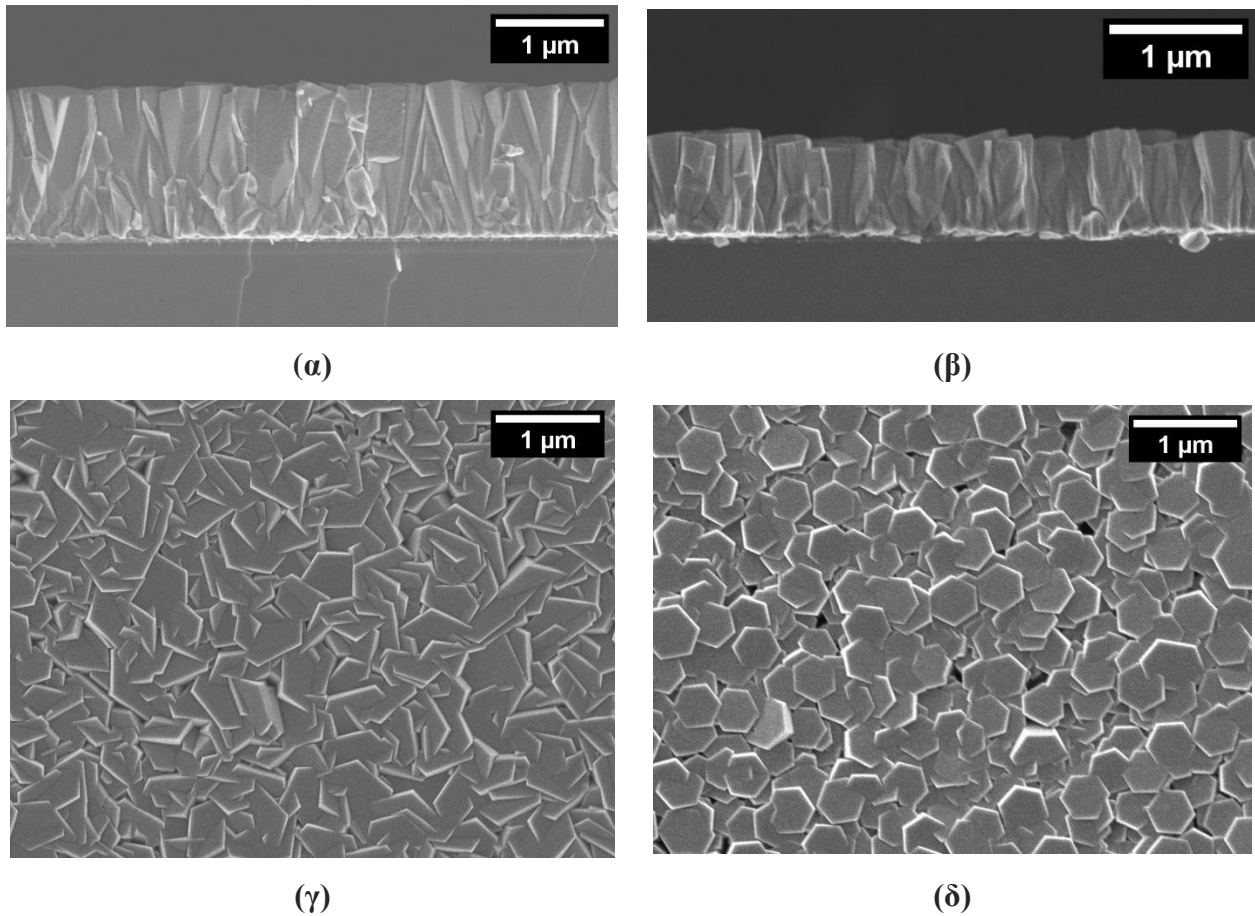
4.3 Παράμετρος: Είδος υποστρώματος

Σε αυτή την ενότητα μελετάται η επίδραση του υποστρώματος (Si ή SiO₂) στη μορφολογία των νανοσυρμάτων ZnO. Όλα τα δείγματα έχουν sputtered στρώμα πυρήνωσης στα 30 nm, έχουν αναπτυχθεί σε διάλυμα συγκέντρωσης CG = 200mM και το επίστρωμα ZnO έχει υποστεί ανόπτηση υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου στους TA = 500°C για 1h στο φούρνο carbolite. Η **1^η σειρά** δειγμάτων, SP30_SO100_CG200, έχει αναπτυχθεί σε υπόστρωμα, Si (n – type, <100>) με θερμικό οξειδίο 100 nm (SiO₂) και η **2^η σειρά** δειγμάτων, SP30_CG200, έχει αναπτυχθεί εξίσου σε υπόστρωμα, Si (n – type, <100>), χωρίς οξειδίο. Οι συνθήκες και οι ονομασίες δίνονται στο Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Ονομασία δειγμάτων και επεξήγηση τους, για μεταβλητή παράμετρο το είδος υποστρώματος.		
Σειρά	Ονομασία δειγμάτων	Επεξήγηση ονομάτων
1 ^η	SP30_SO100_CG200	sputtered seed (30 nm)/ SiO ₂ (100 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)
2 ^η	SP30_CG200	sputtered seed (30 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)

Στην εικόνα 4.6 απεικονίζεται η 1^η σειρά δειγμάτων, **SP30_SO100_CG200** (a,b), και η 2^η **SP30_CG200** (e,f) σε οριζόντια κάτοψη (planar view) και σε κάθετη τομή (cross section). Από την ανάλυση των δεδομένων προκύπτουν, το μήκος $L_{NWs} = 1.721 \mu\text{m}$ και η πλευρά $S_{NWs} = 510 \text{ nm}$ των εξαγώνων των νανοσυρμάτων για το δείγμα **SP30_SO100_CG200**. Για το **SP30_CG200** το μήκος υπολογίζεται $L_{NWs} = 939 \text{ nm}$, η πλευρά $S_{NWs} = 273 \text{ nm}$ και η διάμετρος $D_{NWs} = 530 \text{ nm}$. Διακρίνουμε ότι η παρουσία SiO₂ πάνω στο υπόστρωμα επηρεάζει την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων στις ευνοϊκότερες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [0001] & [1 $\bar{1}$ 00], με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται νανοραβδία διπλάσιου μήκους και διαμέτρου συγκριτικά με το υπόστρωμα που δεν έχει οξείδιο. Τα NWs του **SP30_SO100_CG200** έχουν αναπτυχθεί υπό γωνία με αποτέλεσμα να παρεμβάλλονται NWs το ένα μέσα από το άλλο. Αυτό μπορεί να οφείλεται στους κόκκους του seed layer, που εναποτίθενται πάνω σε διηλεκτρικό υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να αποκτούν τυχαία κατανομή και κατά συνέπεια ανάπτυξη υπό γωνία [76].

Πίνακας 4.8: Τιμές ύψους, διαμέτρου και ευθυγράμμισης NWs ZnO για τη 1 ^η & 2 ^η σειρά δειγμάτων.		
Φυσικό μέγεθος/ Δείγμα	SP30_SO100_CG200	SP30_CG200
Μήκος (nm)	1700	900
Πλευρά planar (nm)	510	273
Γωνία ευθυγράμμισης (°)	89.2	88.3



Εικόνα 4.6: Κάθετη τομή και κάτοψη NRs για τα δείγματα (α,γ) SP30_SO100_CG200 (sputtered seed, oxide & 200mM) και (β,δ) SP30_CG200 (sputtered seed & 200mM).

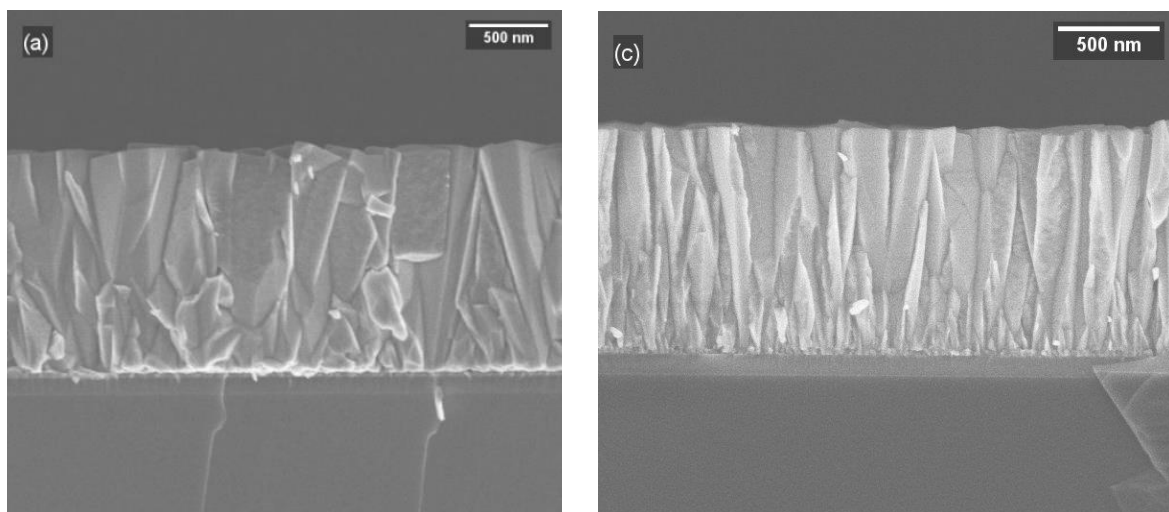
4.4 Παράμετρος: Είδος στρώματος πυρήνωσης

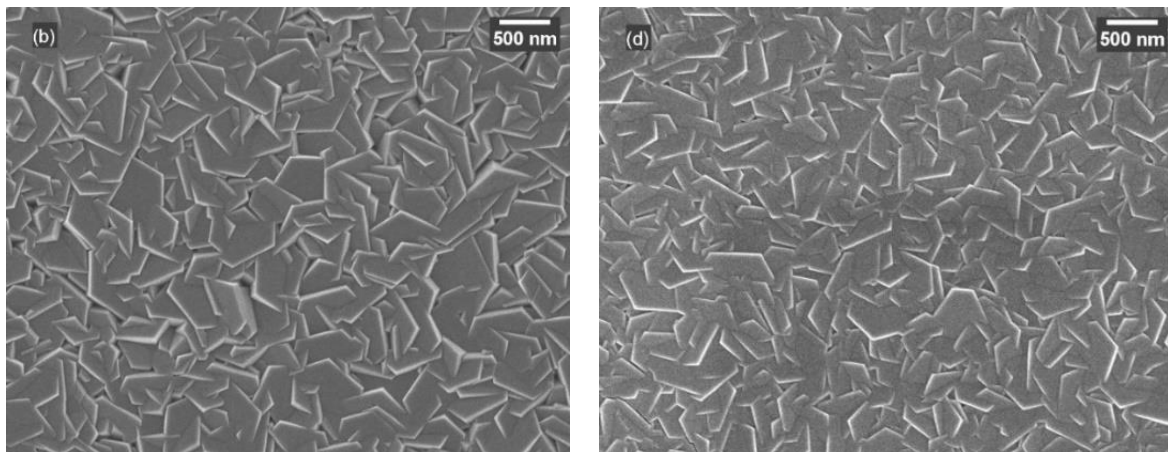
Σε αυτή την ενότητα μελετάται η επίδραση του είδους του στρώματος πυρήνωσης (sputtered ή spin coated) στη μορφολογία των νανοδομών ZnO. Η **1^η σειρά** δειγμάτων έχει ως υπόστρωμα, Si (n – type, <100>) με θερμικό οξείδιο (SiO₂) στα 100 nm και sputtered 30 nm ZnO seed layer. Η **2^η σειρά** δειγμάτων έχει υπόστρωμα, Si (n – type, <100>) με θερμικό SiO₂ στα 100 nm και spin coated στρώμα πυρήνωσης περίπου 30 nm. Στη 1^η σειρά η απόπτωση έγινε στο φούρνο Carbolite και στη 2^η σειρά η απόπτωση γίνεται στη θερμαινόμενη πλάκα κατά τη παρασκευή του seed layer με τη τεχνική του spin coating. Οι συνθήκες και οι ονομασίες δίνονται στο Πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9: Ονομασία δειγμάτων και επεξήγηση τους, για μεταβλητή παράμετρο το είδος του seed layer.		
Σειρά	Ονομασία δειγμάτων	Επεξήγηση ονομάτων

1 ^η	SP30_SO100_CG200	sputtered seed (30 nm)/ SiO ₂ (100 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)
2 ^η	SG30_SO100_CG200	spin coated seed (30 nm)/ SiO ₂ (100 nm)/ συγκέντρωση διαλύματος (200 mM)

Στην εικόνα 4.7 απεικονίζεται η 1^η σειρά δειγμάτων, το **SP30_SO100_CG200** (a,b), και η 2^η με το **SG30_SO100_CG200** (c,d) σε οριζόντια κάτοψη (planar view) και σε κάθετη τομή (cross section). Από την ανάλυση των δεδομένων προκύπτουν, το μήκος και η πλευρά των εξαγώνων των νανοσυρμάτων, $L_{NWs} = 1.70 \mu\text{m}$, $S_{NWs} = 510 \text{ nm}$ για το SP30_SO100_CG200 και $L_{NWs} = 1.35 \mu\text{m}$, $S_{NWs} = 465 \text{ nm}$ για το SG30_SO100_CG200. Παρατηρούμε και στις δύο σειρές δειγμάτων τα NWs να έχουν αναπτυχθεί υπό γωνία με αποτέλεσμα να παρεμβάλλονται NWs το ένα μέσα από το άλλο. Αυτό μπορεί να οφείλεται στους κόκκους του seed layer, που εναποτίθενται πάνω σε διηλεκτρικό υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να αποκτούν τυχαία κατανομή και κατά συνέπεια ανάπτυξη υπό γωνία [76]. Επομένως, από τους υπολογισμούς και τις οπτικές παρατηρήσεις, ως προς τις δύο μεθόδους παρασκευής του υποστρώματος, sputtering και spin coating, τα αποτελέσματα είναι όμοια. Δηλαδή, τα νανοςύρματα έχουν παρόμοιο μήκος και διάμετρο. Η μέθοδος παρασκευής του seed layer θα επιλεγεί αναλόγως την εφαρμογή. Η διαδικασία του sputtering προσεγγίζει βιομηχανικής κλίμακας εφαρμογές, οπότε προτιμάται στη προκειμένη περίπτωση για τις μικροηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.





Εικόνα 4.7: Κάθετη τομή και κάτοψη NWs, για τα (a,b) SP30_SO100_CG200 (sputtered seed, oxide & 200mM), (c,d) SG30_SO100_CG200 (spin coated seed, oxide & 200mM).

4.5 Συμπεράσματα

Λαμβάνοντας υπόψιν τα πειραματικά αποτελέσματα από την ανάπτυξη νανοδομών ZnO, μπορούμε να επιλέξουμε τη κατάλληλη μεθοδολογία για την επιθυμητή εφαρμογή. Στις μικροηλεκτρονικές διατάξεις (πυκνωτές) επιθυμούμε να αυξήσουμε τη χωρητικότητα των πυκνωτών, οπότε ένας τρόπος για να το πετύχουμε αποτελεί η αύξηση της επιφάνειας του υλικού με τη μείωση του πάχους του διηλεκτρικού. Για να αυξήσουμε την ενεργό επιφάνεια πρέπει να έχουμε νανοραβδία ZnO σε σχετική απόσταση μεταξύ τους, δηλαδή να μην δημιουργούν ενιαίο υμένιο. Αυτό όπως διαπιστώσαμε από την ενότητα 4.1 μπορούμε να το πετύχουμε με κατάλληλη συγκέντρωση διαλύματος, συγκεκριμένα με $C = 40 \text{ mM}$ κατά την ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO, στο υδατικό λουτρό. Για τις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις θα χρειαστεί να παράξουμε «ενιαίο υμένιο» ZnO πάνω στο πορώδες, οπότε η ανάπτυξη του υλικού θα πραγματοποιηθεί σε διάλυμα συγκέντρωσης $C = 200 \text{ mM}$, προσδίδοντας νανοςύρματα που εφάπτονται μεταξύ τους.

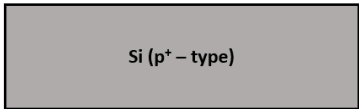
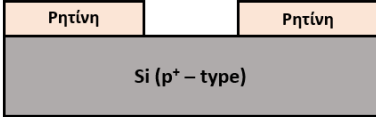
Κρίσιμο ρόλο διαπιστώσαμε πως διαδραματίζει το στρώμα πυρήνωσης κατά την ανάπτυξη των νανοδομών, τόσο στην οριοθέτηση (καθετότητα ως προς το υπόστρωμα) όσο και στο τελικό τους μήκος. Για τους πυκνωτές θα χρειαστεί στρώμα πυρήνωσης που να προσδίδει τη μικρότερη δυνατή σειριακή αντίσταση και παράλληλα να εξυπηρετεί την ανάπτυξη των νανοραβδίων με μια σχετικά μικρή απόσταση μεταξύ τους. Στη διάταξη των pixel χρησιμοποιείται επίσης το μικρότερο δυνατό πάχος seed layer που δίνει καλώς οριοθετημένες νανοδομές.

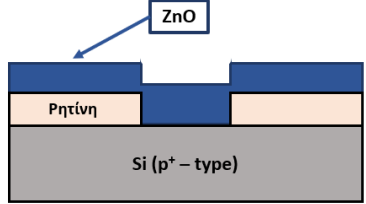
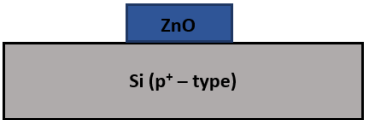
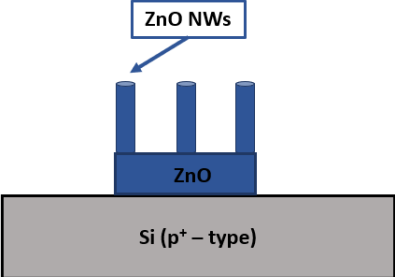
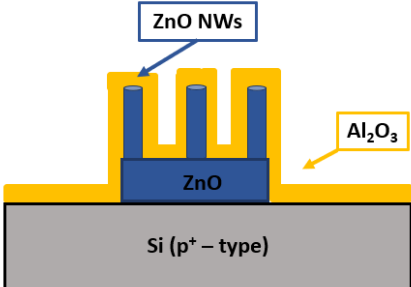
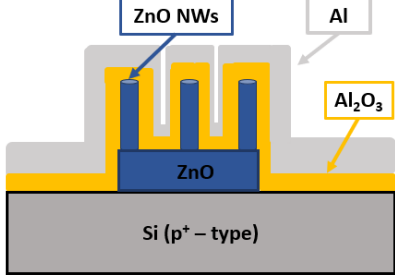
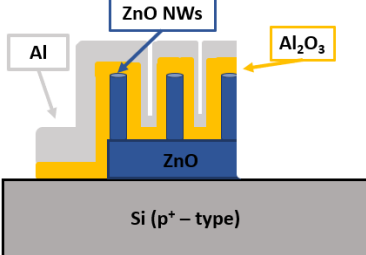
Ως προς την ανόπτηση, διαπιστώσαμε ότι επηρεάζει την οριοθέτηση των νανοδομών στο υπόστρωμα. Όμως, δε θα πραγματοποιηθεί ανόπτηση του seed layer των SSMCs, καθώς ενδέχεται να μειώσει την αγωγιμότητα του κάτω οπλισμού του πυκνωτή (των νανοσυρμάτων), εφόσον θα προφέρει τη δυνατότητα να αναδιαμορφωθούν οι κόκκοι και άρα η πιθανή έλλειψη ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα θα είναι αυτή που τελικά θα μειώσει την αγωγιμότητα τους. Για τις εφαρμογές των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων πραγματοποιείται ανόπτηση του seed layer.

5 Κεφάλαιο: Παρασκευή και χαρακτηρισμός μικροηλεκτρικών διατάξεων

Σκοπό της συγκεκριμένης πειραματικής έρευνας αποτελεί η κατασκευή μικρό – πυκνωτών στερεάς κατάστασης, τύπου MIS. Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των πυκνωτών MIS, αξιοποιείται η τεχνική ανάπτυξης νανοραβδίων, τα οποία προσφέρουν αυξημένη ενεργό επιφάνεια, που συνεπάγεται αύξηση της χωρητικότητας του πυκνωτή, εφόσον $C = \kappa \cdot \frac{A}{d}$ (εξ. 5.1), όπου $\kappa = \epsilon \cdot \epsilon_0$ η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και του κενού, A η επιφάνεια των οπλισμών του πυκνωτή και d η απόσταση των οπλισμών/ το πάχος του διηλεκτρικού. Οι μικρό – πυκνωτές αναπτύχθηκαν πάνω σε υπόστρωμα $p^+ - Si$. Επιπλέον, αξιοποιείται το εργαλείο της φωτολιθογραφίας, ώστε να σχηματιστεί πληθώρα SSMCs σε ένα μόνο δείγμα. Αυτό επιτεύχθηκε με τη σχηματοποίηση του ZnO seed layer και την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ZnO, μόνο στις προκαθορισμένες γεωμετρικές περιοχές.

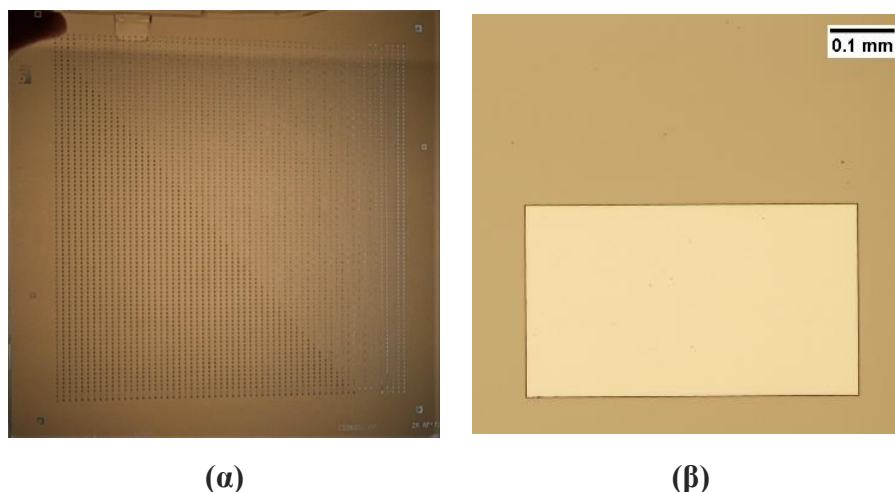
Περίληπτικά, τα στάδια κατασκευής των πυκνωτών περιλαμβάνουν, τη σχηματοποίηση του seed layer σε γεωμετρικές περιοχές αξιοποιώντας το εργαλείο της φωτολιθογραφίας, την εναπόθεση στρώματος πυρήνωσης με τη τεχνική του sputtering, την ανάπτυξη των νανοραβδίων με υδροθερμική μέθοδο (κάτω οπλισμός πυκνωτή), την εναπόθεση του διηλεκτρικού με τη τεχνική ALD, την εναπόθεση του μετάλλου (άνω οπλισμός πυκνωτή, επαφή – gate) με τη τεχνική του sputtering και τέλος το σχηματισμό των περιοχών των πυκνωτών, που πραγματοποιείται με φωτολιθογραφία και εγχάραξη του μετάλλου από χημικά λουτρά. Τα βήματα παρασκευής των μικρό – πυκνωτών δίνονται αναλυτικά στις παρακάτω ενότητες. Για να διαπιστωθεί η βελτίωση των ιδιοτήτων των μικρό – πυκνωτών με νανοραβδία ZnO, θα συγκριθούν με επίπεδους πυκνωτές αντίστοιχου διηλεκτρικού πάχους πάνω στο υπόστρωμα $p^+ - Si$.

Πίνακας 5.1: Σχηματική αναπαράσταση κατασκευής μικρό – πυκνωτών τύπου MIS σε κάθετη τομή	
Καθαρισμός υποστρώματος (piranha)	
Σχηματοποίηση υποστρώματος σε γεωμετρικές περιοχές (φωτολιθογραφία)	

<p>Εναπόθεση seed layer ZnO (sputtering)</p>	
<p>Lift off</p>	
<p>Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO</p>	
<p>Εναπόθεση διηλεκτρικού Al₂O₃ (ALD)</p>	
<p>Εναπόθεση μετάλλου Al ως άνω σπλισμός (sputtering)</p>	
<p>Σχηματοποίηση περιοχών των μικρό – πυκνωτών τύπου MIS</p>	

5.1 Σχηματοποίηση στρώματος πυρήνωσης ZnO

Σε αυτό το στάδιο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιείται η φωτολιθογραφία στα επιλεγμένα υποστρώματα. Τα δείγματα λαμβάνονται από 3 in δισκία (P/Boron, <100>, ειδικής αντίστασης = 0.001 - 0.005 Ω.cm, διάμετρος = 76.2 ± 0.63 mm, πάχος = 356 – 406 μm). Ο τόνος της φωτολιθογραφίας (θετική ή αρνητική) εξαρτάται από το σχεδιασμό της μάσκας. Η μάσκα που χρησιμοποιήσαμε για τη δημιουργία των μικρό-πυκνωτών περιλαμβάνει γεωμετρικές περιοχές που είναι διάφανες, άρα για να τις εμφανίσουμε πάνω στο υπόστρωμα, δηλαδή να μην υπάρχει ρητίνη σε αυτές τις γεωμετρικές περιοχές συγκριτικά με το σύνολο της υπόλοιπης επιφάνειας, ακολουθείται φωτολιθογραφία θετικού τόνου, τα βήματα της οποίας περιγράφονται παρακάτω. Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε περιείχε ορθογώνια παραλληλόγραμμα με συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους στον κάθετο και τον οριζόντιο άξονα (εικ. 5.1 α).



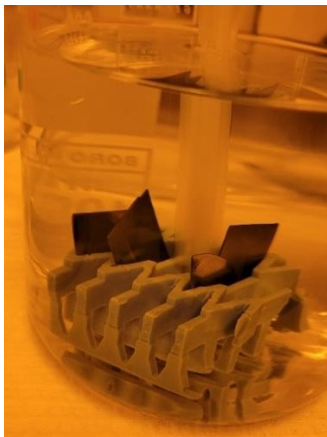
Εικόνα 5.1: (α) Μάσκα λιθογραφίας με το pattern ορθογώνιων παραλληλογράμμων για το σχηματισμό των SSMCs και (β) απεικόνιση ενός flat μικρό – πυκνωτή από οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση x10. Στη περιοχή με ανοιχτό κίτρινο και γεωμετρία ορθογώνιου παραλληλογράμμου διακρίνεται το Al (top contact) και με σκούρο κίτρινο φαίνεται το υπόστρωμα Si.

Αρχικά, ενσταλάσσεται ο HMDS και έπειτα η ρητίνη στο υπόστρωμα και υπόκεινται ξεχωριστά σε φυγοκέντριση, ρυθμίζοντας τις στροφές και το χρόνο περιστροφής σε 5000 rpm και 30 s, αντίστοιχα. Ακολουθεί η έψηση του δείγματος στο φούρνο στους 95°C για 10 min. Ύστερα, το δείγμα εκτίθεται στο UV για χρόνο 7 s. Μετά την έκθεση, το δείγμα βυθίζεται στο Developer για περίπου 1 min, όπου οπτικά παρατηρούμε την εμφάνιση των γεωμετρικών περιοχών που περιλάμβανε η μάσκα. Το δείγμα ξεπλένεται με ισοπροπανόλη, απιονισμένο νερό

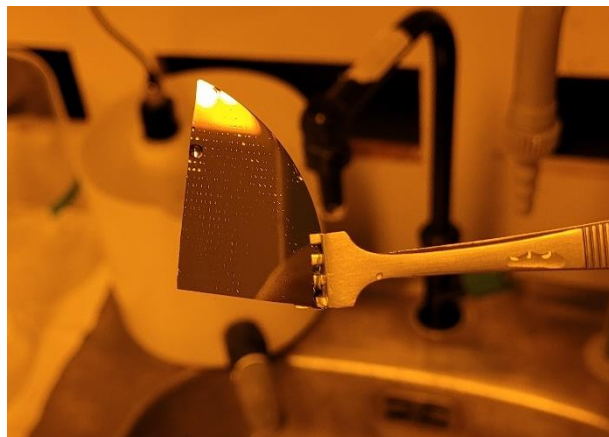
και στεγνώνεται με αέριο άζωτο. Τέλος, γίνεται παρατήρηση του στο οπτικό μικροσκόπιο, για να αποδειχθεί η επιτυχία της διαδικασίας.

5.1.1 Διεργασία lift – off

Αφού δημιουργηθούν οι γεωμετρικές περιοχές πάνω στο υπόστρωμα, ακολουθεί η εναπόθεση του στρώματος πυρήνωσης, που γίνεται με τη τεχνική του sputtering. Για τους πυκνωτές επιθυμούμε το μικρότερο δυνατό πάχος του στρώματος πυρήνωσης, ώστε να προσθέτει τη μικρότερη δυνατή σειριακή αντίσταση κατά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των πυκνωτών. Έτσι, επιλέγεται το πάχος των 30 nm ZnO για το στρώμα πυρήνωσης. Το δείγμα που προκύπτει περιλαμβάνει ZnO πάνω στη ρητίνη και πάνω στο υπόστρωμα. Επομένως, ακολουθεί το βήμα του lift – off, κατά το οποίο διαλύεται και απομακρύνεται η ρητίνη και το επίθεμα της (ZnO), αφήνοντας ZnO seed layer μόνο στις περιοχές που ερχόταν σε επαφή με το υπόστρωμα (εικ. 5.2 β). Το βήμα του lift – off πραγματοποιείται σε διάλυμα ακετόνης, χωρίς τη χρήση υπερήχων, μέχρις ότου διαλυθεί και απομακρυνθεί πλήρως η ρητίνη από το υπόστρωμα, το οποίο μπορεί να διαπιστωθεί με παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο. Το δείγμα ξεπλένεται με ισοπροπανόλη, απιονισμένο νερό και στεγνώνεται με αέριο άζωτο.



(α)



(β)

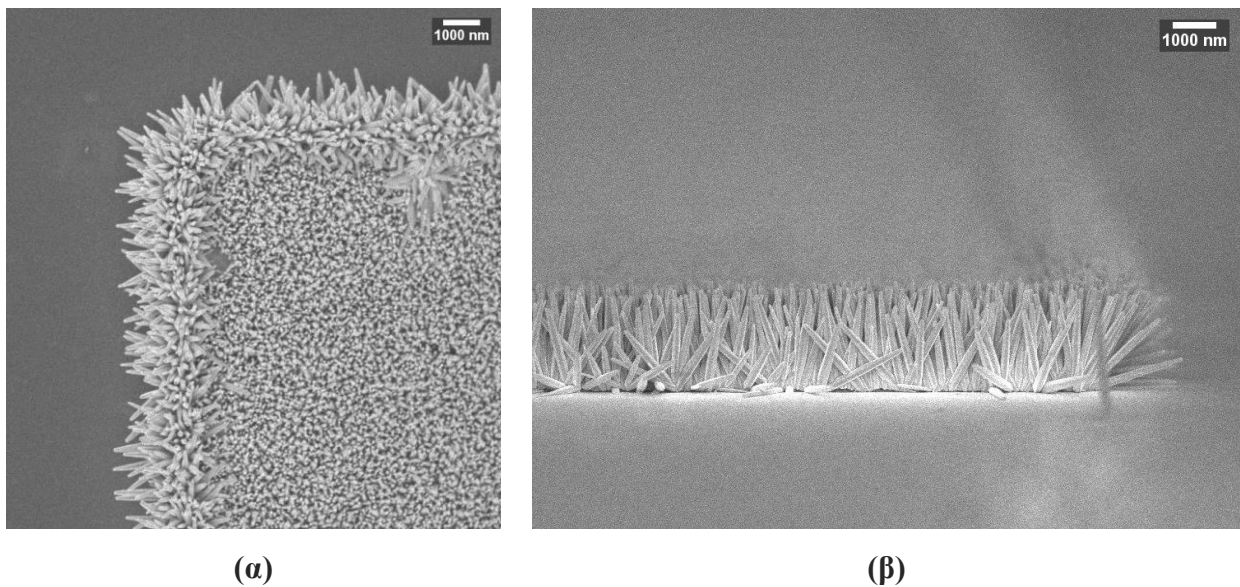
Εικόνα 5.2: (α) Διεργασία lift – off με τα δείγματα SSMCs βυθισμένα στην ακετόνη και (β) παρατήρηση δείγματος που περιέχει ZnO seed layer 10 nm μετά την έκπλυση με IPA & DI. Οι γεωμετρίες των πυκνωτών διακρίνονται από τις ανακλάσεις που προκαλούνται παρουσία νερού.

5.2 Ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO ως κάτω σπλισμός του πυκνωτή

Αφού ολοκληρωθεί η εναπόθεση του στρώματος πυρήνωσης, ακολουθεί η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO με την υδροθερμική μέθοδο. Τα νανοραβδία δομούνται ελαττώνοντας

τη συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων ZNH/HMTA στο διάλυμα DI. Μια παράμετρος, που μπορεί να αυξήσει τη χωρητικότητα του πυκνωτή, αποτελεί η ενεργός επιφάνεια. Η επιφάνεια των νανοραβδίων είναι αθροιστικά μεγαλύτερη έναντι της επιφάνειας ενός ενιαίου υμενίου. Η συγκέντρωση του διαλύματος, που θα δώσει την κατάλληλη μορφολογία νανοδομών, για την εφαρμογή των μικρό – πυκνωτών είναι τα $C = 40 \text{ mM}$, όπως διαπιστώσαμε στην [υποενότητα 4.3.4](#).

Επομένως, πραγματοποιείται η ανάπτυξη του ZnO από διάλυμα συγκέντρωσης 40 mM, πάνω στα λιθογραφημένα δείγματα, ώστε να δημιουργηθούν τα νανοραβδία. Στην εικόνα 5.3 φαίνεται σε (α) κάτοψη και (β) τομή η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO, επιλεκτικά πάνω στις γεωμετρικές περιοχές. Η υδροθερμική ανάπτυξη του ZnO ευνοεί το σχηματισμό εξωγενούς αγωγιμότητας, τύπου - n, καθώς σχηματίζονται ατέλειες, είτε από έλλειψη ατόμων οξυγόνου O^{2-} , είτε από εισχώρηση ατόμων Zn^{2+} σε θέσεις παρεμβολής στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Οπότε, ο συγκεκριμένος πυκνωτής είναι τύπου NMOS και ο ημιαγωγός έχει φορέα πλειοψηφίας τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα η περιοχή λειτουργίας του πυκνωτή που είναι η περιοχή συσσώρευσης, να δημιουργείται, όταν εφαρμόζεται στη πύλη (μέταλλο) θετική τάση.

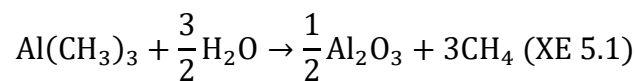


Εικόνα 5.3: Νανοραβδία ZnO πάνω σε υπόστρωμα Si (p – type) με sputtered στρώμα πυρήνωσης 30 nm που έχει υποστεί φωτολιθογραφία (α) σε κάτοψη και (β) σε τομή. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.

5.3 Εναπόθεση διηλεκτρικού υμενίου

Σε αυτό το στάδιο της διαδικασίας παρασκευής των μικρό – πυκνωτών το υπόστρωμα και τα νανοραβδία ZnO πρέπει να καλυφθούν από το διηλεκτρικό. Επίσης, στο συγκεκριμένο στάδιο εναποθέτουμε διηλεκτρικό σε ένα δείγμα $p^+ - Si$, για να κατασκευάσουμε τον επίπεδο (flat ή reference) μικρό – πυκνωτή, που θα χρησιμεύσει στο χαρακτηρισμό των πειραματικών αποτελεσμάτων όπως θα δούμε παρακάτω. Ως high – k διηλεκτρικό του πυκνωτή, δηλαδή υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, επιλέγεται η αλούμινα, Al_2O_3 . Η εναπόθεση του διηλεκτρικού πραγματοποιείται με τη τεχνική του Atomic Layer Deposition (ALD) [84],[85]. Οι εναποθέσεις του διηλεκτρικού έγιναν με το σύστημα Savannah – 100 ALD της Cambridge – Nanotech/USA, στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών.

Ως πρόδρομα αντιδρώντα χρησιμοποιήθηκαν η οργανική ένωση, τριμέθυλο – αλουμίνιο, με χημικό τύπο $(CH_3)_3Al$ (Trimethylaluminium, TMA) και το νερό, H_2O και ως φέρον αέριο (carrier gas) χρησιμοποιήθηκε το οξυγόνο. Η θερμοκρασία και η πίεση εναπόθεσης στο θάλαμο κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας διατηρήθηκαν στους $250^\circ C$ και στα 1.7×10^{-1} Torr. Ο ρυθμός εναπόθεσης δίνεται $0.94 \frac{\text{\AA}}{\text{cycle}}$, οπότε αναλόγως τον αριθμό των κύκλων, επιτυγχάνεται το επιθυμητό πάχος Al_2O_3 . Ένας κύκλος περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα, την εισροή H_2O για 0.015 s, αναμονή για 5 s, εισροή TMA για 0.015 s και αναμονή για 5 s. Επομένως, εάν επιθυμούμε να εναποθέσουμε υμένιο των 10 nm θα πραγματοποιήσουμε συνολικά 107 κύκλους με τη προαναφερθείσα σειρά. Η συνολική χημική αντίδραση της διαδικασίας δίνεται από τη ΧΕ 5.1.



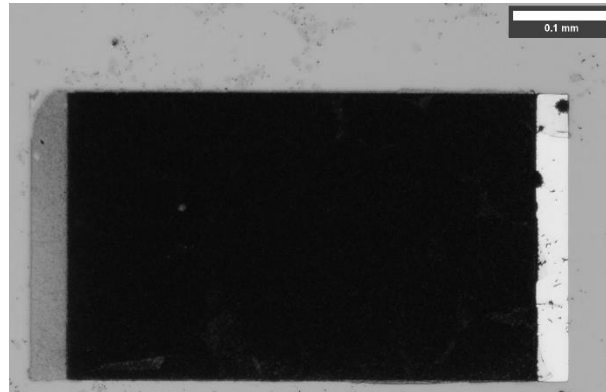
Ωστόσο, η αντίδραση αυτή διαιρείται σε δύο μέρη, το πρώτο μέρος αφορά στην είσοδο του TMA στο θάλαμο και το δεύτερο μέρος στην είσοδο του H_2O [86]. Στη περίπτωση του στρώματος πυρήνωσης έχουμε κατασκευάσει δείγματα με 30 nm πάχος ZnO. Για την εναπόθεση του διηλεκτρικού επιλέγονται τρία πάχη εναπόθεσης στα 10, 15 & 20 nm Al_2O_3 . Οπότε, έχουμε κατασκευάσει για κάθε πάχος διηλεκτρικού 2 δείγματα, συγκεκριμένα ένα με seed layer ZnO 30 nm και ένα flat, άρα συνολικά 6 διαφορετικά δείγματα. Στο πίνακα 5.2 περιλαμβάνονται πληροφορίες για τα 6 δείγματα και οι συνθήκες κατά την εναπόθεση της Al_2O_3 με ALD.

Πίνακας 5.2: Συνθήκες εναπόθεσης διηλεκτρικού Al ₂ O ₃ με ALD						
Όνομασία	NWs30_10	Flat10	NWs30_15	Flat15	NWs30_20	Flat20
Υπόστρωμα	p ⁺ – Si	p ⁺ – Si	p ⁺ – Si	p ⁺ – Si	p ⁺ – Si	p ⁺ – Si
d ₁ (seed layer) ZnO (nm)	30	-	30	-	30	-
CG (Συγκέντρωση α-νάπτωσης) ZnO (mM)	40	-	40	-	40	-
d ₂ Al ₂ O ₃ (nm)	10	10	15	15	20	20
Τεναπόθεσης (°C)	250	250	250	250	250	250
P (Torr)	1.7 x 10 ⁻¹	1.7 x 10 ⁻¹	1.7 x 10 ⁻¹	1.7 x 10 ⁻¹	1.7 x 10 ⁻¹	1.7 x 10 ⁻¹
Rρυθμός εναπόθεσης (Å/cycle)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
t _{H2O} (s)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
t _{wait} (s)	5	5	5	5	5	5
t _{TMA} (s)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
t _{wait} (s)	5	5	5	5	5	5
Αριθμός κύκλων	107	107	160	160	214	214

5.4 Σχηματισμός επαφής και διαμόρφωση των μικρό – πυκνωτών

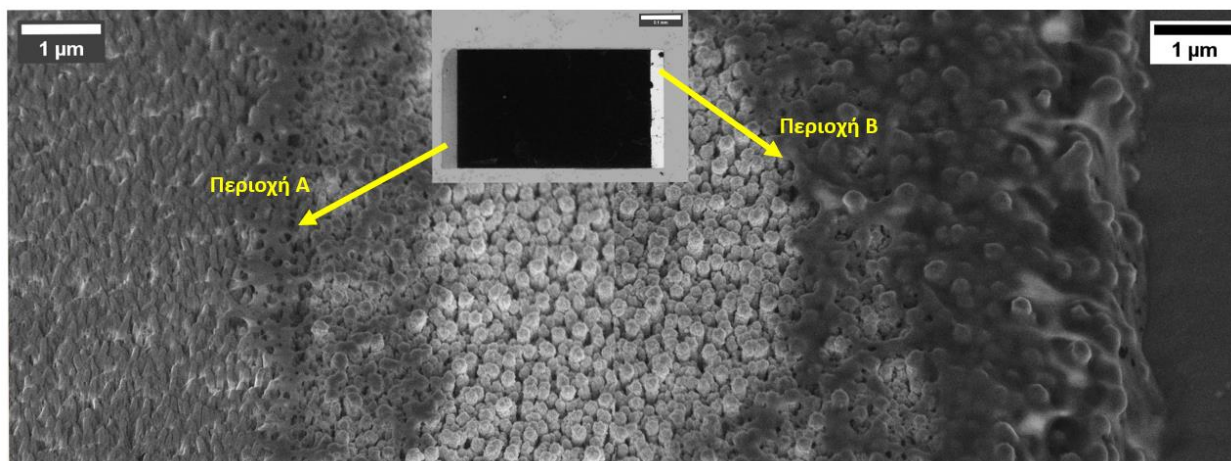
Ακολουθεί η εναπόθεση Al σε πάχος 200nm με τη τεχνική του sputtering. Το Al δραματίζει τον άνω οπλισμό του πυκνωτή. Σε αυτό το στάδιο πρέπει το Al να σχηματοποιηθεί, ώστε να κατέχει το ίδιο γεωμετρικό σχήμα με τις περιοχές που περιλαμβάνουν νανοραβδία ZnO. Αυτό καθίσταται δυνατό μέσω της φωτολιθογραφίας και επακόλουθης εγχάραξης του Al από συγκεκριμένο χημικό διάλυμα που καλείται εγχαράκτης αλουμινίου (aluminum etchant). Εξίσου εγχάραξη θα υποστούν και οι flat μικρό – πυκνωτές, ώστε να αποκτήσουν το ίδιο γεωμετρικό σχήμα με τις διατάξεις των NWs και να μπορούν να συγκριθούν. Στην εικόνα 5.4 διακρίνουμε ένα device με νανοραβδία στη τελική του μορφή που έχει ληφθεί με οπτική μικροσκοπία. Η μαύρη περιοχή παριστάνει τα νανοραβδία, τα οποία έχουν καλυφθεί από την Al₂O₃

και το Al. Στη δεξιά περιοχή (φωτεινό άσπρο) υπάρχει μόνο η Al_2O_3 και το Al, πάνω στο υπόστρωμα πυριτίου, ενώ αριστερά της εικόνας (αχνό γκρι) τα νανοραβδία έχουν εγχαρακτεί από τη διαδικασία του Al.



Εικόνα 5.4: Τελική διάταξη ενός device από οπτική μικροσκοπία σε μεγέθυνση x10.

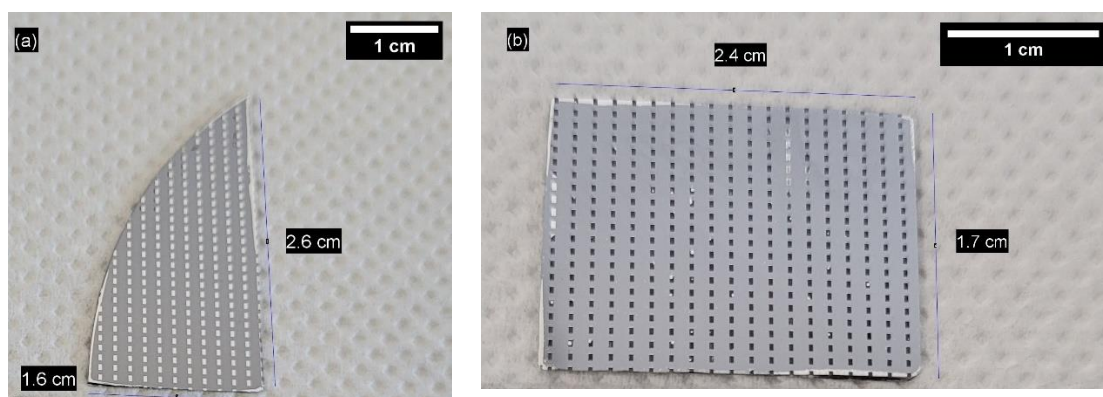
Μετά την εναπόθεση Al σε όλο το υπόστρωμα, ακολουθεί η φωτολιθογραφία κατά την οποία η ρητίνη προστατεύει τις γεωμετρικές περιοχές όπου βρίσκονται ανεπτυγμένα τα νανοραβδία. Επειδή, θέλουμε να εξασφαλίσουμε ότι, οι περιοχές των νανοραβδίων θα παραμείνουν κάθετες ως προς το υπόστρωμα όσο διεξάγουμε τις ηλεκτρικές μετρήσεις, πρέπει να σχεδιάσουμε τον άνω οπλισμό, έτσι ώστε να συλλέγουμε τη πληροφορία που θέλουμε, χωρίς να απαιτείται να ακουμπάμε πάνω στη περιοχή των νανοραβδίων. Αυτό καθίσταται εφικτό με τη σχηματοποίηση των γεωμετρικών περιοχών του Al με μια μικρή μετατόπιση ως προς τα νανοραβδία, ώστε μικρή επιφάνεια του Al να «πατάει» εκτός των περιοχών (εικ. 5.5, περιοχή B) που περιέχουν νανοραβδία. Η περιοχή A της εικόνας 5.5 δείχνει την απόληξη του device που έχει εγχαρακθεί από το etchant Al και δε συμμετέχει στη χωρητικότητα του τελικού πυκνωτή. Το τελικό δείγμα περιλαμβάνει πληθώρα μικρό – πυκνωτών.



Εικόνα 5.5: Η περιοχή Α αναπαριστά την απόληξη του device που έχει εγχαραχθεί από το etchant Al και δε συνεισφέρει στη χωρητικότητα του πυκνωτή. Η περιοχή Β αναπαριστά τη περιοχή που επιλέγεται να ακουμπά η ακίδα στις ηλεκτρικές μετρήσεις, εκτός των NRs ZnO. Το ένθεμα αποτελεί μακροσκοπική απεικόνιση του device, ενώ οι εικόνες με τα NRs ZnO έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.

5.5 Πειραματικά αποτελέσματα & χαρακτηρισμός μικρό-πυκνωτών

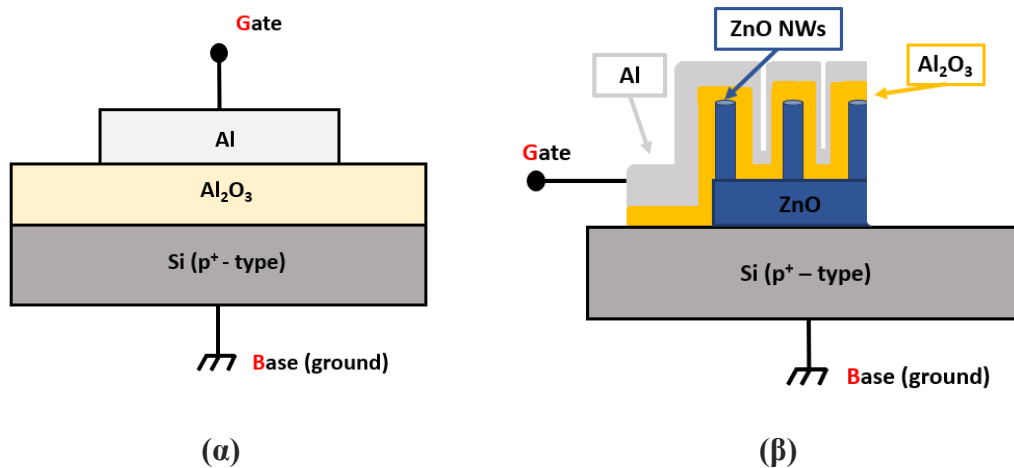
Σε αυτό το στάδιο ακολουθεί ο οπτικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των μικρό – πυκνωτών, με σκοπό να αναλυθούν οι ιδιότητες τους. Οι τρισδιάστατες διατάξεις με νανοραβδία θα συγκριθούν με τις αντίστοιχες επίπεδες διατάξεις, που αποτελούνται από ίδιο πάχος διηλεκτρικού, για να διαπιστωθεί η αύξηση στην ενεργό επιφάνεια. Στην εικόνα 5.6 απεικονίζονται οι επίπεδοι πυκνωτές **Flat10** και οι πυκνωτές με νανοραβδία **NWs30_10** με διηλεκτρικό Al_2O_3 στα 10 nm. Παρατηρούμε ότι σε κάθε δείγμα χωράει πληθώρα μικρό – πυκνωτών, συγκεκριμένα το δείγμα Flat10 περιλαμβάνει περίπου 341 ορθογώνιους παραλληλόγραμμους πυκνωτές και το δείγμα NWs30_10, επιφάνειας 4.1 cm^2 , υπάρχουν 380 διαφορετικοί πυκνωτές.



Εικόνα 5.6: Μακροσκοπική απεικόνιση των μικρό – πυκνωτών (α) Flat10 και (β) NWs30_10.

5.5.1 Χαρακτηριστικές C – V, C – F και I – V των μικρό – πυκνωτών αναφοράς

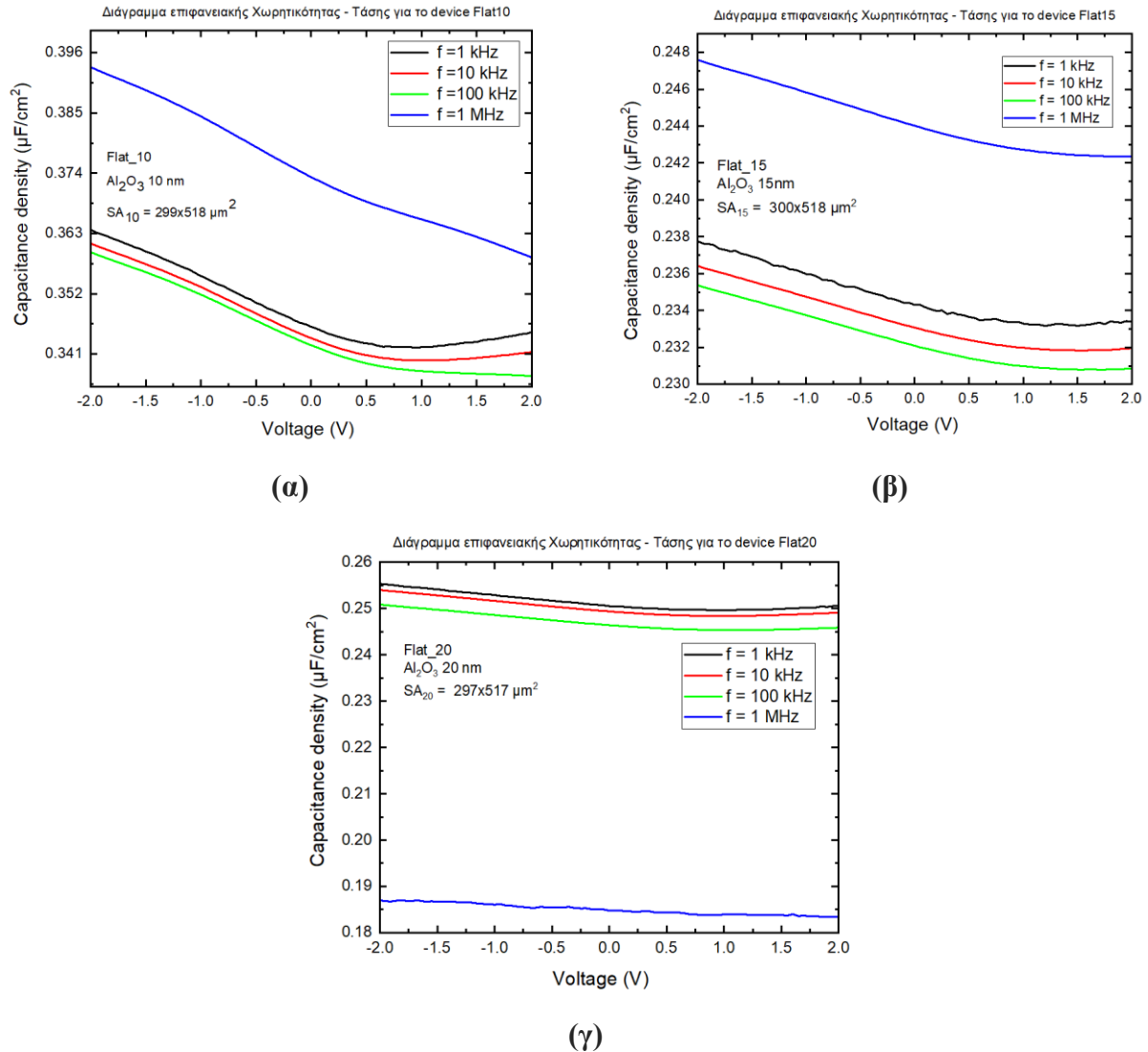
Με σκοπό τη σύγκριση των μικρό – πυκνωτών (SSMCs) βασισμένων σε νανοραβδία ZnO, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή SSMCs αναφοράς (Reference ή Flat) που ακολουθούσαν τη διαστρωμάτωση $p^+ - \text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Κατασκευάστηκαν τριών ειδών πυκνωτές reference με τρία διαφορετικά πάχη διηλεκτρικού, συγκεκριμένα 10, 15 και 20 nm Al_2O_3 . Οι reference μικρό – πυκνωτές δεν περιλαμβάνουν στρώμα πυρήνωσης ZnO. Το ZnO seed layer θα δρούσε ως διηλεκτρικό, με αποτέλεσμα τη μείωση της χωρητικότητας των πυκνωτών, διότι θα συνέβαλε στην αύξηση του πάχους του διηλεκτρικού. Στην εικόνα 5.7 αναπαρίστανται σχηματικά (α) οι flat και (β) οι νανοδομημένοι μικρό – πυκνωτές.



Εικόνα 5.7: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτών (α) reference και (β) NWs κατά τη διαδικασία ηλεκτρικών μετρήσεων. (δυο σχηματικά με το άλλο να είναι το 3D)

Οι flat μικρό – πυκνωτές, δεδομένης της αλληλουχίας των υλικών αναμένεται να παρουσιάζουν συμπεριφορά MIM πυκνωτή, σε σύγκριση με τους νανοδομημένους, των οποίων η συμπεριφορά MIM ή MIS θα εξαρτηθεί από την αγωγιμότητα των ZnO NWs. Η αγωγιμότητα των ZnO NWs συνδέεται άμεσα τη παρουσία ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Αναμένεται οι flat reference μικρό – πυκνωτές να παρουσιάζουν σταθερή επιφανειακή πυκνότητα χωρητικότητας συναρτήσει της τάσης, δεδομένου ότι ακολουθούν τη διάταξη MIM. Ωστόσο, στη ρεαλιστική διάταξη πυκνωτών είναι αδύνατο να προκύψει σταθερή χωρητικότητα, λόγω παρουσίας ατελειών στο διηλεκτρικό και στις διεπιφάνειες μετάλλου – διηλεκτρικού ή/και ημιαγωγού – διηλεκτρικού. Παρόλα αυτά, από τις εικόνες 5.8, που δίνονται οι χαρακτηριστικές επιφανειακή πυκνότητας χωρητικότητας συναρτήσει της τάσης για τους SSMCs με

10, 15 και 20 nm Al₂O₃, μετρημένες σε 4 διαφορετικές συχνότητες (1, 10, 100 kHz και 1 MHz) και για τάσεις $-2V < V_{\text{applied}} < 2V$, παρατηρούμε ότι η επιφανειακή πυκνότητα χωρητικότητας είναι πρακτικά σταθερή με τη ποσοστιαία μεταβολή να είναι περίπου κατά 4% μεγαλύτερη σε αρνητικές τιμές τάσεων.



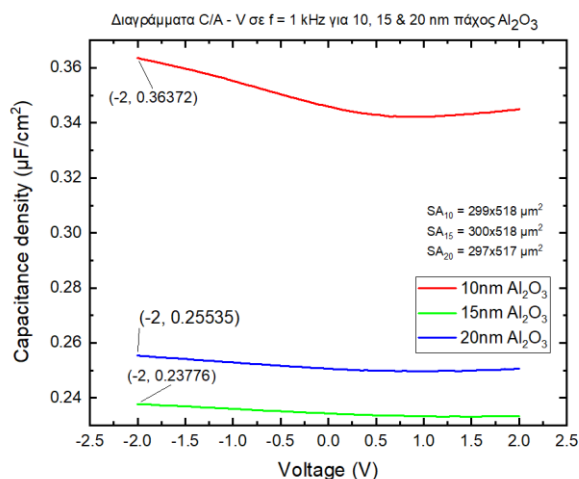
Εικόνα 5.8: Χαρακτηριστικές καμπύλες C – V των reference SSMCs για τους (α) Flat10, (β) Flat15 και (γ) Flat20.

Θεωρητικά μπορούμε να υπολογίσουμε τη τιμή επιφανειακής χωρητικότητας που αναμένουμε για ένα SSMCs με τα παραπάνω χαρακτηριστικά και να συγκρίνουμε τις θεωρητικές τιμές με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις. Η θεωρητική επιφανειακή πυκνότητα χωρητικότητας για τους πυκνωτές reference θα υπολογιστεί από την εξίσωση 5.1, $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \Rightarrow \frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d}$ (εξ. 5.2) χρησιμοποιώντας τις τιμές, για τη διηλεκτρική σταθερά του κενού, $\epsilon_0 =$

$8.85 \times 10^{12} \frac{F}{m}$, για τη διηλεκτρική διαπερατότητα της αλούμινας, $\epsilon_{\theta\epsilon\omega\tau\eta\tau\iota\kappa\acute{o}} = 10$ και για κάθε πάχος διηλεκτρικού, $d = 10, 15$ ή 20 nm.

Πίνακας 5.3: Τιμές χωρητικότητας ανά επιφάνεια των SSMCs Flat10, Flat15 & Flat20 για συχνότητα $f=1$ kHz.

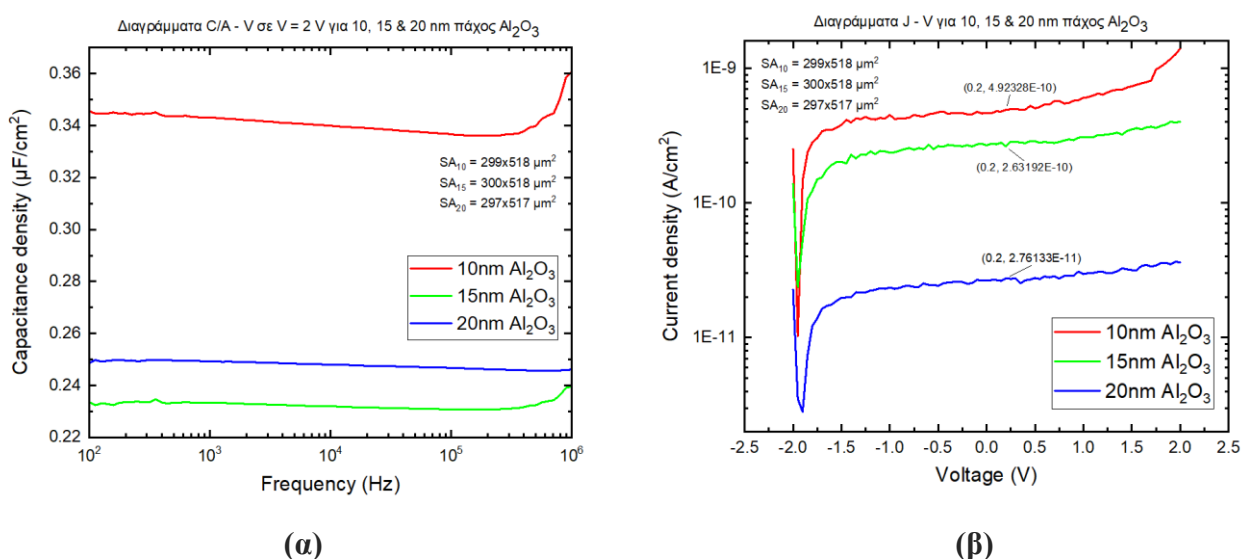
Στήλη A: θεωρητικές τιμές	Στήλη B: Πειραματικές τιμές	Στήλη Γ: Αναμενόμενες τιμές
$C_{\max, \theta\epsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}^{10} = 0.89 \frac{\mu F}{cm^2}$	$C_{\max, \pi\epsilon\iota\rho\alpha\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{o}}^{10} = 0.36 \frac{\mu F}{cm^2}$	-
$C_{\max, \theta\epsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}^{15} = 0.59 \frac{\mu F}{cm^2}$	$C_{\max, \pi\epsilon\iota\rho\alpha\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{o}}^{15} = 0.24 \frac{\mu F}{cm^2}$	$C_{\pi, \alpha\lambda\alpha\mu\epsilon\nu\acute{o}\mu\epsilon\nu\omicron}^{15} = 0.36 \times \frac{10}{15} = 0.24 \frac{\mu F}{cm^2}$
$C_{\max, \theta\epsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}^{20} = 0.44 \frac{\mu F}{cm^2}$	$C_{\max, \pi\epsilon\iota\rho\alpha\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{o}}^{20} = 0.26 \frac{\mu F}{cm^2}$	$C_{\pi, \alpha\lambda\alpha\mu\epsilon\nu\acute{o}\mu\epsilon\nu\omicron}^{20} = 0.36 \times \frac{10}{20} = 0.18 \frac{\mu F}{cm^2}$



Η στήλη A του πίνακα 5.3 περιλαμβάνει τις μέγιστες θεωρητικές τιμές επιφανειακής πυκνότητας χωρητικότητας όλων των reference πυκνωτών, η στήλη B περιλαμβάνει τις πειραματικές τιμές τους όπως προκύπτουν από τα διαγράμματα C – V για συχνότητα $f = 1$ kHz και η στήλη Γ περιλαμβάνει τις αναμενόμενες τιμές που θα έπρεπε να έχουν οι πυκνωτές Flat15 και Flat20, αναλόγως της πειραματικής τιμής που λαμβάνουμε από το πυκνωτή Flat10. Παρατηρούμε ότι για τους πυκνωτές reference Flat10 και Flat15 η απόκλιση της πειραματικής τιμής από τη θεωρητική είναι περίπου 60%, ενώ στον Flat20 η απόκλιση είναι περίπου 40%. Οι αποκλίσεις στις τιμές της C_D για κάθε πυκνωτή reference διαφορετικού πάχους διηλεκτρικού αναμένουμε να οφείλονται στην αλληλεπίδραση αλουμινίου – αλούμινας.

Συγκεκριμένα, από προγενέστερες έρευνες του εργαστηρίου έχει αποδειχθεί ότι η εναπόθεση αλουμινίου με τη τεχνική του RF magnetron sputtering πάνω σε οξείδιο του αλουμι-

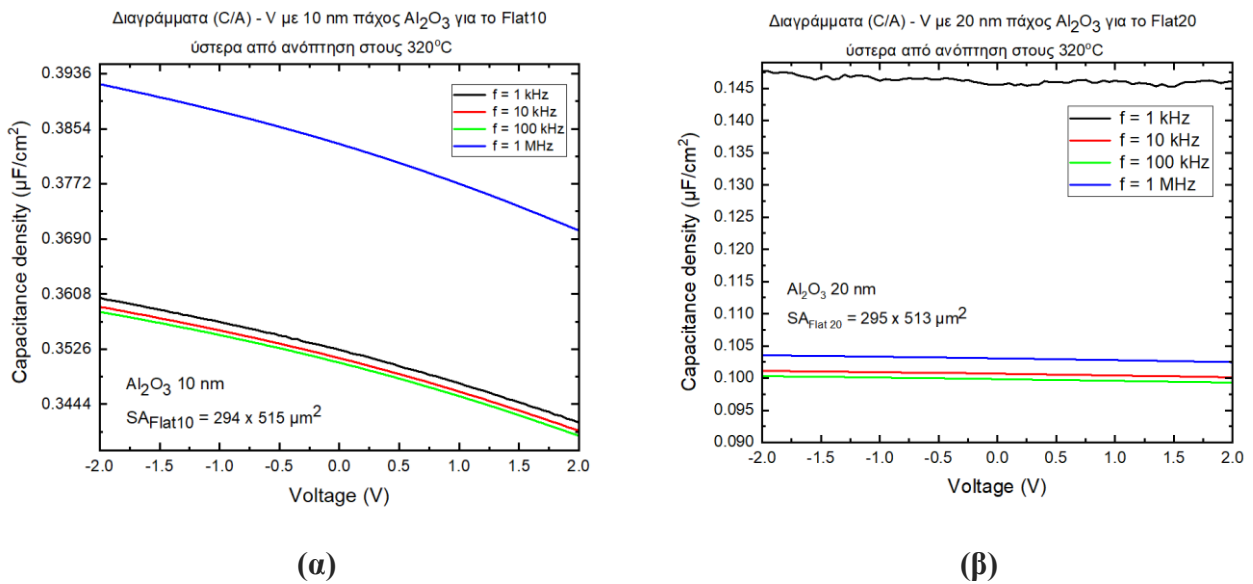
νίου, δημιουργεί ένα μη στοιχειομετρικό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου, μόλις μερικών νανομέτρων, περίπου 5 nm, καθώς το Al προσροφά οξυγόνα του διηλεκτρικού. Αυτό το «παρασιτικό» στρώμα στη διεπιφάνεια Al/Al₂O₃ αυξάνει το πάχος του διηλεκτρικού, με αποτέλεσμα να μειώνει τη θεωρητικά αναμενόμενη χωρητικότητα. Πόσο μάλλον, όταν τα πάχη διηλεκτρικού που εναποτίθενται κυμαίνονται σε μερικά δεκάδες νανόμετρα, η επιρροή του «παρασιτικού» στρώματος είναι δεσπόζουσα στις ηλεκτρικές μετρήσεις [87],[88]. Οι Flat20 παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά από την αναμενόμενη, συγκριτικά με τους Flat10 και Flat15.



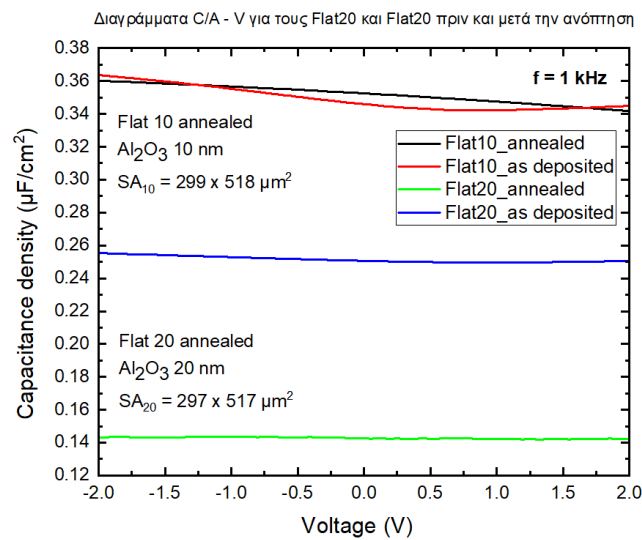
Εικόνα 5.9: Χαρακτηριστικές καμπύλες (α) C – F και (β) J – V των reference SSMCs, Flat10, Flat15 και Flat20.

Αρχικά, ο Flat20 παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στις υψηλές συχνότητες και συγκεκριμένα φαίνεται η χωρητικότητα του να μειώνεται, όταν για τους Flat10 και Flat15 η χωρητικότητα αυξάνεται, το οποίο οφείλεται στη συχνότητα συντονισμού διεπιφανειακών παγίδων φορτίων. Επιπλέον, ο Flat20 έχει μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα χωρητικότητας από τη θεωρητικά αναμενόμενη με απόκλιση κατά 40%. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε σφάλματα κατά τη πειραματική διαδικασία. Με σκοπό τη περαιτέρω διακρίβωση του προβλήματος οι μικρό – πυκνωτές Flat10 και Flat20 υπέστησαν ανόπτηση σε ειδικό φούρνο στους 320°C υπό αδρανή ατμόσφαιρα N₂ για 1h. Από τις εικόνες 5.10 (α) παρατηρούμε ότι ο Flat10 έχει διατηρήσει σταθερές τιμές και συμπεριφορά στην επιφανειακή πυκνότητα χωρητικότητας μετά την ανόπτηση, ενώ στον Flat20 η χωρητικότητα ανά επιφάνεια μειώθηκε κατά 40% συγκριτικά με τη τιμή της πριν την ανόπτηση για f = 1 kHz (εικ. 5.11). Αυτό είναι χαρακτηριστικό ύπαρξης μεγάλου αριθμού διεπιφανειακών ατελειών. Επομένως, ο Flat20 δε θα χρησιμοποιηθεί από εδώ και πέρα στην ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Άρα, η πειραματική ανάλυση όσον

αφορά του Flat μικρό - πυκνωτές θα περιλαμβάνει μόνο τα δύο πάχη διηλεκτρικού στα 10 nm & 15 nm.



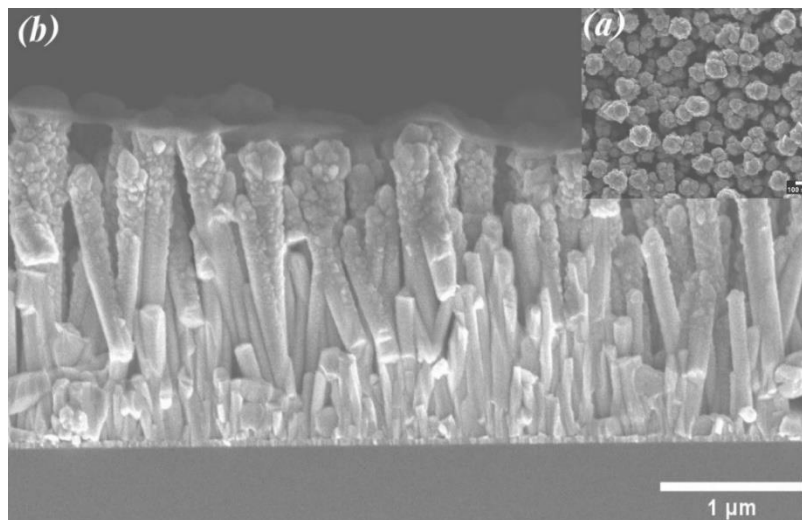
Εικόνα 5.10: Χαρακτηριστικές καμπύλες $C_D - V$ των reference μικρό - πυκνωτών (α) Flat10 και (β) Flat20 μετά από ανόπτηση.



Εικόνα 5.11: Σύγκριση χαρακτηριστικών καμπυλών $C_D - V$ των reference μικρό - πυκνωτών, Flat10 και Flat20 πριν και μετά την ανόπτηση.

5.5.2 Χαρακτηριστικές C – V, C – F και I – V των SSMCs με νανοραβδία ZnO

Στη παρούσα υποενότητα παρουσιάζεται η μελέτη των καμπυλών επιφανειακής πυκνότητας χωρητικότητας συναρτήσεως της συχνότητας ή της τάσης, C – F ή C – V και των καμπυλών πυκνότητας ρεύματος συναρτήσεως της τάσης, J – V για τους SSMCs με νανοραβδία ZnO (NWs ZnO) που ακολουθούν τη διαστρωμάτωση $p^+ - \text{Si}/\text{ZnO seed layer}/\text{ZnO Nanowires}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Κατασκευάστηκαν πυκνωτές NWs ZnO που διέφεραν στο πάχος του διηλεκτρικού, συγκεκριμένα έγινε εναπόθεση για 10, 15 και 20 nm Al_2O_3 . Η εναπόθεση του seed layer ZnO έγινε με sputtering και είχε πάχος ~30 nm για όλους τους πυκνωτές. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους πυκνωτές με ορθογώνια παραλληλόγραμμα σχήματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για συχνότητες 1, 10, 100 και 1000 kHz. Στην υποενότητα 5.5.1 διαπιστώσαμε ότι οι μικρό – πυκνωτές Flat20 δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση, καθώς αποδείχθηκε ότι έχουν πειραματικό σφάλμα που εντοπίζεται στην εναπόθεση του διηλεκτρικού.



Εικόνα 5.12: Απεικόνιση τελικού device από FE-SEM του INN (α) κάτοψη NRs ZnO με Al_2O_3 και Al και (β) τομή NRs ZnO με Al_2O_3 και Al.

Στην εικόνα 5.13 παρουσιάζεται σε κάθετη τομή ένα device στο τελικό του στάδιο και εφόσον έχει μετρηθεί ηλεκτρικά. Από την ανάλυση της εικόνας SEM με το ImageJ προκύπτουν οι πληροφορίες για το ύψος των νανοραβδίων, τη διάμετρο, τη πυκνότητα και το ποσοστό κά-

λυψης τους από το Al κατά προσέγγιση, τα οποία συνοψίζονται στο πίνακα 5.5. Για να υπολογίσουμε την αύξηση στην ενεργό επιφάνεια των νανοραβδίων (A_{NWs}) ως προς τις αντίστοιχες επίπεδες διατάξεις (A_{Flat}) θεωρούμε μια μοναδιαία επιφάνεια διαστάσεων $0.3 \mu m^2$ στην οποία βρίσκουμε ότι χωράνε κατά προσέγγιση 2 νανοραβδία, όπως διαπιστώνουμε από την ανάλυση των εικόνων SEM. Μπορούμε να υπολογίσουμε τη θεωρητική και τη πειραματική αύξηση της A_{NWs} . Στη πραγματικότητα, παρατηρούμε ότι το Al καλύπτει μόνο το 1/3 του συνολικού ύψους των νανοραβδίων, γεγονός που θα λάβουμε υπόψιν στις παρακάτω μετρήσεις. Η αύξηση στην ενεργό επιφάνεια θα υπολογισθεί αξιοποιώντας την εξίσωση: $\frac{A_{NWs}}{A_{Flat}} = \frac{2 \times (0.3 \mu m^2 + 2\pi rh)}{0.3 \mu m^2}$ (εξ. 5.5), όπου r και h η ακτίνα και το ύψος των νανοραβδίων, αντίστοιχα.

$$\text{Για τη θεωρητική τιμή: (εξ 5.5 \& Πίνακας 5.5)} \Rightarrow \frac{A_{NWs}}{A_{Flat}} = \frac{2 \times (0.3 \mu m^2 + \pi \cdot d \cdot h)}{0.3 \mu m^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{A_{NWs}}{A_{Flat}} \right)_{\text{θεωρητικό}} = 7 \text{ (εξ. 5.6)}$$

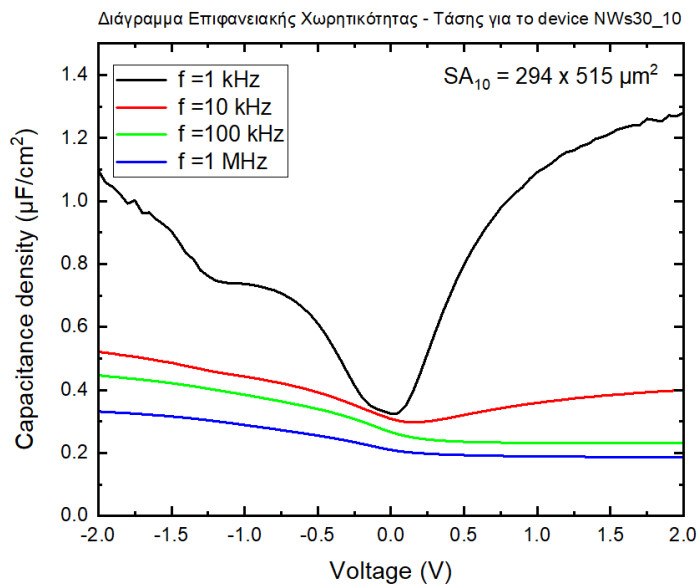
$$\text{Για την αναμενόμενη τιμή: (εξ 5.5 \& Πίνακας 5.5)} \Rightarrow \frac{A_{NWs}}{A_{Flat}} = \frac{2 \times (0.3 \mu m^2 + \pi \cdot d \cdot (\frac{1}{3}h))}{0.3 \mu m^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{A_{NWs}}{A_{Flat}} \right)_{\text{Πειραματικό}} = 4 \text{ (εξ. 5.7)}$$

Πίνακας 5.4: Πειραματικές τιμές διαστάσεων NRs ZnO των SSMCs NWs30_10, NWs30_15 & NWs30_20.	
Φυσικό μέγεθος	Τιμή
Πάχος Al ₂ O ₃ (nm)	10
Ύψος (μm)	1.5
Διάμετρος (nm)	160

Από την παραπάνω ανάλυση των οπτικών αποτελεσμάτων προκύπτει η θεωρητική και αναμενόμενη αύξηση της ενεργούς επιφάνειας των διατάξεων που περιλαμβάνουν νανοραβδία για τα NWs30_10. Συγκεκριμένα, θεωρητικά αναμένεται ότι τα νανοραβδία θα φέρουν 7 φορές μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια σε σύγκριση με τους επίπεδους πυκνωτές. Ωστόσο, στη πραγματικότητα μόνο το 1/3 του μήκους των νανοραβδίων φαίνεται να έχει καλυφθεί από αλουμίνιο, οπότε αναμένεται να φέρουν μόνο κατά 4 φορές μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια σε σύγκριση με

τους επίπεδους πυκνωτές. Από την ανάλυση των ηλεκτρικών μετρήσεων για τους πυκνωτές με νανοραβδία, αναμένουμε να ακολουθούν τη τυπική συμπεριφορά MIS στις χαρακτηριστικές $C - V$, όπως πράγματι παρατηρείται από την εικόνα 5.14, ενώ η συχνότητα λειτουργίας των NWs μικρό – πυκνωτών προκύπτει $f = 1$ kHz. Για μεγαλύτερες συχνότητες υπάρχει μια έντονη πτώση της χωρητικότητας στην περιοχή συσσώρευσης φορέων πλειονότητας (θετικές τάσεις), κάτι που οφείλεται στο χαρακτηριστικό χρόνο τ του πυκνωτή.



Εικόνα 5.13: Χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας ανά επιφάνεια (C/A) συναρτήσει της τάσης για το NWs30_10 σε διαφορετικές συχνότητες.

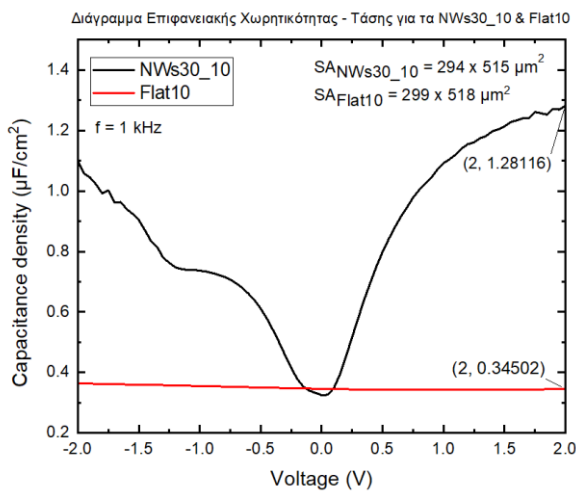
Στην εικόνα 5.14 παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές επιφανειακής πυκνότητας χωρητικότητας συναρτήσει της τάσης για τους μικρό – πυκνωτές NWs30_10 και Flat10, σε 4 διαφορετικές συχνότητες (1, 10, 100 kHz και 1 MHz). Αρχικά, επιβεβαιώνεται ότι τα devices NWs30_10 έχουν τυπική $n - type$ συμπεριφορά, ενός πυκνωτή MIS, με διακριτές περιοχές συσσώρευσης (accumulation), εξάντλησης (depletion) και αναστροφής (inversion). Συγκεκριμένα, για συχνότητα 1 kHz (εικόνα 5.14 (α), μαύρη καμπύλη) παρατηρούμε:

- Περιοχή συσσώρευσης (accumulation) για τάσεις $V_{accumulation} > 0.7$ V
- Περιοχή εξάντλησης (depletion) για τάσεις 0.1 V $< V_{depletion} < 0.7$ V
- Περιοχή αναστροφής (inversion) για τάσεις $V_{inversion} < 0.1$ V

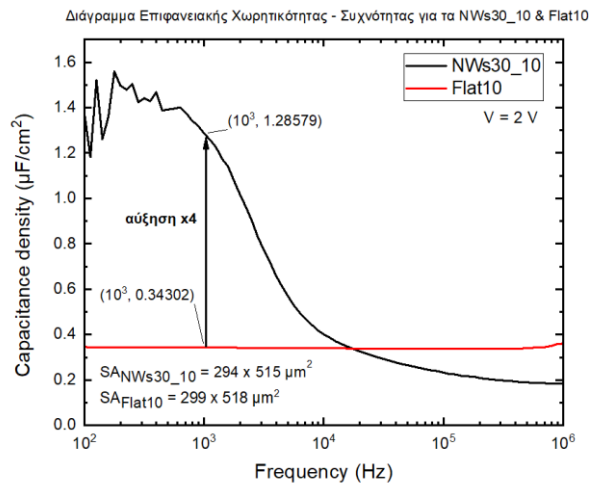
Παρατηρούμε για τάσεις $-2\text{ V} < V_{\text{depletion}} < 0\text{ V}$ τη παρουσία ενός χαρακτηριστικού σκαλοπατιού, το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη σταθερών ή ευκίνητων φορτίων στο εσωτερικό της Al_2O_3 , στο εσωτερικό των νανοραβδίων ZnO ή την ύπαρξη διεπιφανειακών καταστάσεων και παγίδων, που μπορούν να καταληφθούν από φορτία και να δώσουν αυτό το συνολικό συντονισμό για $f = 1\text{ kHz}$.

Στη συνέχεια, παρατηρούμε με την αύξηση της συχνότητας από 1 kHz έως 1 MHz , τη μείωση της χωρητικότητας διαδοχικά, όπως αναμένεται και συμπεραίνουμε ότι η συχνότητα λειτουργίας της παρούσας διάταξης είναι το $f = 1\text{ kHz}$ και η περιοχή λειτουργίας τα $V = 2\text{ V}$. Με τη μείωση της συχνότητας παρατηρείται καθαρά η παράλληλη μετατόπιση των καμπυλών $C - V$ στον άξονα της χωρητικότητας σε μεγαλύτερες τιμές. Στις εικόνες 5.15 συγκρίνουμε τα αποτελέσματα μεταξύ NWs30_10 και Flat10 για συχνότητα λειτουργίας των μικρό – πυκνωτών $f = 1\text{ kHz}$ στις χαρακτηριστικές $C/A - V$ και για τάση λειτουργίας $V = 2\text{ V}$ στις χαρακτηριστικές $C/A - f$. Στις εικόνες 5.15 (α) και (β) παρατηρούμε χαρακτηριστικά το τετραπλασιασμό της χωρητικότητας των μικρό – πυκνωτών με νανοραβδία ZnO , συγκριτικά με τους επίπεδους μικρό – πυκνωτές. Επομένως, οι ηλεκτρικές μετρήσεις έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία την οπτική ανάλυση. Καθώς από την οπτική ανάλυση υπολογίσαμε τον τετραπλασιασμό της ενεργούς επιφάνειας των μικρό – πυκνωτών με νανοραβδία, όπως και οι ηλεκτρικές μετρήσεις έδειξαν την αύξηση της χωρητικότητας εξίσου κατά ένα παράγοντα 4.

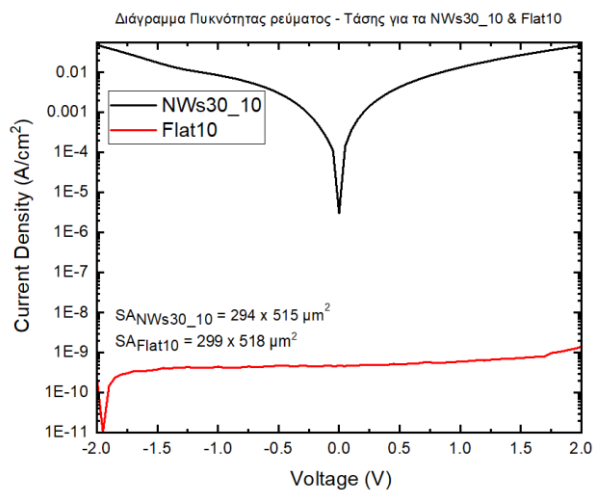
Ο μικρό – πυκνωτής NWs30_10 έχει σχετικά υψηλό ρεύμα διαρροής όπως παρατηρείται από την εικόνα 5.15 (γ) και αυτό οφείλεται στο λεπτό στρώμα διηλεκτρικού $10\text{ nm Al}_2\text{O}_3$, καθώς και στις κατασκευαστικές ατέλειες που μπορεί να φέρει η Al_2O_3 κατά την εναπόθεση της με ALD. Καθίσταται σημαντικό να διασαφηνιστεί ότι, λόγω της νανοδόμησης της επιφάνειας, προκύπτουν νήματα, που φέρουν κατασκευαστικές ατέλειες, με αποτέλεσμα η επιφάνεια τους να καθίσταται αδρή και με αιχμές σε σύγκριση με μια ενιαία επιφάνεια. Επομένως, η νανοδόμηση της επιφάνειας επιφέρει τοπική αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου και κατά συνέπεια του ρεύματος διαρροής. Καταληκτικά, μεγαλύτερη επιφάνεια συνεπάγεται εξίσου μεγαλύτερο ρεύμα διαρροής, οπότε αθροιστικά οι παραπάνω παράγοντες προσδίδουν τη μεγάλη πυκνότητα ρεύματος. Ένας τρόπος να αποφευχθεί αυτό το γεγονός, είναι μέσω της εξομάλυνσης της νανοδομημένης επιφάνειας. Παρά το μεγάλο ρεύμα διαρροής, καταφέραμε να τετραπλασιάσουμε την χωρητικότητα, συγκριτικά με τους επίπεδους πυκνωτές.



(α)

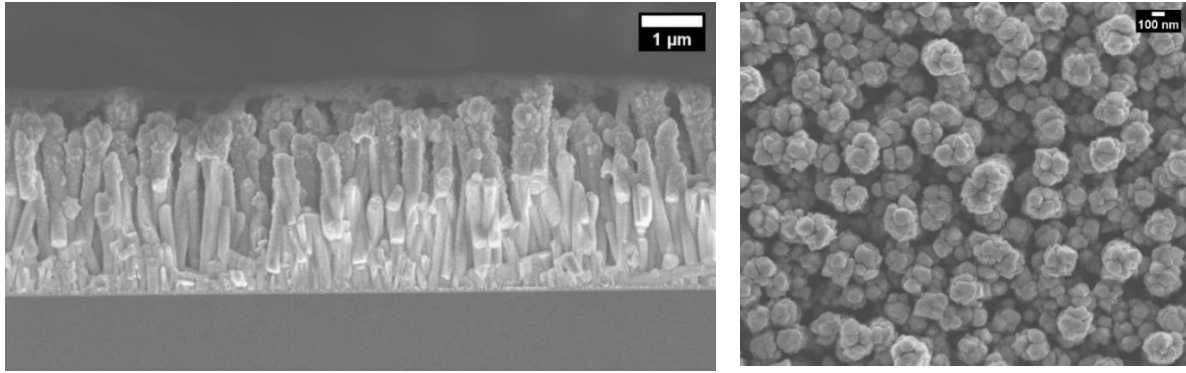


(β)



(γ)

Εικόνα 5.14: Χαρακτηριστικές καμπύλες (α) Επιφανειακής πυκνότητας χωρητικότητας (C_D) συναρτήσει της τάσης, (β) C_D συναρτήσει της συχνότητας και (γ) πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της τάσης για τους SSMCs NWs30_10 και Flat10.



(α)

(β)

Εικόνα 5.15: Απεικόνιση τελικού device NWs30_15 από FE-SEM του INN (α) τομή NWs ZnO με 15 nm Al₂O₃ και Al και (β) κάτοψη NWs ZnO με Al₂O₃ και Al.

Στην εικόνα 5.16 παρουσιάζεται σε κάθετη τομή ένα device NWs30_15 στο τελικό του στάδιο και εφόσον έχει μετρηθεί ηλεκτρικά. Από την οπτική ανάλυση προκύπτουν πληροφορίες για το ύψος των νανοραβδίων, τη διάμετρο, τη πυκνότητα και το ποσοστό κάλυψης τους από το Al κατά προσέγγιση, τα οποία συνοψίζονται στο πίνακα 5.7. Η ανάλυση αυτή εξυπηρετεί στον υπολογισμό της θεωρητικής και πειραματικής αύξησης της ενεργούς επιφάνειας των πυκνωτών NWs30_15, συγκριτικά με τους όμορους τους Flat_15. Η αύξηση στην ενεργό επιφάνεια υπολογίζεται από την εξίσωση 5.5: $\frac{A_{NWs}}{A_{Flat}} = \frac{1 \times (0.09 \mu\text{m}^2 + 2\pi rh)}{0.09 \mu\text{m}^2}$.

Για τη θεωρητική τιμή: (εξ 5.5 & Πίνακας 5.7) $\Rightarrow \frac{A_{NWs}}{A_{Flat}} = \frac{1 \times (0.09 \mu\text{m}^2 + \pi \cdot d \cdot h)}{0.09 \mu\text{m}^2}$

$$\Rightarrow \left(\frac{A_{NWs}}{A_{Flat}}\right)_{\text{θεωρητικό}} = 10 \text{ (εξ. 5.6)}$$

Για τη πειραματική τιμή: (εξ 5.5 & Πίνακας 5.6) $\Rightarrow \frac{A_{NWs}}{A_{Flat}} = \frac{1 \times (0.09 \mu\text{m}^2 + \pi \cdot d \cdot (\frac{1}{2}h))}{0.09 \mu\text{m}^2}$

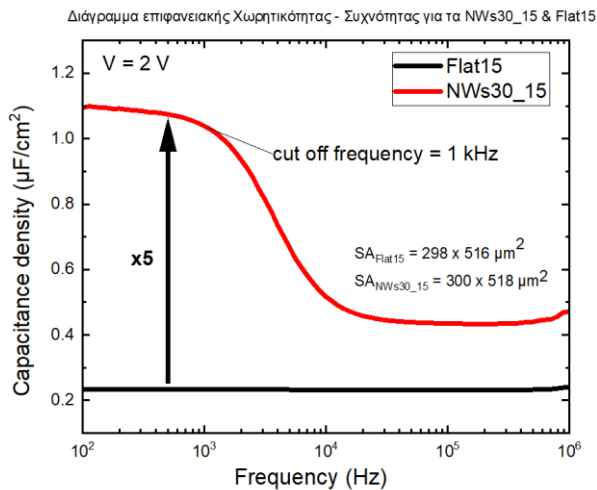
$$\Rightarrow \left(\frac{A_{NWs}}{A_{Flat}}\right)_{\text{Πειραματικό}} = 5 \text{ (εξ. 5.7)}$$

Επομένως, θεωρητικά αναμένεται ότι τα νανοραβδία θα είχαν δέκα φορές μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια σε σύγκριση με τους επίπεδους πυκνωτές. Ωστόσο, στη πραγματικότητα όπως παρατηρούμε στην 5.16 (α) μόνο το ½ μήκος των νανοραβδίων φαίνεται να έχει καλυφθεί από

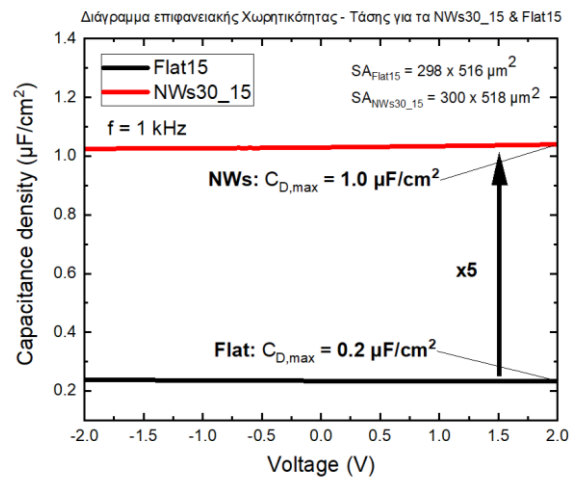
αλουμίνιο, οπότε πειραματικά έχουν πενταπλάσια ενεργό επιφάνεια σε σύγκριση με τους όμορους επίπεδους πυκνωτές, Flat_15.

Πίνακας 5.5: Πειραματικές τιμές διαστάσεων NRs ZnO των SSMCs, NWs30_15.	
Φυσικό μέγεθος	Τιμή
Πάχος Al ₂ O ₃ (nm)	15
Ύψος (μm)	1.7
Διάμετρος (nm)	160

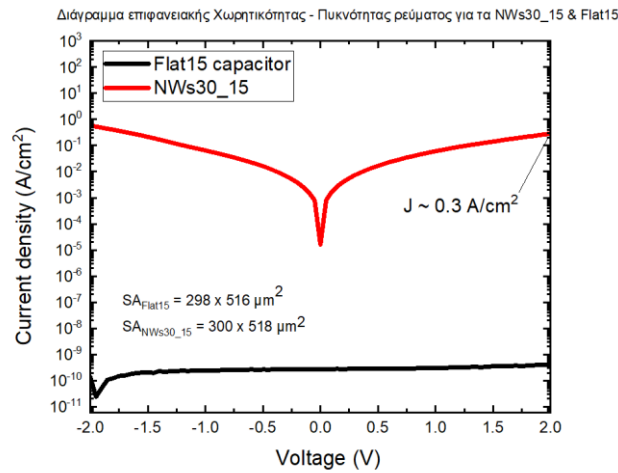
Στις εικόνες 5.17 συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων μεταξύ των NWs30_15 και Flat15. Παρατηρούμε από την εικόνα 5.17 (α) ότι η συχνότητα λειτουργίας των NWs30_15 είναι $f = 1$ kHz, μετρημένη στα $V = 2$ V. Από την εικόνα 5.17 (β) διακρίνουμε το πενταπλασιασμό της επιφανειακής πυκνότητας χωρητικότητας των μικρό – πυκνωτών με νανοσύρματα ZnO, συγκριτικά με τους επίπεδους μικρό – πυκνωτές. Επομένως, οι ηλεκτρικές μετρήσεις επιβεβαιώνουν τους υπολογισμούς της οπτικής ανάλυσης, στην οποία αποδείχθηκε ο πενταπλασιασμός της ενεργούς επιφάνειας τους. Επίσης, διακρίνεται ότι οι SSMCs NWs30_15 φέρουν συμπεριφορά MIM, το οποίο εκτιμάται πως οφείλεται στην αύξηση της αγωγιμότητας των νανοσυρμάτων ZnO.



(α)



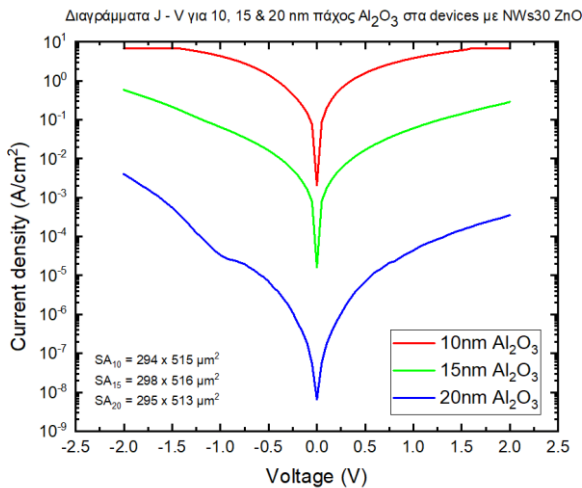
(β)



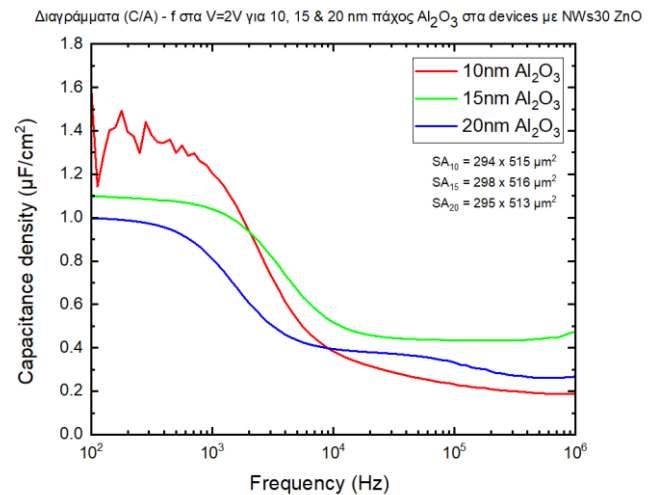
(γ)

Εικόνα 5.16: Χαρακτηριστικές καμπύλες (α) C_D συναρτήσει της τάσης, (β) C_D συναρτήσει της συχνότητας και (γ) πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της τάσης για τους SSMCs NWs30_15 και Flat15.

Η αγωγιμότητα των νανοραβδίων/νανοσυρμάτων ZnO δεν είναι ελέγξιμη κατά την ανάπτυξη τους με την υδροθερμική τεχνική και χρειάζεται περαιτέρω μελέτη. Από την εικόνα 5.17 (γ) διαπιστώνεται η μείωση του ρεύματος διαρροής στους NWs30_15, σε σύγκριση με τους NWs30_10 κατά μια τάξη μεγέθους, στο οποίο συνέβαλε η αύξηση του πάχους του διηλεκτρικού Al_2O_3 . Στις εικόνες 5.18 (α) και (β) παρατηρούμε όλους τους SSMCs με νανοραβδία ZnO πάνω σε seed layer 30 nm και για τα τρία πάχη Al_2O_3 . Οι NWs30_20 παρατηρούμε στις καμπύλες $J - V$ και $C - F$ να υπακούν την αναμενόμενη συμπεριφορά. Δηλαδή, έχουν μικρότερο ρεύμα διαρροής από τους NWs30_10 και NWs30_15. Επιπλέον, από τις $C - F$ φαίνεται οι NWs30_20 να έχουν σχεδόν την ίδια συχνότητα λειτουργίας στα $f = 1 \text{ kHz}$ με τους προηγούμενους και να έχουν μικρότερη επιφανειακή πυκνότητα χωρητικότητας, όπως αναμένεται. Επομένως, μπορούμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα μεταξύ των NWs30_15 και NWs30_20.



(α)



(β)

Εικόνα 5.17: Χαρακτηριστικές καμπύλες (α) πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της τάσης και (β) C_D συναρτήσει της συχνότητας για τους SSMCs NWs30_10, NWs30_15 & NWs30_20.

5.6 Συζήτηση – Συμπεράσματα

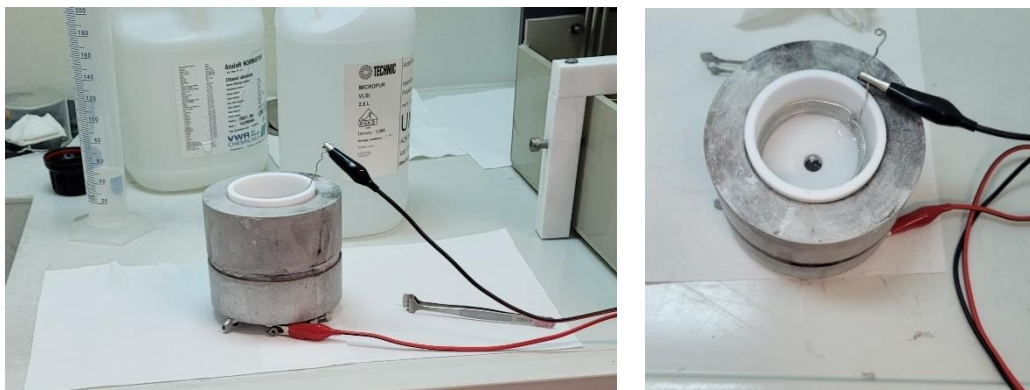
Κλείνοντας, σε αυτό το κεφάλαιο παρασκευάσαμε και χαρακτηρίσαμε ηλεκτρικά και οπτικά τους reference και NWs SSMCs. Οι Flat πυκνωτές χρησίμευσαν στη σύγκριση με τους όμορους πυκνωτές βασισμένους σε ZnO NWs. Ως high - k διηλεκτρικό χρησιμοποιήθηκε η Al_2O_3 , που εναποτέθηκε με ALD και ως άνω οπλισμό του πυκνωτή χρησιμοποιήθηκε το Al, που εναποτέθηκε με RF Magnetron sputtering. Η Al_2O_3 και το Al θεωρούνται καθημερινά και ευεύρετα υλικά και παρά τους περιορισμούς που φέρει η συνδυαστική τους χρήση, καταφέραμε να πενταπλασιάσουμε την χωρητικότητα των νανοδομημένων πυκνωτών. Η αύξηση στη χωρητικότητα επιτεύχθηκε με την αύξηση της ενεργούς επιφάνειας του ZnO, μέσω των τρισδιάστατων δομών που παράγουν κατά την υδροθερμική ανάπτυξη. Σημαντικό επίτευγμα αποτέλεσε η δυνατότητα σχηματοποίησης των υποστρωμάτων σε προκαθορισμένες γεωμετρικές περιοχές, αξιοποιώντας το εργαλείο της φωτολιθογραφίας. Μέσω της υδροθερμικής μεθόδου προέκυψαν SSMCs τύπου MIM και MIS, που οφείλεται στη μεταβλητή αγωγιμότητα των νανοσυρμάτων ZnO και χρειάζεται περαιτέρω μελέτη. Τέλος, το πλεονέκτημα του ZnO να αναπτύσσεται σε πληθώρα υποστρωμάτων δίνει τη δυνατότητα για σχηματισμό πυκνωτών σε εναλλακτικά εύκαμπτα ή πολυμερικά υποστρώματα.

6 Κεφάλαιο: Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Οπτοηλεκτρονικών διατάξεων

Στόχο της συγκεκριμένης πειραματικής έρευνας αποτελεί η κατασκευή οπτοηλεκτρονικών διατάξεων που θα μπορούν να εκπέμπουν λευκό φως, έπειτα από οπτική φωταύγεια του σύνθετου υλικού. Οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις αναπτύσσονται πάνω σε υπόστρωμα πορώδους πυριτίου (porous Si, P_{Si}). Περιληπτικά, τα στάδια κατασκευής των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων περιλαμβάνουν, τη δημιουργία του πορώδους Si με τη τεχνική της ανοδίωσης, την εναπόθεση στρώματος πυρήνωσης ZnO με τη τεχνική του sputtering, την ανάπτυξη των νανοδομών ZnO με την υδροθερμική μέθοδο, τη σχηματοποίηση των νανοδομών ZnO σε γεωμετρικές περιοχές αξιοποιώντας το εργαλείο της φωτολιθογραφίας. Τα βήματα παρασκευής των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων περιγράφονται αναλυτικά στις παρακάτω ενότητες.

6.1 Παρασκευή πορώδους πυριτίου

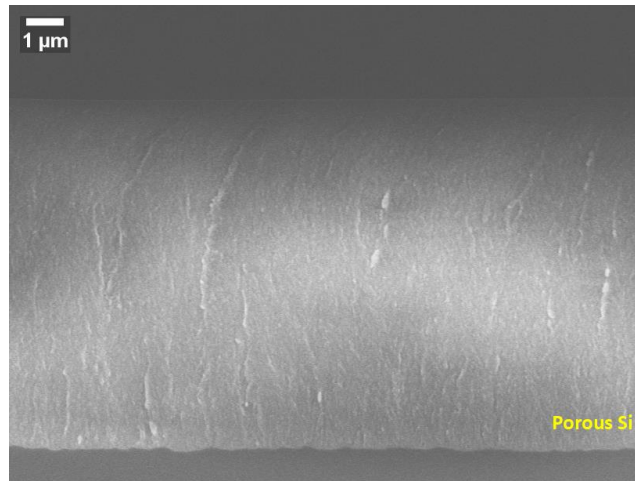
Το πορώδες πυρίτιο κατασκευάστηκε με ηλεκτροχημικό τρόπο, συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρολυτική εγχάραξη. Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκε σε ένα δοχείο που καλείται ηλεκτρολυτικό κελί, ενώ μέσα σε αυτό τοποθετείται το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τα δύο ηλεκτρόδια που ενώνονται έκαστο με τους πόλους της ηλεκτρικής πηγής. Τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται στη κάθοδο, που στη προκειμένη περίπτωση είναι Pt και την άνοδο που είναι το p – τύπου Si (100) [89], [90]. Η ηλεκτρολυτική εγχάραξη αποτελεί μη αυθόρμητη διεργασία και συνεπάγεται τη μετατροπή της ηλεκτρικής σε χημική ενέργεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η άνοδος να καταναλώνεται και να διαλύεται στο διάλυμα. Το ανοδικό επίστρωμα, αναλόγως των συνθηκών της ανοδικής επεξεργασίας, μπορεί να είναι πορώδες και μεγάλου πάχους ή μικρού πάχους και μεγάλης πυκνότητας. Επειδή τα δείγματα Si καθίστανται ως άνοδος, η διαδικασία καλείται εναλλακτικά ανοδίωση του Si. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται αποτελείται από 40% Αιθανόλη (Ethanol, Eth) και 60% Υδροφθορικό οξύ (Hydrofluoric acid, HF σε 50% H₂O).



Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη ανοδίωσης Si. Παρατηρούνται η ηλεκτρολυτική κυψελίδα, τα καλώδια, ο ηλεκτρολύτης, κάθοδος Pt και η άνοδος Si (κυκλική σπή), που αποτελούν τα ηλεκτρόδια.

Χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα από 3 in δισκίο Si (p – type (100), πάχους 390 μm , ειδικής αντίστασης $5 - 6 \Omega \cdot \text{cm}$ και πυκνότητας φορέων πλειοψηφίας ($N_A = 8 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$)), στα οποία πραγματοποιήθηκε εμφύτευση βορίου, B στην αδρή πλευρά του Si, ώστε να σχηματιστεί ωμική επαφή. Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη αποτελούνταν από Ethanol και HF με αναλογία mole 2:3, αντίστοιχα. Η αιθανόλη επιλέγεται ως διαλύτης, καθώς έχει χαμηλή επιφανειακή τάση σε σύγκριση με το νερό, με αποτέλεσμα καθώς εξατμίζεται να μην ασκεί υψηλή τάση στο πορώδες, που θα μπορούσε να το καταστρέψει.

Η λεία επιφάνεια του Si βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα και σε υψηλότερο δυναμικό, καθώς η αδρή του πλευρά συνδέεται ηλεκτρικά με τη πηγή, ώστε να διέλθει πυκνότητα ρεύματος $60 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ για 3 min, οπότε η διεργασία που ακολουθείται είναι γαλβανοστατική. Κατά αυτό το τρόπο, το Si έλκει ηλεκτρόνια από το διάλυμα και ακολουθείται μια σειρά χημικών αντιδράσεων που καταλήγουν στη δημιουργία μικρό – κρυσταλλιτών Si έως ένα βάθος του κύριου κρυσταλλικού πλέγματος του Si που φτάνει τα μερικά μικρά και εξαρτάται από τη διάρκεια της ανοδίωσης. Η Pt αποτελεί τη κάθοδο και βρίσκεται σε χαμηλότερο δυναμικό. Η μορφή του πορώδους Si που προκύπτει από τη συγκεκριμένη διεργασία της ανοδίωσης είναι σπογγώδεις με πορώδες περίπου 60% και διάμετρο πόρων στη κλίμακα των μερικών νανομέτρων.



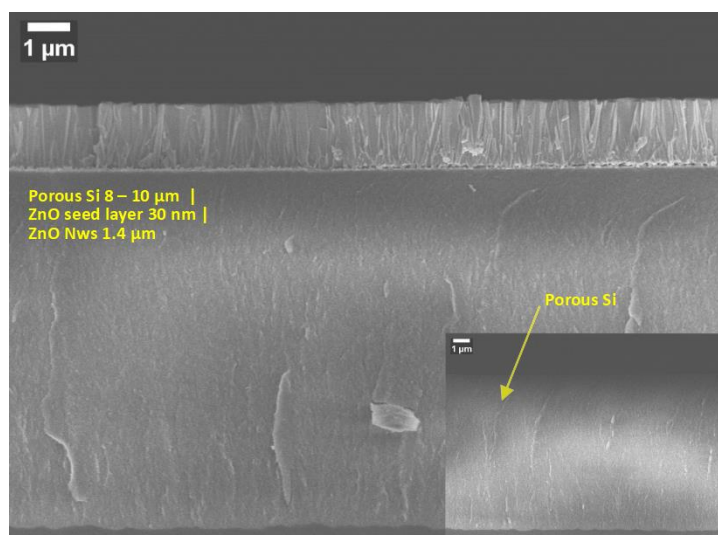
Εικόνα 6.2: Απεικόνιση πορώδους Si σε κάθετη τομή από το FE-SEM του INN.

Ακολουθείται το βήμα της οξείδωσης και της ανόπτησης που συμβάλλει στη βελτίωση των χαρακτηριστικών του πορώδους. Μετά τη χημική κατεργασία, η επιφάνεια του πορώδους είναι κατά μερικά στρώματα «μολυσμένη» από ξένα άτομα (ατέλειες) είτε από το διάλυμα, είτε από τη περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, οι οποίες παρά το χαμηλό βάθος επιμόλυνσης, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του υλικού. Το βήμα της οξείδωσης μειώνει την επιφανειακή ενέργεια ή αλλιώς τη χημική δραστηριότητα της επιφάνειας, καθώς ελαχιστοποιεί τους επιφανειακούς ακόρεστους δεσμούς των ατόμων της επιφάνειας. Αυτό φέρει ως αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής δραστηριότητας στην επιφάνεια.

Επιπλέον, επιτρέπει στους κρυσταλλίτες του Si να αναδιαμορφωθούν, ώστε να ελαχιστοποιήσουν την ενέργεια τους. Τέλος, συμβάλλει στη δημιουργία ενός στρώματος παθητικοποίησης (passivation layer) πάνω στην επιφάνεια από SiO₂, που τη προστατεύει από περαιτέρω επιμόλυνση του κάτωθι πορώδους [90]. Η οξείδωση του πορώδους Si πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 300°C για 1 ώρα και σε 700°C για 30 λεπτά. Όσον αφορά τα δείγματα παρασκευάστηκαν συνολικά 5 ειδών δείγματα πορώδους Si με τη μέθοδο της ανοδίωσης του πυριτίου, όπως περιγράφεται παραπάνω. Στη συνέχεια, έγινε εναπόθεση στρώματος SiO₂ 50 nm με τη μέθοδο του sputtering. Ακολούθησε εναπόθεση στρώματος ZnO 30 nm, εξίσου με sputtering. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη νανοσυρμάτων με την υδροθερμική μέθοδο, συγκέντρωσης 200mM – 2h.

Πίνακας 6.1: Είδη δειγμάτων πορώδους Si.		
α/α	Ονομασία δειγμάτων	Επεξήγηση ονομάτων
1	PSi_SPSO50	πορώδες Si/ sputtered SiO ₂ (50 nm)
2	PSi_SPZ30	πορώδες Si/ sputtered ZnO (30 nm)
3	PSi_SPSO50_SPZ30	πορώδες Si/ sputtered SiO ₂ (50 nm)/ sputtered ZnO (30 nm)
4	PSi_SPZ30_CG200	πορώδες Si/ sputtered ZnO (30 nm)/ νανοσύρματα (200 mM)
5	PSi_SPSO50_SPZ30_CG200	πορώδες Si/ sputtered SiO ₂ (50 nm)/ sputtered ZnO (30 nm)/ νανοσύρματα (200 mM)

Παρατηρούμε στην εικόνα 6.3 σε κάθετη τομή το πορώδες Si με ZnO seed layer 30 nm και ZnO NWs. Στο ένθεμα της εικόνας 6.3 διακρίνεται εξίσου σε κάθετη τομή η μορφή του πορώδους Si που έχει παρασκευαστεί με ανοδίωση, χωρίς επιστρώματα. Η εικόνες λήφθηκαν με το FE-SEM. Όπως διαπιστώνεται από τις εικόνες του SEM το πορώδες Si που παράγεται με τη παραπάνω τεχνική της ανοδίωσης έχει μήκος μόλις μερικά μικρά.



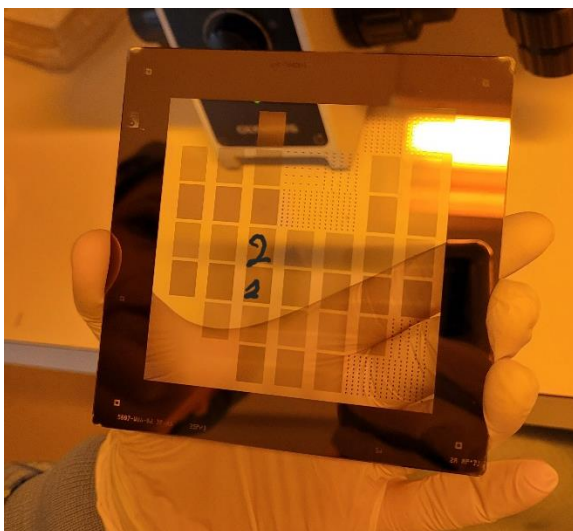
Εικόνα 6.3: Απεικόνιση κάθετης τομής ZnO NWs πάνω σε ZnO seed layer και πορώδες Si (ένθεμα σκέτο PSi) από FE-SEM του INN.

6.2 Σχηματοποίηση δειγμάτων & χημική εγχάραξη ZnO

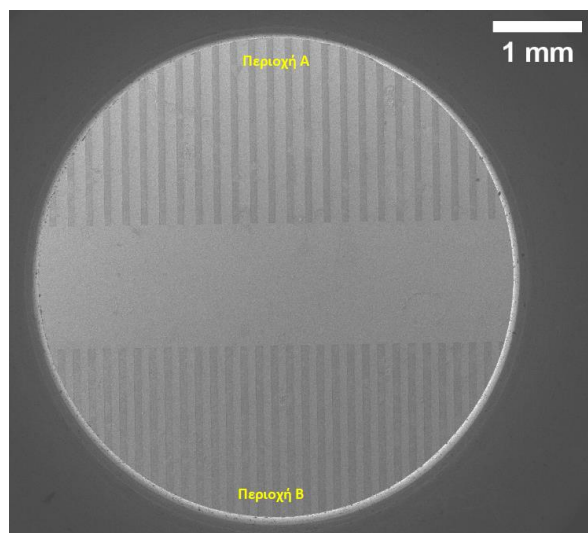
Πέραν της επιλεκτικής ανάπτυξης υλικών σε γεωμετρικές περιοχές, που έχουν σχηματιστεί με φωτολιθογραφία, υπάρχει η δυνατότητα για την αντίστροφη διαδικασία. Δηλαδή, να

πραγματοποιηθεί εναπόθεση του στρώματος πυρήνωσης και η ανάπτυξη του ZnO σε ολόκληρη την επιφάνεια του δείγματος και να ακολουθήσει η χημική εγχάραξη, κατά την οποία θα απομακρυνθούν περιοχές που δεν προστατεύονται από τη ρητίνη (φωτολιθογραφία θετικού τόνου). Στη παρούσα ενότητα ακολούθησε σχηματοποίηση των παραπάνω δειγμάτων σε συγκεκριμένες γεωμετρικές περιοχές με τη μάσκα .. και αφού μελετήθηκε [ο τρόπος και ο ρυθμός εγχάραξης](#) του ZnO, καταλήγοντας στο βέλτιστο αποτέλεσμα για τη δεδομένη εφαρμογή, ακολούθησε η εγχάραξη των δειγμάτων.

Όταν το δείγμα προορίζεται για χημική εγχάραξη (etching), τότε δεν τοποθετείται ο promoter. Ενσταλάσσονται σταγόνες ρητίνης πάνω στο προς επεξεργασία δείγμα, ώστε να καλυφθούν τα $\frac{3}{4}$ της συνολικής του επιφάνειας. Εκτελείται η φυγοκέντριση με 5000 rpm για 30 s (δημιουργείται φιλμ $\sim 1.3 \mu\text{m}$). Τοποθετείται το δείγμα στο φούρνο στους 95°C για 10 min, για να εξατμιστεί ο διαλύτης και να γίνει προ έψηση της ρητίνης, ώστε να σκληρύνει ελαφρώς πριν ακτινοβοληθεί στο UV, ειδικά υπάρχει περίπτωση απώλειας πρόσφυσης από την προς επεξεργασία επιφάνεια, λόγω των ρεολογικών ιδιοτήτων της. Ο χρόνος έκθεσης στο UV εξαρτάται από τη λάμπα και στη προκειμένη περίπτωση η έκθεση γίνεται για 7 s με λάμπα που ακτινοβολεί στα 365 nm. Έπειτα, το δείγμα βυθίζεται στο Developer για 1 min υπό μηχανική ανάδευση, με σκοπό να φύγει η ρητίνη εκεί όπου έχει εκτεθεί στο UV. Το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται στη θερμαινόμενη πλάκα στους 120°C για 15 min.



(α)



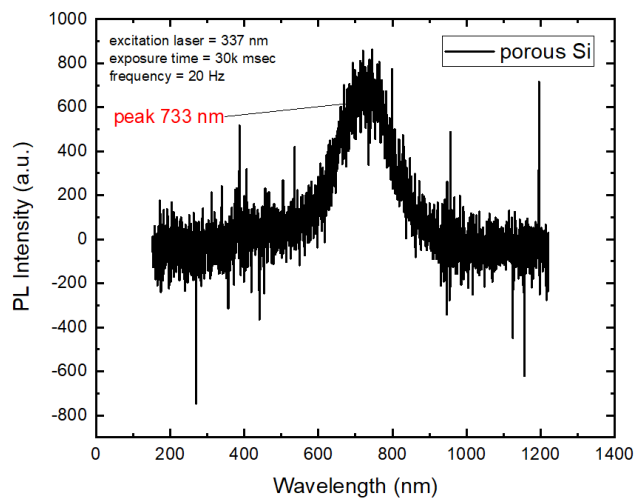
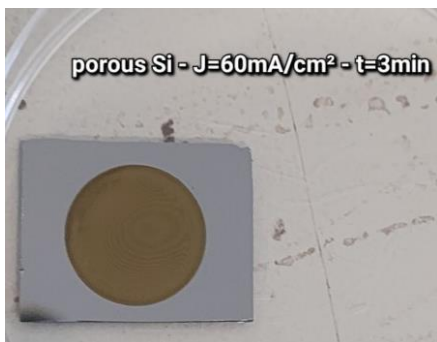
(β)

Εικόνα 6.4: (α) Μάσκα φωτολιθογραφίας για τη κατασκευή των επιθυμητών γεωμετριών στα δείγματα Psi και (β) απεικόνιση των γεωμετρικών περιοχών (γραμμές) που έχουν σχηματιστεί πάνω σε δείγμα Psi και έχει αναπτυχθεί ZnO (σκουρό γκρι). Εικόνα από FE-SEM του INN.

Στις εικόνες 6.4 παρατηρούμε (α) τη μάσκα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη λιθογραφία για τη σχηματοποίηση των περιοχών με παράλληλες γραμμές και στην (β) παρατηρούμε από εικόνα που λήφθηκε με το SEM δύο περιοχές με παράλληλες γραμμές που έχουν διαφορετικό ποσοστό κάλυψης, δηλαδή στις περιοχές A και B, στις σκουρόχρωμες παράλληλες γραμμές υπάρχει ZnO (seed layer & NWs) πάνω στο πορώδες Si, με τη διαφορά ότι στη περιοχή A το πάχος των σκουρόχρωμων γραμμών είναι 45 μm με ενδιάμεσο πάχος 75 μm , το πάχος του πορώδους Si, ενώ στη περιοχή B το πάχος των σκουρόχρωμων γραμμών είναι 50 μm και το πάχος του πορώδους Si που περισσεύει είναι 50 μm . Παρακάτω θα εξηγήσουμε το λόγο της παραπάνω σχηματοποίησης.

6.3 Πειραματικά αποτελέσματα & χαρακτηρισμός οπτοηλεκτρονικών διατάξεων

Όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν είχαν ως υπόστρωμα Si p – type (5 – 6 $\Omega\cdot\text{cm}$ από εμφύτευση B). Το υπόστρωμα μέσω της ανοδίωσης μετατράπηκε σε πορώδες Si έως ένα δεδομένο βάθος (εξαρτάται από το ρεύμα και το χρόνο της ανοδίωσης), το οποίο αποτελούσε το νέο υπόστρωμα που έρχονταν σε επαφή με τα υλικά που επιστρώθηκαν μετέπειτα. Αρχικά, μετριέται η φωτοφωταύγεια (PL) σε σκέτο δείγμα πορώδους Si για χρόνο έκθεσης 30,000 msec, με laser των 337 nm και τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 6.5 (β) , όπου το PSi προσδίδει καθαρό peak στα 733 nm .



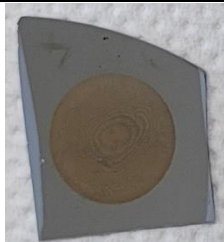


(α)

(β)

Εικόνα 6.5: (α) Μακροσκοπική απεικόνιση και (β) ένταση φωτοφωταύγειας (PL) συναρτήσει του μήκους κύματος για το δείγμα πορώδους Si (όπως κατασκευάστηκε και οξειδωμένο).

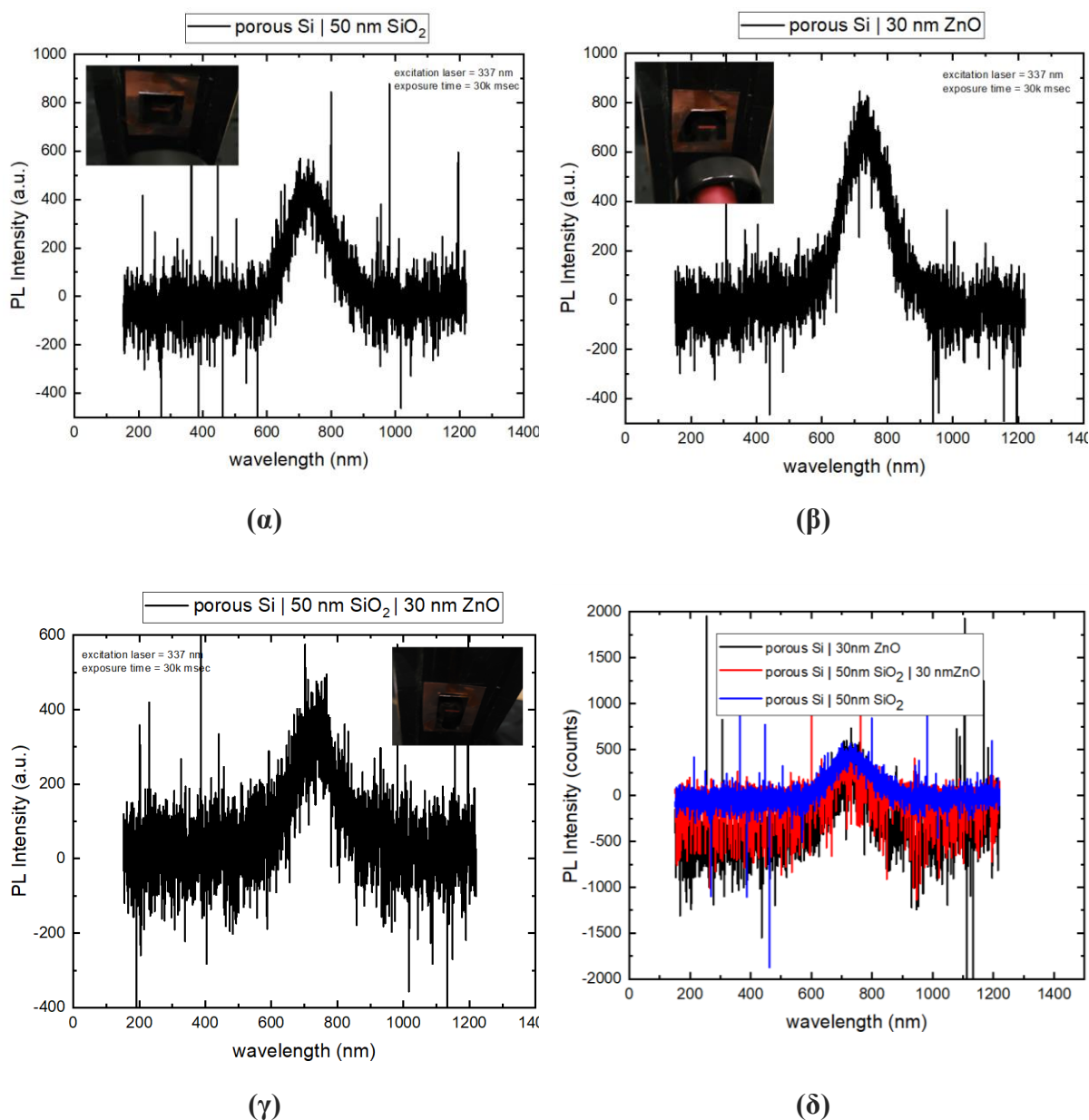
Σε πρώτο στάδιο θέλουμε να διαπιστώσουμε τις κορυφές που λαμβάνουμε από τα πειράματα φωτοφωταύγειας (PL) για τριών ειδών δείγματα Psi_ZnO, Psi_SiO₂ και Psi_SiO₂_ZnO, όπως φαίνονται στο πίνακα 6.2. Η εναπόθεση SiO₂ γίνεται καθαρά για κατασκευαστικούς λόγους και θέλουμε να διαπιστώσουμε εάν επηρεάζει το φάσμα που λαμβάνουμε από τη PL, δηλαδή εάν θα μεταβάλει τα τελικά μας πειραματικά αποτελέσματα. Το SiO₂ συμβάλει στη προστασία του πορώδους Si κατά τη χημική εγχάραξη με το τερματισμό της, ως etchant stop. Η εναπόθεση υμενίου ZnO αφορά στο σχηματισμό του seed layer που χρειάζεται για την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ZnO σε δεύτερο χρόνο και έγινε με σκοπό να διαπιστωθεί εάν παρατηρείται κάποια κορυφή ή μεταβολή στο φάσμα PL. Τέλος, η συνδυαστική εναπόθεση SiO₂ και ZnO έγινε για τον προαναφερθέν λόγο, ώστε να εξακριβωθεί η παρουσία ή μη κορυφών στο φάσμα PL.

Πίνακας 6.2: Δείγματα πορώδους Si με SiO₂ και ZnO.

Ονομασία	porous Si 30 nm ZnO (Psi_ZnO)	porous Si 50nm SiO ₂ (Psi_SiO ₂)	porous Si 50nm SiO ₂ 30 nm ZnO (Psi_SiO ₂ _ZnO)
Photo File			
Συνθήκες πορώδους	$J = 60 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} - t = 3 \text{ min}$	$J = 60 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} - t = 3 \text{ min}$	$J = 60 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} - t = 3 \text{ min}$
30K msec – 337 nm	737 nm	731 nm	723 nm

Στο πίνακα 6.2 φαίνονται τα τριών ειδών δείγματα πορώδους Si που παρασκευάσαμε. Λάβαμε [μετρήσεις φωτοφωταύγειας](#) σε αυτά τα δείγματα, για χρόνο έκθεσης 30,000 msec, με laser των 337 nm. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται από τα διαγράμματα PL στην εικόνα 6.6. Συμπεραίνουμε ότι τα στρώματα SiO₂ ή ZnO δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη μετρούμενη PL του πορώδους Si. Ωστόσο, το επίστρωμα SiO₂ και ZnO φέρει μετα-

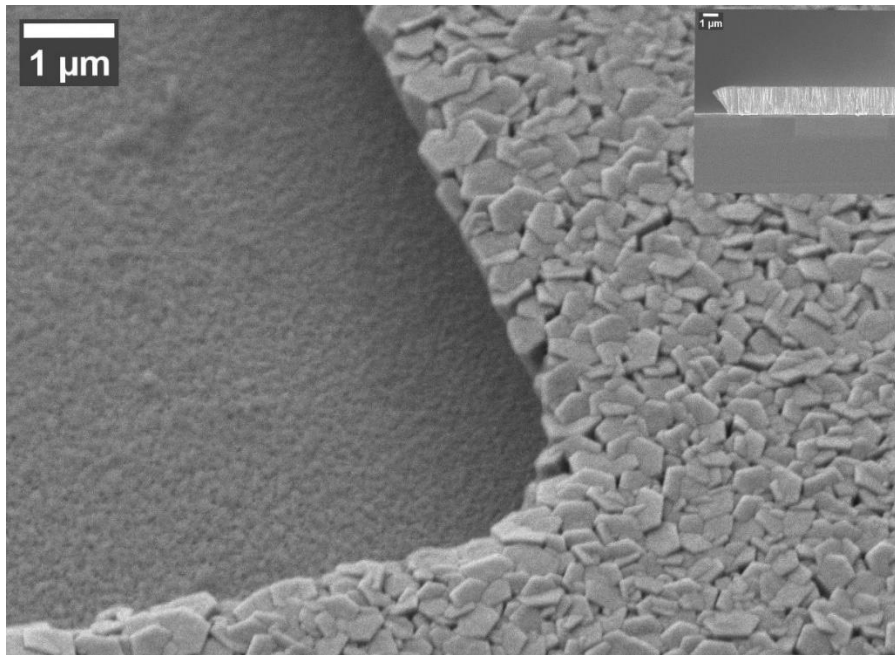
τόπιση blue shift κατά 1.4% συγκριτικά με τη κορυφή του σκέτου PSi, δηλαδή προς μεγαλύτερες ενέργειες. Παρατηρούμε επιπλέον ότι η προσθήκη στρώματος SiO₂ επηρεάζει την ένταση της κορυφής του PSi.



Εικόνα 6.6: Ένταση φωτοφωταύγειας (PL) συναρτήσεως του μήκους κύματος για τα δείγματα πορώδους Si (α) Psi_SiO₂, (β) Psi_ZnO, (γ) Psi_SiO₂_ZnO και (δ) για όλα τα προαναφερθέντα.

Στη συνέχεια, εφόσον μελετήσαμε πειραματικά την επίδραση των στρωμάτων SiO₂ και ZnO πάνω στο PSi, επιλέγουμε ως τελικό δείγμα στο οποίο θα γίνει η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ZnO και η χημική εγχάραξη, το δείγμα με τη διαστρωμάτωση υλικών **porous Si | ZnO**

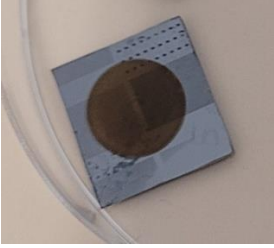
seed layer 30 nm | ZnO NWs 200 mM. Σε αυτό το δείγμα περιληπτικά, παρασκευάστηκε το πορώδες πυρίτιο, έγινε εναπόθεση 30 nm ZnO seed layer με τη τεχνική του sputtering, πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη ZnO από διάλυμα 200 mM για 2 h με την υδροθερμική μέθοδο και τέλος ακολούθησε η φωτολιθογραφία και χημική εγχάραξη του ZnO, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο [παράρτημα Γ](#). Η προσθήκη των QCDs πάνω στη συσκευή γίνεται στο τελικό στάδιο, εφόσον έχουν ληφθεί ξεχωριστά τα φάσματα εκπομπής των υλικών πορώδους Si/ZnO, ενώ η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο [παράρτημα Δ](#). Στην εικόνα που λήφθηκε με το SEM παρατηρούμε σε κάτοψη υπό γωνία 45° μεταξύ της περιοχής που έχει νανοσύρματα ZnO και της περιοχής που έχει μόνο το seed layer και το πορώδες Si (δεν διακρίνεται σε αυτή την εικόνα), ενώ στο ένθεμα παρατηρούμε σε τομή τα όρια των NWs ZnO που έχουν παραμείνει μόνο στις περιοχές που προστατεύτηκαν από τη λιθογραφία μετά τη χημική εγχάραξη.



Εικόνα 6.7: Κάτοψη NWs και seed layer ZnO υπό γωνία 45ο ανεπτυγμένα πάνω σε πορώδες Si που έχει υποστεί φωτολιθογραφία όπως απεικονίζεται στην εικ. 6.4 (β). Στο ένθεμα διακρίνονται τα ZnO NWs σε τομή. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με το FE-SEM του INN.

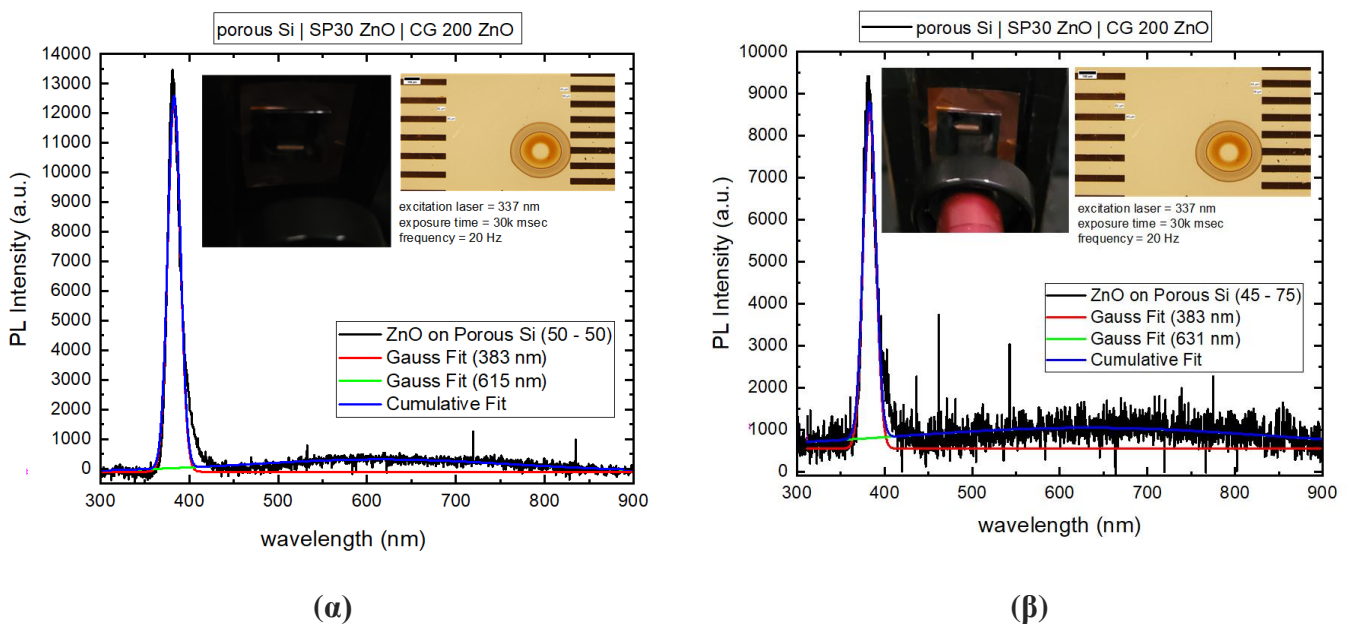
Στο πίνακα 6.3 φαίνεται η εικόνα του δείγματος Psi_ZnO_2 και μπορούν να διακριθούν μέσα στο πορώδες κάποιες χαρακτηριστικές γεωμετρικές που σχηματίστηκαν από τη φωτολιθογραφία. Συγκεκριμένα, οι μάσκα περιλάμβανε παράλληλες γραμμές δύο ειδών. Το ένα μέρος του πορώδους έχει 50% κάλυψη από ZnO, καθώς περιλάμβανε 50 μm με ZnO και 50 μm με υπόστρωμα πορώδες Si. Ενώ, το άλλο μέρος του πορώδους περιλάμβανε 75 μm με ZnO και 45

μη με υπόστρωμα πορώδες Si. Οι παραπάνω τιμές διαφοροποιήθηκαν μετά την εγχάραξη, λόγω της οριζόντιας εγχάραξης που προκύπτει αναπόφευκτα. Τα διαφορετικά ποσοστά κάλυψης σχηματίστηκαν, ώστε να δούμε εάν μπορούμε να παρατηρήσουμε διαφορετικό χρωματισμό αναλόγως το ποσοστό κάλυψης, καθώς σε κάθε περίπτωση θα συμβάλει στο τελικό παρατηρούμενο χρωματισμό διαφορετικό ποσοστό.

Πίνακας 6.3: Τελικό device Psi_ZnO_2	
Όνομασία	Psi_ZnO_2 (porous Si SP30-CG 200 ZnO (50-50 & 45-75))
Photo File	
Συνθήκες πορώδους	$J = 60 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} - t = 3 \text{ min}$
Εναποθέσεις / Ανάπτυξη Υλικών	SP30 ZnO/ CG200 ZnO/ + photo lithography (T-G Layer 1)/ etching Acetic Acid 0.01M
PL (30K msec – 337 nm)	679 nm 380 nm

Στις εικόνες 6.8 (α) και (β) παρατηρούμε τα διαγράμματα PL συναρτήσει του μήκους κύματος για τις δύο περιοχές (50 – 50 & 45 – 75 κάλυψη) τους δείγματος Psi_ZnO_2. Έχουμε εφαρμόσει Γκαουσιανές καμπύλες, ώστε να είναι ευδιάκριτες οι κορυφές φωτοφωταύγειας του σύνθετου υλικού. Η PL του ZnO πάνω στο πορώδες Si δίνει δύο χαρακτηριστικά peak, στα 380 nm (εκεί όπου αναμένεται – περιοχή του οπτικού band gap του υλικού – λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου – οπής, εκπέμπεται ακτινοβολία σε αυτό το μήκος κύματος) και στα 615 & 631 nm, για τις περιοχές 50 – 50 και 75 – 45, αντίστοιχα. Η δευτερεύουσα κορυφή σε κάθε περίπτωση (στα 615 & 631 nm) αποδίδεται σε ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος του ZnO κατά το σχηματισμό του με την υδροθερμική μέθοδο, που εξυπηρετεί το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου. Ωστόσο, δεν παρατηρούμε οπτική διαφορά στη φωτοφωταύγεια, είτε ακτινοβολούμε στη περιοχή 50 – 50 (εικ. 6.8 α), είτε στη περιοχή 75 – 45 (εικ. 6.8β).

Για το λόγο αυτό δεν ενσταλάχτηκαν CQDs πάνω στη τελική διάταξη. Ενώ κρίνεται σκόπιμο, να αναδιαμορφωθεί και να σχηματιστεί εκ νέου το device, ώστε να μπορεί να δώσει την επιθυμητή φωταύγεια. Παρόλα αυτά καταφέραμε να δημιουργήσουμε μια συσκευή που να εκπέμπει φως στο ορατό και η φωταύγεια του να είναι το «άθροισμα» των επιμέρους φωταυγείων των υλικών που την αποτελούν, δηλαδή του πορώδους Si και του ZnO. Υπενθυμίζεται ότι για να λάβουμε λευκό φως πρέπει να ακτινοβολήσουμε σε περιοχή που να περιλαμβάνει και τα δύο υλικά, δηλαδή πορώδες Si και ZnO. Οπότε, πρέπει η δομή της συσκευής να είναι τέτοια, ώστε όταν προσπίπτει η ακτινοβολία από το διεγείρων laser να φωτίζει ταυτόχρονα και τις δύο περιοχές, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται η συνολική εκπομπή καθενός συμβάλλον υλικού. Με γνώμονα αυτή τη θεώρηση, η μελλοντική συσκευή θα διαφοροποιηθεί γεωμετρικά, ώστε οι σχηματιζόμενες περιοχές να έχουν ποσοστά κάλυψης τέτοια ώστε να δίνουν ποικίλες φωταύγειες.



Εικόνα 6.8: Ένταση φωτοφωταύγειας (PL) συναρτήσεως του μήκους κύματος για τα δείγματα πορώδους Si (α) porous Si | SP30 ZnO | CG 200 ZnO (~50 ZnO – 50 pSi) και (β) porous Si | SP30 ZnO | CG 200 ZnO (~45 ZnO – 75 pSi). Περιλαμβάνονται οι γκαουσιανές καμπύλες που υποδεικνύουν τις κορυφές των διαγραμμάτων.

7 Επίλογος & Προοπτικές

Ανακεφαλαιώνοντας, στη παρούσα εργασία στοχεύσαμε την έρευνα μας σε ένα υλικό καίριας τεχνολογίας, το ZnO και αξιοποιώντας τις ιδιότητες του, κατασκευάσαμε μικροηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Το ZnO είναι γνωστό στην επιστημονική κοινότητα εδώ και πολλές δεκαετίες, με το πρωταρχικό του αξιοποιήσιμο γνωστό πλεονέκτημα να είναι η πιεζοηλεκτρική του φύση. Εμείς εκμεταλλευόμαστε τις οπτικές και ημιαγωγικές ιδιότητες του νανοδομημένου ZnO, όπου αναπτύσσεται σε υδατικό λουτρό μέσω υδροθερμικής τεχνικής. Η ανάπτυξη νανοδομημένων ημιαγωγικών υλικών αποτελεί κρίσιμο πεδίο έρευνας το τρέχων διάστημα, λόγω των ποικίλων και βελτιωμένων τεχνικών ανάπτυξης (bottom – up, top – down assembly) και παράλληλα των ενισχυμένων ιδιοτήτων που κατέχουν τα νανοϋλικά, συγκριτικά με τα bulk όμορα τους. Βασικό προτέρημα της παρούσας ερευνητικής εργασίας αποτελεί η δυνατότητα ανάπτυξης νανοδομημένου ημιαγωγικού υλικού που είναι συμβατό με τη τεχνολογία Si και δεν είναι το Si. Παρά το γεγονός ότι τα νήματα Si ήταν από τα πρώτα υλικά που μελετήθηκαν και ακόμη αποτελούν δομικά στοιχεία ηλεκτρονικών διατάξεων σε πολλούς τομείς, διακατέχονται από ορισμένα κρίσιμα μειονεκτήματα. Συγκεκριμένα, η σύνθεση/ανάπτυξη τους είναι αρκετά δαπανηρή και η υψηλή θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης των νανοδομών Si, τα καθιστά μη συμβατά με πολλά πολυμερικά και εύκαμπτα υποστρώματα, απαραίτητα σε εφαρμογές IoT.

Το ZnO μπορεί να αναπτυχθεί με τεχνικές bottom – up και top – down, σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100°C) με πληθώρα νανοδομών και σε διαφορετικά υποστρώματα με εναλλακτικές ικανότητες, λόγω χάρη, πολυμερικά και εύκαμπτα, αντίστοιχα. Το ZnO είναι βιοσυμβατό υλικό, ευεύρετο και προσφέρει τη δυνατότητα ανάπτυξης μεγάλου αριθμού νανοδομών ανά τετραγωνικό εκατοστό, λόγω χάρη $\frac{10^9 \text{ Νανοδομές}}{\text{cm}^2}$. Επομένως, με εργαλεία την οπτική λιθογραφία και την υδροθερμική τεχνική καταφέραμε να αναπτύξουμε νανοςύρματα ZnO σε προκαθορισμένες γεωμετρικές περιοχές πάνω σε υποστρώματα Si, που περιλάμβαναν ZnO seed layer, ώστε να αξιοποιήσουμε σε κάθε εφαρμογή μια ιδιότητα τους. Στη κατασκευή SSMCs τα νανοςύρματα ZnO χρησιμοποιήθηκαν ως ο κάτω οπλισμός του πυκνωτή και λόγω της τρισδιάστατης δόμησης των νανοσυρμάτων, καταφέραμε να αυξήσουμε την ενεργό επιφάνεια. Η αύξηση της ενεργούς επιφάνειας προσέφερε τον πενταπλασιασμό της επιφανειακής πυκνότητα χωρητικότητας των MIM πυκνωτών και το τετραπλασιασμό της C_D των MIS. Παρατηρήθηκε ότι η αγωγιμότητα των νανοσυρμάτων ZnO μπορεί να μεταβληθεί έως ότου να

συμπεριφέρονται μεταλλικά, με αποτέλεσμα να μπορούμε να δομήσουμε πυκνωτές MIS και MIM.

Ο ακριβής μηχανισμός επίδρασης της υδροθερμικής ανάπτυξης στα νανοσύρματα ZnO απαιτεί περαιτέρω ενδελεχή μελέτη, ώστε να διασαφηνιστεί ο τρόπος επίδρασης και να μπορεί να ελεγχθεί η αγωγιμότητα των νανοσυρμάτων ZnO κατά την ανάπτυξη τους. Ωστόσο, από τη βιβλιογραφία εκτιμάται ότι πρωταρχικό ρόλο στην αγωγιμότητα των νανοσυρμάτων ZnO, διαδραματίζει η τεχνική εναπόθεσης του seed layer, καθώς αυτή καθορίζει το προσανατολισμό και τη γεωμετρία των κόκκων του υλικού, από τους οποίους αναπτύσσονται οι νάνο – κρύσταλλοι ZnO. Μια ακόμη παράμετρος που επιδέχεται βελτίωση θα μπορούσε να αποτελέσει η λείανση της επιφάνειας των νανοσυρμάτων ZnO, για τις εφαρμογές στους SSMCs, καθώς η αδρότητα και οι αιχμές της νανοδομημένης επιφάνειας, αυξάνουν τοπικά το ηλεκτρικό πεδίο και κατά συνέπεια το ρεύμα διαρροής. Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε καθημερινά και ευεύρετα υλικά για τη κατασκευή των SSMCs, όπως το αλουμίνιο (Al) για άνω οπλισμό και την αλούμινα (Al_2O_3) ως high – k διηλεκτρικό. Εντούτοις, σε διαφορετικές έρευνες χρησιμοποιούνται διηλεκτρικά όπως το οξείδιο του Χαφνίου (HfO_2) και ο χαλκός (Cu) για άνω οπλισμό, υλικά που συμβάλλουν στη βελτίωση παραμέτρων των SSMCs.

Όπως έχουμε αναφέρει πολλές φορές σε αυτή την εργασία το ZnO φημίζεται για πολλούς λόγους, συνάμα και των οπτικών του ιδιοτήτων. Με την αξιοποίηση των νανοδομών του στις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, κατασκευάσαμε διατάξεις εκπομπής φωτός, τύπου pixel, με βάση το πορώδες πυρίτιο (PSi). Παράλληλα, μελετήθηκε η [εγγάραξη του ZnO](#) από διάλυμα Aceti Acid σε δείγματα που είχαν σχηματοποιηθεί γεωμετρικά με φωτολιθογραφία, ώστε να πετύχουμε τη φωταύγεια των υλικών σε διαφορετικά ποσοστά. Στα πλεονεκτήματα του PSi και του ZnO συγκαταλέγεται η συμβατότητα με τη τεχνολογία Si. Το ZnO δίνει φωταύγεια στο πράσινο/μπλε και το PSi δίνει σε κόκκινο/κίτρινο εύρος μηκών κύματος. Ο συνδυασμός των δύο αυτών υλικών μπορεί να δώσει ένα σύνθετο υλικό με ρυθμιζόμενη φωτοφωταύγεια, το οποίο πράγματι παρατηρήσαμε από τα φάσματα PL σε συνδυασμό με τις φωτογραφίες ότι εκπέμπει στο κίτρινο/λευκό. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι βιοσυμβατά και οι μέθοδοι παρασκευής τους ανταποκρίνονται στη δυναμική βιομηχανικών εφαρμογών. Τέλος, δύναται η δομή της συσκευής να λάβει ποικίλες μορφές, αρκεί η υπέρθεση των φωταυγείων των υλικών να ικανοποιούν τη τελική παρατηρούμενη φωταύγεια, με άλλα λόγια η κατασκευή παρέχει ευελιξία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Α: Βαθμονόμηση συστήματος sputtering για στόχο ZnO

Όταν γίνεται χρήση νέου στόχου στο σύστημα του sputtering, προαπαιτείται η βαθμονόμηση του συστήματος, η οποία πραγματοποιείται για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων, όπως η ισχύς εναπόθεσης, η πίεση, ο χρόνος εναπόθεσης και το επιθυμητό πάχος. Επιπλέον, για να επιτευχθεί η ομοιόμορφη κατανομή πάχους υμενίου πάνω στο υπόστρωμα απαιτούνται τουλάχιστον 4 πειράματα εναπόθεσης του νέου στόχου και επιμέτρηση του τελικού αποτελέσματος για να εξαχθεί η πληροφορία του εναποτιθέμενου πάχους.

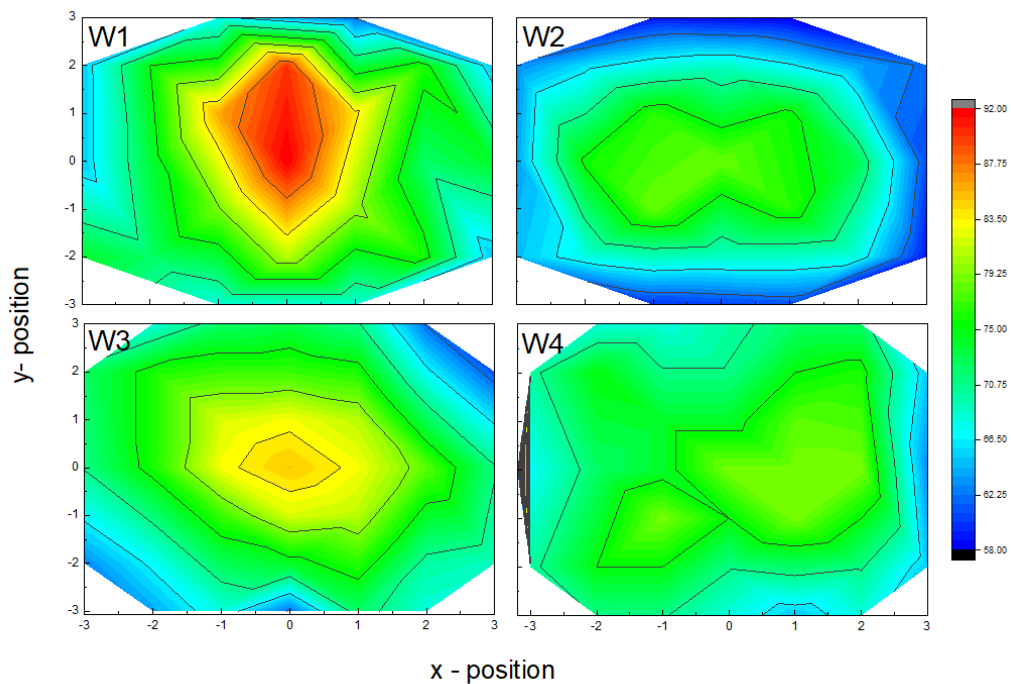
Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν 3 in δισκία Si (100), n – τύπου, στα οποία είχε προηγηθεί λιθογραφία, με σκοπό να δομηθούν περιοχές, από τις οποίες υπάρχει η δυνατότητα να εξαχθεί η πληροφορία του πάχους του υμενίου μετά το lift – off, με τη χρήση κατάλληλου εξοπλισμού. Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία γεωμετρικών περιοχών πάνω στα δισκία, είχε αδιάφανα σχήματα, δηλαδή οι γεωμετρικές της περιοχές ήταν γραμμένες με χρώμιο. Εφόσον, επιθυμούμε να σχηματίσουμε τις συγκεκριμένες γεωμετρικές περιοχές στα δισκία, ώστε να εναποτεθεί ZnO σε αυτές και να μπορεί να μετρηθεί το πάχος του, πρέπει να εκτελέσουμε αρνητική λιθογραφία όπως περιγράφεται στο παράρτημα Γ. Η μέτρηση του πάχους πραγματοποιήθηκε με προφιλόμετρο XP – 2 της εταιρείας Ambios Technology Inc.

Πίνακας ΠΑ1: Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων RF Magnetron Sputtering				
A/A	W1	W2	W3	W4
Υλικό	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
d _{wafer} (in)	3	3	3	3
ρ (g/cc)	5.61	5.61	5.61	5.61
z – factor	0.556	0.556	0.556	0.556
tooling % (αναμένεται)	300	300	300	300
RF ON (W)	5 με 9×10^{-2}	6 με 9×10^{-2}	10 με 9×10^{-2}	12 με 9×10^{-2}
rate (Å/s)	0.5 – 0.6	0.5 – 0.6	0.5 – 0.6	0.5 – 0.6
P _{εναπόθεσης} (W)	150	150	150	150

P_{εναπόθεσης} (mbar)	4×10 ⁻² στα 60 W	4×10 ⁻² στα 60 W	4×10 ⁻² στα 60 W	4×10 ⁻² στα 60 W
t_{εναπόθεσης}	8' 54''	8' 44''	8' 55''	8' 52''
W_{crystal monitor} (KÅ)	0.300	0.300	0.300	0.300

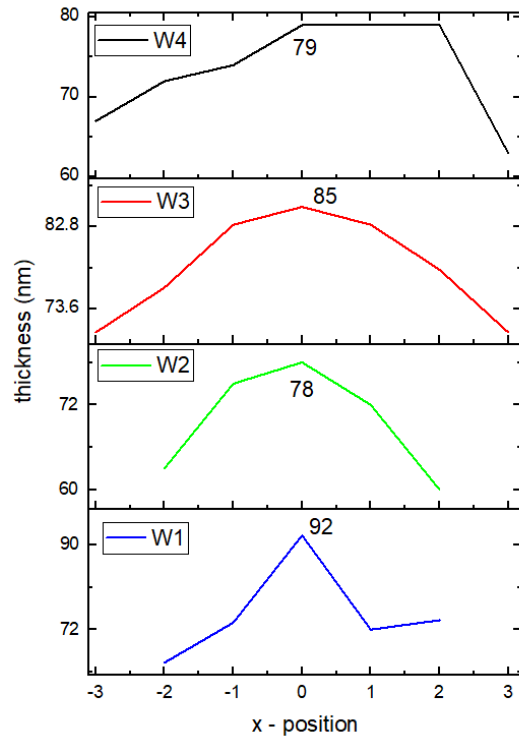
Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από το προφιλόμετρο παρουσιάζονται ως contour plot στη παρακάτω εικόνα. Πάνω στα δισκία χαράχθηκαν σε αποστάσεις με συγκεκριμένο βήμα σημεία, στα οποία μετρήθηκε με το προφιλόμετρο η διαφορά ύψους που σχηματίζεται μεταξύ του υποστρώματος Si/SiO₂ και του ZnO (εναποτιθέμενο υμένιο). Οι άξονες x και y παριστάνουν σε cm, κατά απόλυτη τιμή, τις αποστάσεις που τοποθετήθηκαν και μετρήθηκαν τα σημεία.



Εικόνα ΠΑ1: Χαρτογράφηση των δισκίων W1,2,3 & 4 που παρασκευάστηκαν με RF Magnetron Sputtering, για τη μέτρηση ομοιομορφίας του πάχους με τη χρήση προφιλόμετρου.

Παρατηρώντας τις εικόνες, διαπιστώνουμε ότι με τη πάροδο των πειραμάτων πράγματι βελτιώνεται η ομοιομορφία του πάχους, που μετράμε με το προφιλόμετρο, χωρίς αυτό να είναι απόλυτο, καθώς τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές μέρες και είναι πιθανό η άντληση του θαλάμου να επέφερε αλυσιδωτά ελαφρώς διαφορετικά αποτελέσματα κατά την εναπόθεση. Συγκεκριμένα, για το δείγμα W1 το μέγιστο πάχος μετριέται στα 92 nm και το ελάχιστο στα 62 nm, που φέρει μια απόκλιση 50%. Επίσης, παρουσιάζει μεγάλη κατανομή πάχους. Στο δείγμα W2 το μέγιστο πάχος μετριέται στα 78 nm και το ελάχιστο στα 57 nm, που φέρει μια μειωμένη απόκλιση 40%. Η ομοιομορφία πάχους του W2 είναι βελτιωμένη με τα 2/3 του δισκίου να είναι ομοιόμορφα. Στο δείγμα W3 το μέγιστο πάχος μετριέται στα 85 nm και το ελάχιστο στα 60 nm, που φέρει εξίσου απόκλιση 40%, ενώ λιγότερο από το 1/3 του δισκίου στο κέντρο του είναι παχύτερο. Τέλος, στο δείγμα W4 το μέγιστο πάχος μετριέται στα 79 nm και το ελάχιστο στα 63 nm, που φέρει ακόμη μικρότερη απόκλιση στα 25%, με το δισκίο να φέρει σχετικά ομοιόμορφη κατανομή.

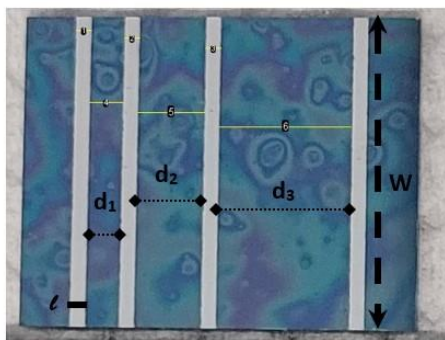


Εικόνα ΠΑ2: Διαγράμματα πάχους συναρτήσει της απόστασης για τα δισκία W1,2,3 & 4 που παρασκευάστηκαν με RF Magnetron Sputtering.

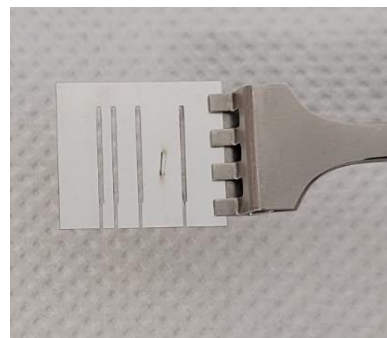
Παράρτημα Β: TLM (Transfer Length Method) – Μέθοδος Μήκους Μεταφοράς

Η μέθοδος μεταφορικού μήκους χρησιμοποιείται στη φυσική στερεάς κατάστασης και ιδίως στις ημιαγωγικές διατάξεις, για να υπολογιστεί η ειδική αντίσταση επαφής, ρ_c μεταξύ ενός μετάλλου – ημιαγωγού. Για να μπορεί να μετρηθεί η ρ_c πρέπει η διεπαφή μετάλλου – ημιαγωγού να παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά. Στη προκειμένη περίπτωση, για να δημιουργηθεί η διεπαφή μετάλλου – ημιαγωγού, εναποτίθεται πάνω στον ημιαγωγό μια σειρά από ορθογώνια λεπτά φιλμ μετάλλου και ειδικά από αλουμίνιο, Al με μεταβλητή απόσταση ανά σχήμα. Η εναπόθεση γίνεται με τη μέθοδο του RF Magnetron Sputtering και τη χρήση ειδικά διαμορφωμένης μεταλλικής μάσκας.

Κατασκευάζεται μάσκα με 4 ορθογώνια παραλληλόγραμμα, των οποίων η απόσταση d_i αυξάνεται διαδοχικά. Από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρείται ότι η συνολική πειραματική αντίσταση, R_T αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της απόστασης d_i . Η R_T απαρτίζεται από δύο όρους, την αντίσταση του ημιαγωγού, $R_S \cdot \frac{d}{Z}$ και την αντίσταση επαφής, R_C μεταξύ των δύο μεταλλικών ορθογωνίων. Το δείγμα που μετρήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα αποτελείται από υπόστρωμα Si/SiO₂ (240nm) n – τύπου, πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί στρώμα πυρήνωσης ZnO με RF Magnetron Sputtering στα 100 nm και έχει ακολουθήσει ανάπτυξη νανοδομών ZnO με την υδροθερμική μέθοδο που περιγράφεται στην [ενότητα 2.2](#) για 2 h με συγκέντρωση διαλύματος 200 mM, που συμβάλλει στην ανάπτυξη νανοσυρμάτων μερικών μικρών.



(α)



(β)

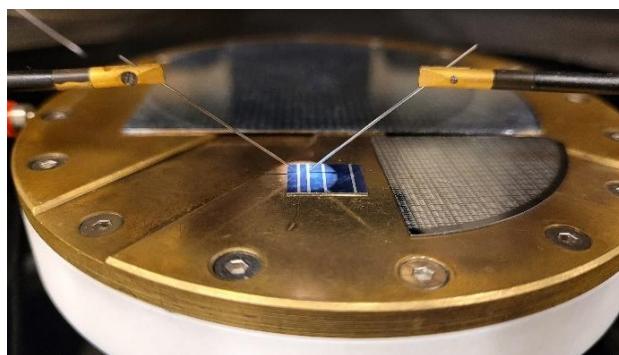
Εικόνα ΠΒ1: (α) Δείγμα Si/SiO₂/ZnO με επαφές sputtered Al για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης του υμενίου ZnO από τη μέθοδο TLM (Η ανάλυση των εικόνων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό ImageJ). (β) Μηχανική μάσκα που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα TLM.

Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων TLM (Transmission Line Method)

Η μέτρηση ειδικής αντίστασης, συγκαταλέγεται στις τεχνικές ηλεκτρικού χαρακτηρισμού υλικών. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κλωβό Faraday, ώστε να αποφευχθεί η επίδραση εξωτερικών πεδίων. Επιπλέον, έγινε χρήση ειδικών μικρό – ακίδων, οι οποίες εφάπτονταν διαδοχικά μεταξύ των δύο γραμμών κάθε φορά, άρα συνολικά λήφθηκαν τρεις μετρήσεις, για τις τέσσερις γραμμές. Με τη χρήση κατάλληλου οργάνου (βολτόμετρου?) 4140B pA Meter/ DC Voltage Source της εταιρείας Hewlett Packard εφαρμόστηκε τάση από -1.0 έως 1.0 V, με βήμα 0.05 V και μετρήθηκε το ρεύμα, με τη χρήση ειδικά διαμορφωμένου κώδικα από το software LabView. Αφού κατασκευάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις I – V για τις τρεις αποστάσεις, S1, M1 & L1, αντίστοιχα, υπολογίστηκε η κλίση της ευθείας I – V, που μας δίνει τη πληροφορία της συνολικής αντίστασης. Οπότε μετράμε συνολικά τρεις τιμές αντιστάσεων και κατασκευάζουμε το γράφημα $R_{TOT} - d_i$.

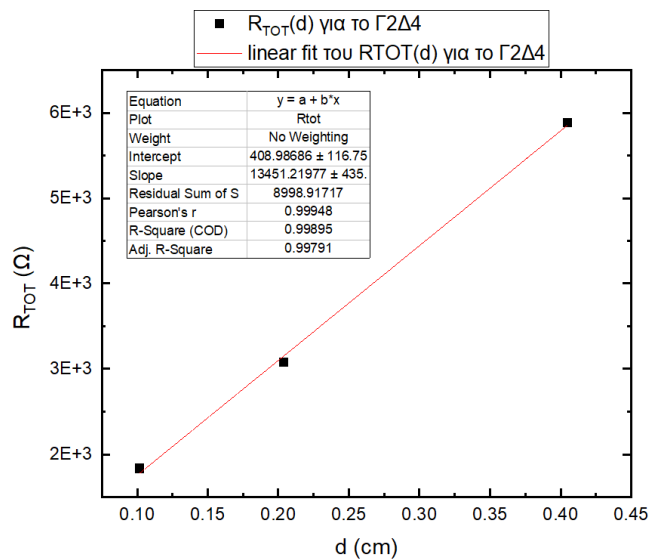


(α)



(β)

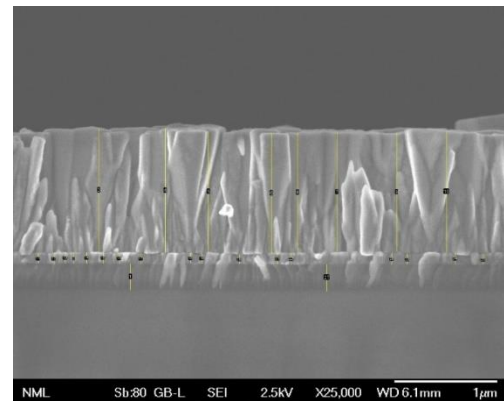
Εικόνα ΠΒ2: (α) Απεικόνιση κλωβού Faraday όπου πραγματοποιούνται ηλεκτρικές μετρήσεις. (β) Μετρούμενο δείγμα κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων TLM.



Εικόνα ΠΒ3: Διάγραμμα $R_{TOT} - d_i$ για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης ρ_c του ZnO με τη μέθοδο TLM.

στον τετραγώνων του γραφήματος εξάγεται η κλίση και η διατομή και υπολογίζονται η R_{TOT} , R_{sh} , ρ_c , ρ_{ZnO} και L_T , με $L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{sh}}}$ (3).

Η αντίσταση ενός τρισδιάστατου υλικού μπορεί να υπολογιστεί από $R = \rho \cdot \frac{L}{A} = \rho \cdot \frac{L}{w \cdot t} = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{L}{w} = R_{sh} \cdot \frac{L}{w}$ (4) (όπου A το εμβαδό διατομής από το οποίο διέρχεται το ρεύμα, με t το πάχος και w το πλάτος της επιφάνειας διέλευσης). Άρα, η ειδική αντίσταση, ρ_{ZnO} υπολογίζεται από την R_{sh} και αφορά στην αντίσταση του υμενίου (sheet resistance). Οπότε, $\rho_{ZnO} = R_{sh} \cdot t$ (5), όπου $t = (1.167 + 0.103)\mu m = 1.270 \mu m$ (6), $\rho_{sh,ZnO} = 1.6 \Omega \cdot cm$. Τη πληροφορία για τα πάχη t τη λαμβάνουμε από το SEM και ύστερα από επεξεργασία με το λογισμικό ImageJ.



Εικόνα ΠΒ4: Ανάλυση εικόνας SEM, δείγματος Si/SiO₂/ZnO (οι αποστάσεις έχουν υπολογιστεί με το λογισμικό ImageJ).

Συγκεκριμένα, έχουμε,

$$I_{\pi} = \frac{1}{R_{TOT}} \cdot V_{\pi} \quad (1), \quad \text{όπου } R_{TOT} =$$

$$\frac{R_{sh} \cdot d}{W} + 2 \cdot R_c \quad (2) \quad (\text{σύμφωνα με τη}$$

μέθοδο TLM για ορθογώνιες διατάξεις επαφών πάνω σε ημιαγωγό)

με R_{sh} την αντίσταση του υμενίου

του ZnO, R_c την αντίσταση επαφής Al – ZnO. Η εξίσωση (1) είναι

της μορφής $y = a \cdot x + b$, όπου

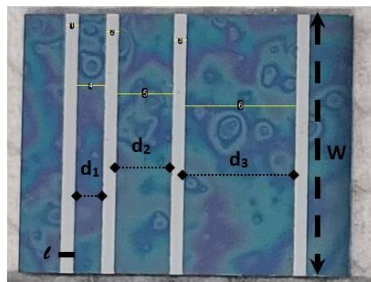
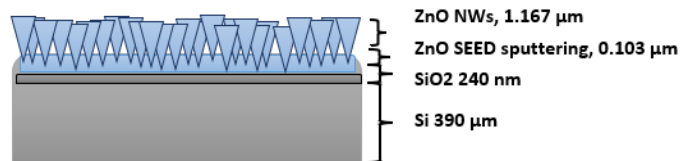
$$a = \frac{R_{sh}}{W} = 13451.22 \frac{\Omega}{cm}, \quad b = 2 \cdot$$

$$R_c = 408.99 \Omega, \quad y = R_{TOT} (\Omega),$$

$$x = d (cm). \quad \text{Από την ευθεία ελαχι-}$$

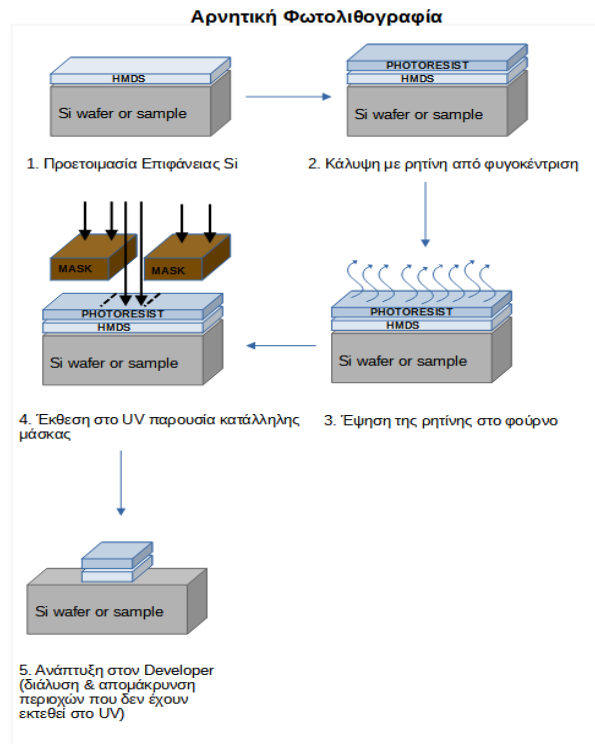
Πίνακας ΠΒ1: Πειραματικά αποτελέσματα.

$\tilde{t}_{\text{NWs}(3 \rightarrow 10)} (\mu\text{m})$	1.167
$\tilde{t}_{\text{Seed}(2,11 \rightarrow 26)} (\mu\text{m})$	0.103
$\tilde{t}_{\text{SiO}_2(1,27)} (\mu\text{m})$	0.257
W (cm)	0.939
d₁ (cm)	0.102
d₂ (cm)	0.204
d₃ (cm)	0.405
a (Ω/cm)	13451.22
b (Ω)	408.99
R_{sh} (Ω)	$1.26 \cdot 10^4$
R_c (Ω)	204.5
$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2.92
L_T (cm)	0.015
l (cm)	0.047
$\rho_{\text{ZnO}} (\Omega \cdot \text{cm})$	1.6



Παράρτημα Γ: Πειραματικές διεργασίες φωτολιθογραφίας

Στην [υποενότητα 2.2.1](#) αναλύσαμε τη χρησιμότητα σχηματοποίησης των υποστρωμάτων και της επιλεκτικής ανάπτυξης των υλικών. Η σχηματοποίηση των υποστρωμάτων γίνεται με το εργαλείο της φωτολιθογραφίας. Θα αναλύσουμε τις πειραματικές συνθήκες κατά τη φωτολιθογραφία **αρνητικού τόνου**. Η διεργασία αυτή χρησιμεύει στη δημιουργία γεωμετρικών δομών πάνω στο υπόστρωμα, με περιοχές που η ρητίνη καλύπτει και άλλες που το υπόστρωμα βρίσκεται εκτεθειμένο στο περιβάλλον. Αρχικά, το δισκίο/δείγμα τοποθετείται στο spin coater, ρυθμίζοντας τις στροφές και το χρόνο περιστροφής σε 3000 rpm για 30 s (θα δημιουργηθεί φιλμ των ~ 1.6 μm). Στη συνέχεια, ενσταλάζονται μερικές σταγόνες promoter HMDS (hexamethyldisilazane) πάνω στο υπόστρωμα, για να αφαιρεθεί η υγρασία και να βοηθήσει στη καλύτερη πρόσφυση της ρητίνης σε αυτό, καθώς σχηματίζει δεσμούς με την επιφάνεια και τη καθιστά πολική (ηλεκτροστατική).



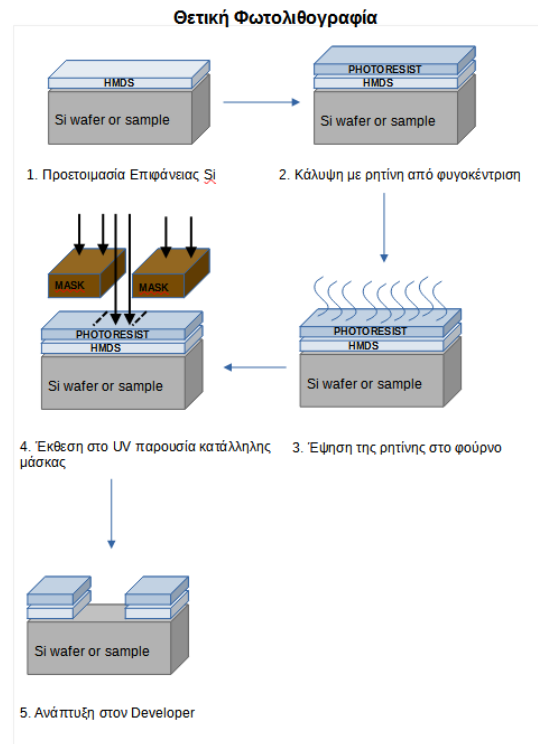
Εικόνα ΠΓ1: Βήματα φωτολιθογραφίας αρνητικού τόνου.

Έπειτα, ενσταλάζονται σταγόνες ρητίνης (AZ5214) πάνω στο δείγμα, ώστε να καλυφθούν τα $\frac{3}{4}$ της επιφάνειας του και υποβάλλεται στις παραπάνω συνθήκες φυγοκέντρισης. Ακολουθεί η έψηση του δείγματος στο φούρνο στους 110°C για 1.5 min. Ύστερα, το δείγμα πρέπει να εκτεθεί στο UV, οπότε τοποθετείται έτσι ώστε να είναι σε επαφή με τη πλευρά της μάσκας που έχει το Cr. Ο χρόνος έκθεσης ρυθμίζεται στα 50 s για λάμπα που ακτινοβολεί στα 320 nm. Μετά την έκθεση, μεταφέρεται στο hot plate στους 120°C για 1.5 min. Ακολουθεί εκ νέου έκθεση του δείγματος, χωρίς τη χρήση μάσκας, στη λάμπα των 365 nm για 3 min (flat exposure). Έπειτα, το δείγμα βυθίζεται στο Developer, όπου βοηθά στη διάλυση και απομάκρυνση

της ρητίνης από τις περιοχές που δεν έχει εκτεθεί στο UV. Το δισκίο ξεπλένεται με ισοπροπανόλη, απιονισμένο νερό και στεγνώνεται με αέριο άζωτο. Τέλος, γίνεται παρατήρηση του στο οπτικό μικροσκόπιο, για να αποδεχθεί η επιτυχία της διαδικασίας.

Φώτολιθογραφία θετικού τόνου

Όταν το δείγμα προορίζεται για χημική εγχάραξη (etching), τότε δεν τοποθετείται ο promoter. Ενσταλάσσονται σταγόνες ρητίνης πάνω στο προς επεξεργασία δείγμα, ώστε να καλυφθούν τα $\frac{3}{4}$ της συνολικής του επιφάνειας. Εκτελείται η φυγοκέντριση με 5000 rpm για 30 s (δημιουργείται φιλμ $\sim 1.3 \mu\text{m}$). Τοποθετείται το δείγμα στο φούρνο στους 95°C για 10 min, για να εξατμιστεί ο διαλύτης και να γίνει προ έψηση της ρητίνης, ώστε να σκληρύνει ελαφρώς πριν ακτινοβοληθεί στο UV, ειδάλλως υπάρχει περίπτωση απώλειας πρόσφυσης από την προς επεξεργασία επιφάνεια, λόγω των ρεολογικών ιδιοτήτων της. Ο χρόνος έκθεσης στο UV εξαρτάται από τη λάμπα και στη προκειμένη περίπτωση η έκθεση γίνεται για 7 s με λάμπα που ακτινοβολεί στα 365 nm. Έπειτα, το δείγμα βυθίζεται στο Developer για 1 min υπό μηχανική ανάδευση, με σκοπό να φύγει η ρητίνη εκεί όπου έχει εκτεθεί στο UV. Το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται στη θερμαινόμενη πλάκα στους 120°C για 15 min. Τέλος, το δείγμα παρατηρείται παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο, για να αποδεχθεί η επιτυχία της διαδικασίας.

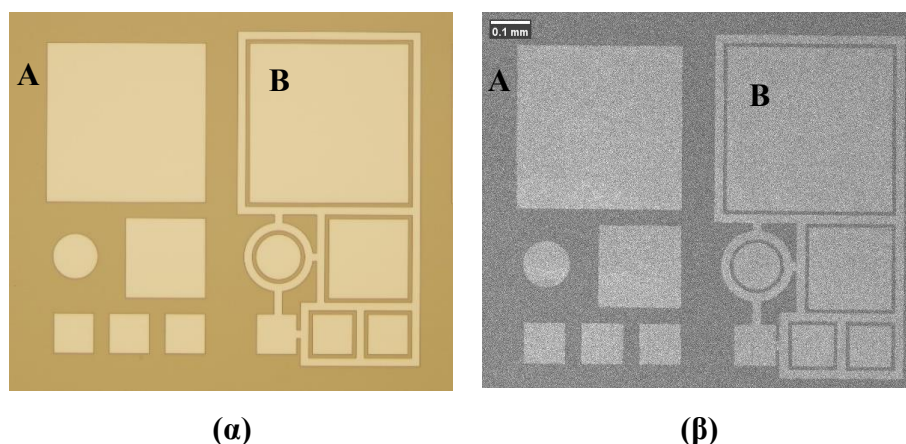


Εικόνα ΠΓ2: Βήματα φωτολιθογραφίας θετικού τόνου.

Επειτα, το δείγμα βυθίζεται στο Developer για 1 min υπό μηχανική ανάδευση, με σκοπό να φύγει η ρητίνη εκεί όπου έχει εκτεθεί στο UV. Το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται στη θερμαινόμενη πλάκα στους 120°C για 15 min. Τέλος, το δείγμα παρατηρείται παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο, για να αποδεχθεί η επιτυχία της διαδικασίας.

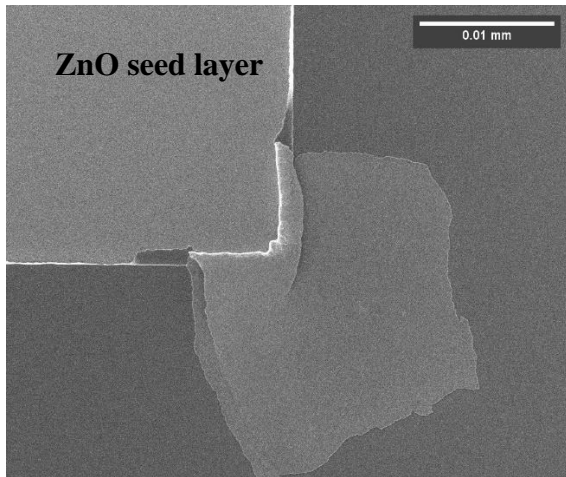
Στις εικόνα ΠΓ2 (α) και (β) διακρίνουμε γεωμετρικά σχήματα (ανοιχτές κίτρινες ή γκρι περιοχές) και το περίβλημά τους (σκούρες κίτρινες ή γκρι περιοχές) που έχουν σχηματιστεί με λιθογραφία αρνητικού τόνου. Η δομή αυτή επαναλαμβάνεται πάνω στο δείγμα. Σε αυτό το στάδιο, πρέπει να εναποτεθεί το στρώμα πυρήνωσης, που γίνεται με sputtering. Οπότε αυτό το δείγμα μεταφέρεται στο θάλαμο του sputtering, γίνεται η εναπόθεση μέχρι το σχηματισμό του

επιθυμητού πάχους και το δείγμα που προκύπτει περιλαμβάνει ZnO πάνω στη ρητίνη και πάνω στο υπόστρωμα. Ακολουθεί το βήμα του lift – off, κατά το οποίο διαλύεται και απομακρύνεται η ρητίνη και το επίθεμα της (ZnO), αφήνοντας ZnO seed layer μόνο στις περιοχές που ερχόταν σε επαφή με το υπόστρωμα (ανοιχτές κίτρινες ή γκρι περιοχές).

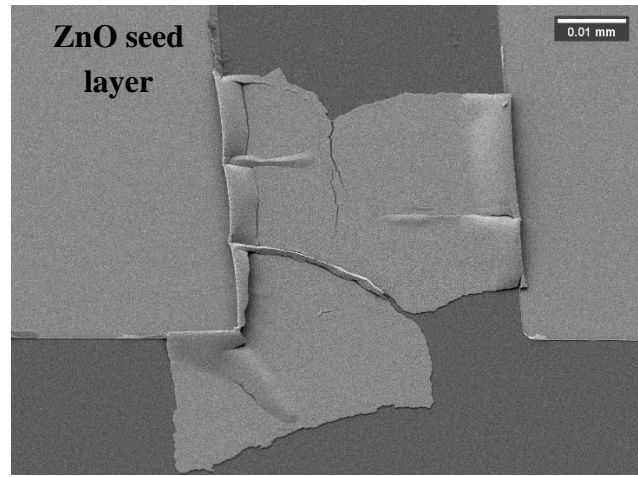


Εικόνα ΠΓ2: Σχηματοποιημένο υπόστρωμα Si (A) παρουσία ρητίνης και (B) Si με χαρακτηριστικές γεωμετρικές περιοχές, (α) απεικόνιση με οπτικό μικροσκόπιο x10 και (β) απεικόνιση με το FE – SEM του INN.

Το βήμα του lift – off πραγματοποιείται μέσα σε διάλυμα ακετόνης και υπερήχους, μέχρις ότου διαλυθεί και απομακρυνθεί πλήρως η ρητίνη από το υπόστρωμα, το οποίο μπορεί να διαπιστωθεί με παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο. Πρέπει κατά την αφαίρεση του δείγματος από το διάλυμα να ακολουθήσει γρήγορα έκπλυση του με ισοπροπανόλη και AN, ώστε να μη προλάβει να εξατμιστεί η ακετόνη, καθώς επηρεάζει τα επόμενα στάδια ανάπτυξης των υλικών. Εξίσου σημαντικό βήμα αποτελεί η ταχύτερη εναπόθεση του υλικού και αφαίρεση της ρητίνης, καθώς με το πάροδο του χρόνου και τη πιθανή έκθεση της ρητίνης στην ακτινοβολία του περιβάλλοντος, εκείνη σκληραίνει και αφαιρείται δύσκολα ή σε μερικές περιπτώσεις παραμένει μέρος αυτής σαν επιμόλυνση στη διάταξη. Αυτό μπορεί να προκαλέσει το πρόβλημα που παρατηρείται στην εικόνα ΠΓ3, στην οποία φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια του lift – off η ρητίνη αφαιρέθηκε δύσκολα, με αποτέλεσμα να μην καταφέρει να σπάσει το ενωμένο στρώμα ZnO και να το παρασύρει μαζί της, οπότε αυτό κατέρρευσε και προσκολλήθηκε στο υπόστρωμα που βρίσκονταν από κάτω.



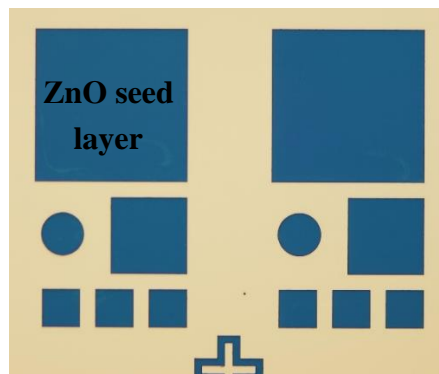
(α)



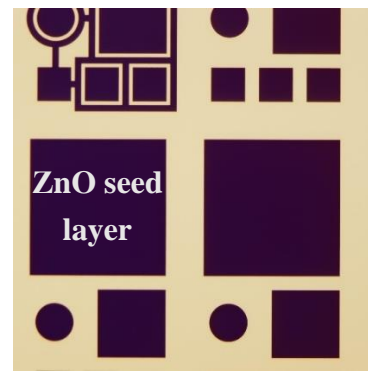
(β)

Εικόνα ΠΓ3: Κάτοψη δειγμάτων μετά από Lift - off . Τα δείγματα έχουν σχηματιστεί με λιθογραφία και περιλαμβάνουν υμένιο ZnO. Οι εικόνες λήφθηκαν με το FE-SEM του INN.

Στην εικόνα ΠΓ4 παρατηρούμε ένα δείγμα μετά τη διεργασία του lift – off. Η μπλε και η μωβ περιοχή αντιπροσωπεύουν το στρώμα πυρήνωσης του ZnO, με τη διαφορά ότι η μπλε φανερώνει περιοχή μεγαλύτερου πάχους, σε σύγκριση με τη μωβ, η οποία παρατηρείται στη περιφέρεια του δισκίου. Αυτή η διαφορά πάχους, που παρατηρείται οπτικά ως διαφορά χρώματος είναι αποτέλεσμα της ανομοιομορφίας του πάχους κατά την εναπόθεση με sputtering, όταν τοποθετείται στο θάλαμο ολόκληρο δισκίο (Παράρτημα Α).



(α)



(β)

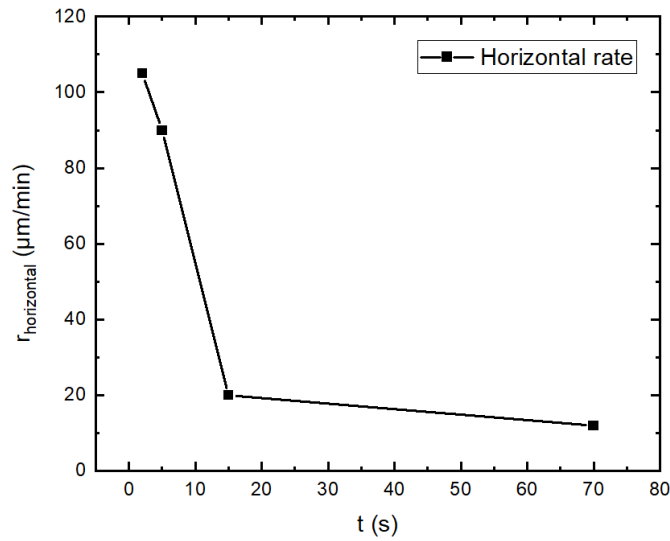
Εικόνα ΠΓ4: Κάτοψη δειγμάτων μετά από Lift - off. Τα δείγματα έχουν σχηματιστεί με λιθογραφία και περιλαμβάνουν υμένιο ZnO. Οι εικόνες λήφθηκαν με το οπτικό μικροσκόπιο (x10) του INN.

Παράρτημα Δ: Μελέτη ρυθμού εγχάραξης του ZnO

Η χημική εγχάραξη (chemical etching) που συμβάλλει στη γεωμετρική διαμόρφωση των πολυστρωματικών επιπέδων της διάταξης, μπορεί να γίνει είτε με lift off, είτε με etch – back, δύο διαδικασίες αντίστροφες η μια από την άλλη [91],[66]. Συνοπτικά, στο μεν lift off γίνεται πρώτα λιθογραφία στο αμιγές υποστρώματα, ακολουθεί εναπόθεση επιθυμητού υλικού και τέλος αφαιρείται η ρητίνη, αφήνοντας το εναποτεθέν υλικό μόνο στις περιοχές που έχουν άμεση επαφή με το υπόστρωμα, ενώ στο δε etch – back πρώτα γίνεται η πολυστρωματική ανάπτυξη υλικών στο υπόστρωμα, ακολουθεί η λιθογραφία και τέλος το δείγμα βυθίζεται σε κατάλληλα χημικά λουτρά, που αφαιρούν τα στρώματα του υλικού, τα οποία δεν είναι καλυμμένα με ρητίνη. Η αφαίρεση της ρητίνης γίνεται με εκ νέου βύθιση του δείγματος σε διάλυμα ακετόνης για εύλογο χρονικό διάστημα που εξαρτάται από τη χρήση ή μη υπερήχων. Κατά την αφαίρεση του από το διάλυμα ακετόνης, το δείγμα ξεπλένεται με ισοπροπανόλη, απιονισμένο νερό και στεγνώνεται με αέριο άζωτο.

Στη πρώτη προσπάθεια το προς επεξεργασία δείγμα υπέστη θετική φωτολιθογραφία και πριν την αφαίρεση της ρητίνης, το δείγμα κόπηκε σε 4 μικρότερα δείγματα, τα οποία βυθίστηκαν για 4 διαφορετικούς χρόνους (70, 15, 5, 2s), σε διάλυμα φωσφορικού οξέος (PA) και ισοπροπανόλης (IPA), με αναλογία 3:1 (έτοιμο διάλυμα από etchant Al, το οποίο έχει φτιαχτεί με 1200 mL PA και 420 mL IPA), το οποίο είχε προθερμανθεί στους 55°C μέσα σε υδατικό λουτρό (65°C). Όμως, ο ρυθμός εγχάραξης ήταν πολύ γρήγορος με αποτέλεσμα να καταναλώνεται αρκετή ποσότητα υλικού και πλευρικά.

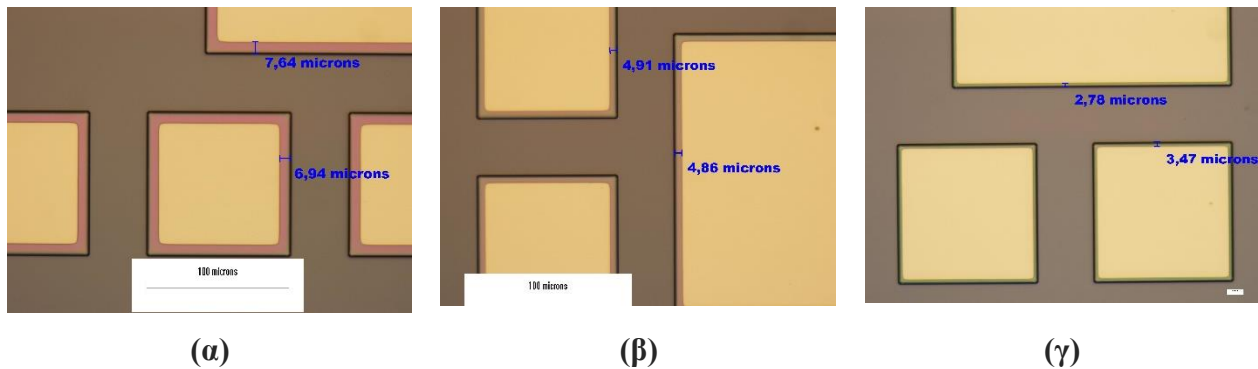
Πίνακας ΠΔ1 : Etching ZnO από «etchant Al»				
Molar ratio (IPA:PA)	1:3			
Τλουτρού (°C)	55			
Ονοματολογία	1°	2°	3°	4°
t_{εμβύθισης} (s)	70	15	5	2
Horizontal undercut (μm)	15	5	8	3.5
Γ_{horizontal} (μm/min)	12	20	90	105



Εικόνα ΠΔ1: Διάγραμμα οριζόντιου ρυθμού εγχάραξης συναρτήσει του χρόνου για δείγμα που εγχάραχθηκε με etchant Al.

Στη δεύτερη προσπάθεια το δείγμα που υπέστη θετική φωτολιθογραφία, κόπηκε σε 3 μικρότερα δείγματα, εκ των οποίων τα 2 βυθίστηκαν σε διάλυμα PA:IPA με αναλογία 3:1 για 60 και 15 s, αντίστοιχα, ενώ το 3^ο δείγμα βυθίστηκε σε διάλυμα PA:IPA με αναλογία 1:1 (200 mL PA : 200 mL IPA) για 10s. Σε αυτή τη περίπτωση, όλα τα διαλύματα βρίσκονταν σε θερμοκρασία δωματίου στους 23°C. Παρατηρήθηκε πλευρικός ρυθμός εγχάραξης, αλλά ήταν μικρότερος συγκριτικά με το προηγούμενο πείραμα.

Πίνακας ΠΔ2: Etching ZnO από τροποποιημένο etchant Al			
T_{λουτρού} (°C)	23		
Molar ratio (IPA:PA)	1:3		1:1
Ονοματολογία	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο
τεμβόθισης (s)	60	15	10
Horizontal undercut (μm)	6.5	5	2
Γ_{horizontal} (μm/min)	6.5	20	12



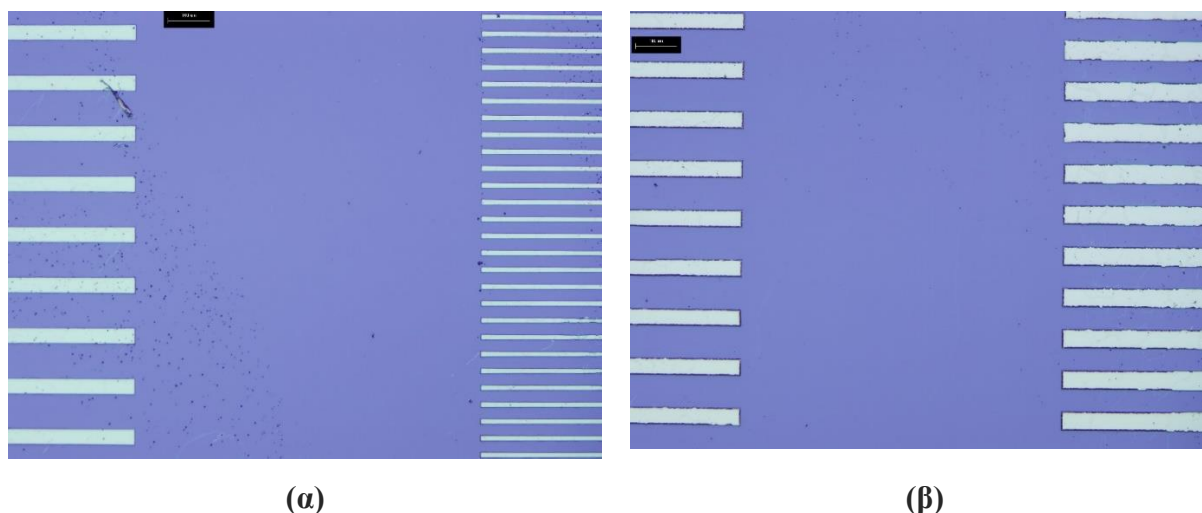
Εικόνα ΠΔ2: Δείγματα Si/ZnO μετά από χημική εγχάραξη με τροποποιημένο διάλυμα «etchant AI» για χρόνους εμβύθισης (α) 60 sec, (β) 15 sec και (γ) 10 sec. Οι εικόνες λήφθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο του INN (x10).

Τα αποτελέσματα ήταν στα όρια του αποδεκτού για τη δεδομένη εφαρμογή, παράυτα έγινε προσπάθεια να βελτιωθεί ο ρυθμός εγχάραξης, ώστε να είναι όσο το δυνατόν ελεγχόμενος και να περιοριστεί η εγχάραξη στην οριζόντια διεύθυνση. Για το λόγο αυτό έγινε χρήση εναλλακτικού χημικού που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία καταναλώνει το ZnO και το χρησιμοποιούμε στο εργαστήριο για να ξεπλύνουμε ακαθαρσίες ZnO και το χημικό αυτό είναι το οξικό οξύ (Acetic Acid, AA). Σε αυτό το πείραμα παρασκευάσαμε δύο διαλύματα AA συγκέντρωσης, $C_{1AA} = 0.1 \text{ M}$ και $C_{2AA} = 0.01 \text{ M}$, ενσταλάζοντας $V_{AA} = 1.2 \text{ mL}$ σε $V_{H_2O} = 200 \text{ mL DI}$ και $V_{AA} = 0.12 \text{ mL}$ σε $V_{H_2O} = 200 \text{ mL DI}$, αντίστοιχα. Τα διαλύματα βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου. Το δείγμα που υπέστη θετική φωτολιθογραφία κόπηκε σε δύο μικρότερα δείγματα, ώστε καθένα να βυθιστεί ξεχωριστά σε κάθε ένα από τα δύο διαλύματα για διαφορετικούς χρόνους.

Πίνακας ΠΔ3: Etching ZnO από διάλυμα Acetic Acid σε DI		
C διαλύματος, AA (M)	0.1	0.01
T λουτρού (°C)	23	23
t εμβύθισης (min)	3	20
Horizontal undercut (μm)	3	10
r horizontal (μm/min)	1	0.5

Τελικά, επιλέγεται για χημική εγχάραξη του ZnO ως καταλληλότερο το διάλυμα AA και συγκεκριμένα συγκέντρωσης $C = 0.01 \text{ M}$ ($V_{AA} = 1.2 \text{ mL}$ σε $V_{H_2O} = 200 \text{ mL DI}$), καθώς προσδίδει ελέγξιμο χρόνο εγχάραξης, κατά τον οποίο η οριζόντια εγχάραξη είναι στα επιθυ-

μητά πλαίσια για τη δεδομένη εφαρμογή. Στην εικόνα .. παρατηρούμε τα πειραματικά αποτελέσματα από το οπτικό μικροσκόπιο και φαίνεται να έχει καθαρίσει πλήρως το δείγμα. Με χαρακτηριστικό μωβ χρώμα παρατηρείται το SiO₂ στα 100nm στο οπτικό μικροσκόπιο και με γαλάζιο χρώμα κατά μήκος των γραμμών έχει παραμείνει το ZnO, το οποίο είχε προστατευθεί από τη ρητίνη και πλέον έχει αφαιρεθεί.



Εικόνα ΠΔ3: Δείγματα Psi/ZnO μετά από χημική εγχάραξη με διάλυμα Acetic Acid σε DI (α) για συγκέντρωση διαλύματος 0.01M και (β) για συγκέντρωση διαλύματος 0.1M. Οι εικόνες λήφθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο του INN (x10).

Παράρτημα Ε: Παρασκευή κβαντικών τελειών άνθρακα (CQDs)

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs) παρασκευάζονται προσθέτοντας 3 g κιτρικού οξέος και 3 g ουρίας σε $V_{H_2O} = 100 \text{ mL } H_2O$, υπό ανάδευση. Το διάλυμα θερμαίνεται στα μικροκύματα με 800 W για 4 min. Έπειτα, το προϊόν της αντίδρασης θερμαίνεται για 1 h στους 60°C, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν εναπομείναντα πτητικά παραπροϊόντα και στη συνέχεια προστίθεται H₂O και εκτελείται φυγοκέντριση στις 3,000 rpm για 20 min. Το τελικό διάλυμα αφήνεται για ξήρανση στους 60°C ολόκληρη μέρα, ώστε να παραμείνει το υλικό σε σκόνη. Η διαδικασία αυτή παράγει τα CQDs, τα οποία διασπείρονται στο νερό και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κάθε επιθυμητή εφαρμογή [51].

Στο το τελικό στάδιο κατασκευής των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων ενσταλάζονται σταγόνες διαλύματος CQDs πάνω στις συσκευές με πορώδες Si/ZnO. Για το λόγο αυτό δημιουργείται ένα υδατικό διάλυμα $20 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$. Λαμβάνεται ποσότητα από το διάλυμα CQDs και DI

με τη βοήθεια πιπέτας και ενσταλάζονται σταγόνες πάνω στο πορώδες Si/ZnO, το οποίο τοποθετείται για ξήρανση στη θερμαινόμενη πλάκα για μερικά λεπτά στους 80°C ώστε να εξατμιστεί το H₂O και να προσκολληθούν μέσω δεσμών Van der Waals τα CQDs στην επιφάνεια του ZnO.

8 Βιβλιογραφία

- [1] J. D. Plummer, M. D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling*, US Edition. Pearson College Div, 2000.
- [2] E. Hourdakis, I. Kochylas, M. A. Botzakaki, N. J. Xanthopoulos, and S. Gardelis, “Si nanowire-based micro-capacitors fabricated with metal assisted chemical etching for integrated energy storage applications,” *Solid State Electron*, vol. 196, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.sse.2022.108408.
- [3] D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, and V. Kumar, “A review on ZnO: Fundamental properties and applications,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2020, pp. 3028–3035. doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.
- [4] S. Xu, B. Weintraub, and Z. L. Wang, “Zinc Oxide Nanowire Arrays on Flexible Substrates. Wet Chemical Growth and Applications in Energy Conversion.,” in *Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies: From Photovoltaics and Electronics to Sensors and Energy Storage*, Elsevier Ltd., 2010, pp. 197–226. doi: 10.1016/B978-1-4377-7823-6.00007-6.
- [5] R. Ondo-Ndong, H. Essone-Obame, and N. Koumba, “Electrical performance of zinc oxide thin films transistors,” *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 9, no. 6, 2017, doi: 10.21272/jnep.9(6).06002.
- [6] M. Willander, M. Q. Israr, J. R. Sadaf, and O. Nur, “Progress on one-dimensional zinc oxide nanomaterials based photonic devices,” *Nanophotonics*, vol. 1, no. 1, pp. 99–115, Jul. 2012, doi: 10.1515/nanoph-2012-0006.
- [7] Z. L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 16, no. 25, Jun. 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [8] A. Janotti and C. G. Van De Walle, “Native point defects in ZnO,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 76, no. 16, Oct. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.165202.
- [9] T. Abu Ali *et al.*, “Piezoelectric Properties of Zinc Oxide Thin Films Grown by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 217, no. 21, Nov. 2020, doi: 10.1002/pssa.202000319.

- [10] T. Lim, P. S. Mirabedini, K. Jung, P. Alex Greaney, and A. A. Martinez-Morales, “High-index crystal plane of ZnO nanopyramidal structures: Stabilization, growth, and improved photocatalytic performance,” *Appl Surf Sci*, vol. 536, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147326.
- [11] K. Yim *et al.*, “Novel high-K dielectrics for next-generation electronic devices screened by automated ab initio calculations,” *NPG Asia Mater*, vol. 7, no. 6, Jun. 2015, doi: 10.1038/am.2015.57.
- [12] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, “Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012. 2012. doi: 10.1155/2012/624520.
- [13] M. K. Tsai *et al.*, “A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating,” *J Lumin*, vol. 132, no. 1, pp. 226–230, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2011.08.008.
- [14] M. B. Tahir, M. Abrar, A. Tehseen, T. I. Awan, A. Bashir, and G. Nabi, “Nanotechnology: the road ahead,” in *Chemistry of Nanomaterials: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2020, pp. 289–308. doi: 10.1016/B978-0-12-818908-5.00011-1.
- [15] C. Klingshirn *et al.*, “ASSP 45 - Excitonic Properties of ZnO.”
- [16] H. Yu, C. Xin, Q. Zhang, M. I. B. Utama, L. Tong, and Q. H. Xiong, “II-VI compound semiconductor nanowires: Optical properties and nanophotonics,” in *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*, Elsevier Inc., 2015, pp. 29–69. doi: 10.1016/B978-1-78242-253-2.00002-5.
- [17] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, vol. 120. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-10577-7.
- [18] D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, and V. Kumar, “A review on ZnO: Fundamental properties and applications,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2020, pp. 3028–3035. doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.
- [19] H. W. Kunert, “Multi-phonon processes in C6V4 (P63mc) hexagonal semiconductors: GaN, ZnO, ZnS, BeO, CdS, and Al₂O₃ - Sapphire: D3d₆ (R3c),” in *Physica Status Solidi C: Conferences*, 2004, pp. 206–212. doi: 10.1002/pssc.200303960.
- [20] T. Lim, P. S. Mirabedini, K. Jung, P. Alex Greaney, and A. A. Martinez-Morales, “High-index crystal plane of ZnO nanopyramidal structures: Stabilization, growth, and improved photocatalytic performance,” *Appl Surf Sci*, vol. 536, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147326.

- [21] M. K. Tsai *et al.*, “A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating,” *J Lumin*, vol. 132, no. 1, pp. 226–230, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2011.08.008.
- [22] P. Ščajev *et al.*, “Morphological and optical property study of Li doped ZnO produced by microwave-assisted solvothermal synthesis,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 135, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106069.
- [23] B. Munir and E. Y. Muslih, “Novel synthesis of ZnO thin films by facile solution process,” *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, vol. 33, no. 8, pp. 525–530, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jksues.2020.06.003.
- [24] K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang, and S. J. Young, “Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire thin films,” *J Alloys Compd*, vol. 479, no. 1–2, pp. 674–677, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.01.026.
- [25] V. P. Dinesh *et al.*, “Supplementary information Plasmon-Mediated Highly Enhanced Photocatalytic Degradation of Industrial Textile Effluent Dyes using Hybrid ZnO@Ag Core-shell Nanorods,” 2014.
- [26] R. Nezasa, K. Gotoh, S. Kato, S. Miyamoto, N. Usami, and Y. Kurokawa, “Fabrication of silicon nanowire metal-oxide-semiconductor capacitors with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ stacked dielectric films for the application to energy storage devices,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 15, Aug. 2021, doi: 10.3390/en14154538.
- [27] E. Hourdakakis, A. Casanova, G. Larrieu, and A. G. Nassiopoulou, “Three-dimensional vertical Si nanowire MOS capacitor model structure for the study of electrical versus geometrical Si nanowire characteristics,” *Solid State Electron*, vol. 143, pp. 77–82, May 2018, doi: 10.1016/j.sse.2017.11.003.
- [28] E. Hourdakakis and A. G. Nassiopoulou, “Reaching state-of-the art requirements for MIM capacitors with a single-layer anodic Al_2O_3 dielectric and imprinted electrodes,” *Appl Phys Lett*, vol. 111, no. 3, Jul. 2017, doi: 10.1063/1.4993898.
- [29] E. Hourdakakis, M. A. Botzakaki, and N. J. Xanthopoulos, “Metal-insulator-metal micro-capacitors for integrated energy storage up to 105 Hz,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 55, no. 45, Nov. 2022, doi: 10.1088/1361-6463/ac914a.
- [30] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-Hill, 2012.
- [31] L. Wei *et al.*, “Low-cost and high-productivity three-dimensional nanocapacitors based on stand-up ZnO nanowires for energy storage,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 11, no. 1, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1429-2.

- [32] Y. Wang, X. Xiao, H. Xue, and H. Pang, “Zinc Oxide Based Composite Materials for Advanced Supercapacitors,” *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 2. Wiley-Blackwell, pp. 550–565, Jan. 17, 2018. doi: 10.1002/slct.201702780.
- [33] E. Hourdakis and A. G. Nassiopoulou, “Microcapacitors for Energy Storage: General Characteristics and Overview of Recent Progress,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 217, no. 10, May 2020, doi: 10.1002/pssa.201900950.
- [34] E. Hourdakis, A. Travlos, and A. G. Nassiopoulou, “High-performance MIM capacitors with nanomodulated electrode surface,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 62, no. 5, pp. 1568–1573, May 2015, doi: 10.1109/TED.2015.2411771.
- [35] P. H. Morel *et al.*, “Ultra high-density three-dimensional capacitors based on Si nanowires array grown on a metal layer,” *Appl Phys Lett*, vol. 101, no. 8, Aug. 2012, doi: 10.1063/1.4746762.
- [36] S. M. Sze and M. K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 3rd Edition. 2012.
- [37] S., M. Sze and K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc., 2006. doi: 10.1002/0470068329.
- [38] T. Ikonen, T. Nissinen, E. Pohjalainen, O. Sorsa, T. Kallio, and V. P. Lehto, “Electrochemically anodized porous silicon: Towards simple and affordable anode material for Li-ion batteries,” *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-08285-3.
- [39] P. Sarafis and A. G. Nassiopoulou, “Porous Si as a substrate for the monolithic integration of RF and millimeter-wave passive devices (transmission lines, inductors, filters, and antennas): Current state-of-art and perspectives,” *Applied Physics Reviews*, vol. 4, no. 3. American Institute of Physics Inc., Sep. 01, 2017. doi: 10.1063/1.4998965.
- [40] E. Kayahan, “White light luminescence from annealed thin ZnO deposited porous silicon,” *J Lumin*, vol. 130, no. 7, pp. 1295–1299, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jlumin.2010.02.042.
- [41] G. Qin and G. Qin, “Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale-silicon-particle-embedded silicon oxide,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 68, no. 8, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.085309.
- [42] E. Hourdakis, A. Bardakas, A. Segkos, S. Tsilivaki, S. Gardelis, and C. Tsamis, “Tunable and white light photoluminescence from ZnO on porous Si with the addition of carbon quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 34, no. 45, Nov. 2023, doi: 10.1088/1361-6528/aced0f.

- [43] M. Y. Zhou, L. S. Qu, and H. Gao, "Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanohelices," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Jul. 2017. doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012009.
- [44] A. Segkos *et al.*, "Patterned carbon dot-based thin films for solid-state devices," *Nanoscale*, vol. 12, no. 18, pp. 10254–10264, May 2020, doi: 10.1039/c9nr08904g.
- [45] R. Suryana and N. Q. Aini, "Analysis of Porous Silicon Formation on N-type Si (100) using Laser-Assisted Electrochemical Anodization Method." [Online]. Available: <https://ejournal2.undip.ac.id/index.php/jpa/index>
- [46] Krishna. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*. Noyes Publications/William Andrew Pub, 2002.
- [47] E. Makarona *et al.*, "Controllable fabrication of bioinspired three-dimensional ZnO/Si nanoarchitectures," *Mater Lett*, vol. 142, pp. 211–216, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.12.008.
- [48] J. Reyna-Luna, R. Flores, R. Gómez-Balderas, and M. Franco-Pérez, "Chemical Equilibrium of Zinc Acetate Complexes in Ethanol Solution. A Theoretical Description through Thermodynamic Cycles," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 124, no. 16, pp. 3355–3370, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b10687.
- [49] O. C. Mocioiu *et al.*, "Effect of zno on properties of gels for heritage objects conservation," *Gels*, vol. 7, no. 4, Dec. 2021, doi: 10.3390/gels7040251.
- [50] A. S. Kamble *et al.*, "Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays," *Electrochim Acta*, vol. 149, pp. 386–393, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.10.049.
- [51] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, and H. Rathnayake, "Band gap engineered zinc oxide nanostructures: Via a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth," *RSC Adv*, vol. 9, no. 26, pp. 14638–14648, 2019, doi: 10.1039/c9ra02091h.
- [52] S. Baruah and J. Dutta, "Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods," *J Solgel Sci Technol*, vol. 50, no. 3, pp. 456–464, Jun. 2009, doi: 10.1007/s10971-009-1917-2.
- [53] Y. Ni, X. Cao, G. Wu, G. Hu, Z. Yang, and X. Wei, "Preparation, characterization and property study of zinc oxide nanoparticles via a simple solution-combusting method," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 15, Apr. 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/15/155603.

- [54] S. Xu, N. Adiga, S. Ba, T. Dasgupta, J. Wu, and Z. L. Wang, “Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1803–1812, Jul. 2009, doi: 10.1021/nn900523p.
- [55] W. Gao and Z. Li, “ZnO thin films produced by magnetron sputtering,” in *Ceramics International*, 2004, pp. 1155–1159. doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.197.
- [56] “Magnetron sputtering.” [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0305-4624/19/2/304>
- [57] M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, and Y. Sun, “The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24 SPEC. ISS., pp. 8679–8683, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.122.
- [58] S. Xu and Z. L. Wang, “One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties,” *Nano Research*, vol. 4, no. 11. Tsinghua University Press, pp. 1013–1098, 2011. doi: 10.1007/s12274-011-0160-7.
- [59] S. Mohan, M. Vellakkat, A. Aravind, and U. Reka, “Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions,” *Nano Express*, vol. 1, no. 3, Dec. 2020, doi: 10.1088/2632-959X/abc813.
- [60] J. Zhang, F. Huang, and Z. Lin, “Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 1, pp. 18–34, Jan. 2010, doi: 10.1039/b9nr00047j.
- [61] Y. F. Hsu *et al.*, “Undoped p-type ZnO nanorods synthesized by a hydrothermal method,” *Adv Funct Mater*, vol. 18, no. 7, pp. 1020–1030, Apr. 2008, doi: 10.1002/adfm.200701083.
- [62] V. Strano *et al.*, “Double role of HMTA in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 48, pp. 28189–28195, Dec. 2014, doi: 10.1021/jp507496a.
- [63] M. K. Liang, M. J. Limo, A. Sola-Rabada, M. J. Roe, and C. C. Perry, “New insights into the mechanism of zno formation from aqueous solutions of zinc acetate and zinc nitrate,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 14, pp. 4119–4129, Jul. 2014, doi: 10.1021/cm501096p.
- [64] S. Xu *et al.*, “Patterned growth of horizontal ZnO nanowire arrays,” *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 19, pp. 6670–6671, May 2009, doi: 10.1021/ja902119h.
- [65] D. D. Lynes, H. Chandralalim, J. M. Brown, K. Singh, K. T. Bodily, and K. D. Leedy, “A statistical method to optimize the chemical etching process of zinc oxide thin films,” *R Soc Open Sci*, vol. 9, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1098/rsos.211560.

- [66] Y. J. Chan, C. K. Lin, H. C. Chiu, and S. C. Yang, “Nano Lithography and Etching Technologies.”
- [67] B. J. Lin, *Optical lithography: Here is why*. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), 2009.
- [68] X. Ma and G. R. Arce, *Computational Lithography*. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2010. doi: 10.1002/9780470618943.
- [69] H. J. Levinson, *Principles of Lithography*, Third Edition. Bellingham, Washington: SPIE, 2010.
- [70] D., R. Vij, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*. Springer Science + Business Media, LLC: New York, 2006.
- [71] B. D. Mistry, *A Handbook of spectroscopic data chemistry (UV, IR, PMR, ¹³CNMR and mass spectroscopy)*. Oxford Book Co, 2009.
- [72] M. Rudan, *Physics of Semiconductor Devices*. Springer New York, 2015. doi: 10.1007/978-1-4939-1151-6.
- [73] D. K. Schroder, *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION*, 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [74] 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: Materials in Electronics*, vol. 22, no. 11, pp. 1730–1735, Nov. 2011, doi: 10.1007/s10854-011-0353-6.
- [75] H. E. Unalan, P. Hiralal, N. Rupesinghe, S. Dalal, W. I. Milne, and G. A. J. Amaratunga, “Rapid synthesis of aligned zinc oxide nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 25, Jun. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/25/255608.
- [76] V. Consonni and A. M. Lord, “Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices,” *Nano Energy*, vol. 83. Elsevier Ltd, May 01, 2021. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105789.
- [77] C. Pholnak, C. Sirisathitkul, S. Suwanboon, and D. J. Harding, “Effects of precursor concentration and reaction time on sonochemically synthesized ZnO nanoparticles,” *Materials Research*, vol. 17, no. 2, pp. 405–411, 2014, doi: 10.1590/S1516-14392013005000192.
- [78] S. Baruah and J. Dutta, “Hydrothermal growth of ZnO nanostructures,” *Sci Technol Adv Mater*, vol. 10, no. 1, 2009, doi: 10.1088/1468-6996/10/1/013001.

- [79] H. Yu, C. Xin, Q. Zhang, M. I. B. Utama, L. Tong, and Q. H. Xiong, “II-VI compound semiconductor nanowires: Optical properties and nanophotonics,” in *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*, Elsevier Inc., 2015, pp. 29–69. doi: 10.1016/B978-1-78242-253-2.00002-5.
- [80] T. Vetter, M. Iggland, D. R. Ochsenein, F. S. Hänseler, and M. Mazzotti, “Modeling nucleation, growth, and ostwald ripening in crystallization processes: A comparison between population balance and kinetic rate equation,” *Cryst Growth Des*, vol. 13, no. 11, pp. 4890–4905, Nov. 2013, doi: 10.1021/cg4010714.
- [81] A. N. Mariano and R. E. Hanneman, “Crystallographic Polarity of ZnO Crystals,” *J Appl Phys*, vol. 34, no. 2, pp. 384–388, 1963, doi: 10.1063/1.1702617.
- [82] Y. Dong *et al.*, “Zn- and O-face polarity effects at ZnO surfaces and metal interfaces,” *Appl Phys Lett*, vol. 93, no. 7, 2008, doi: 10.1063/1.2974983.
- [83] T. Cossuet *et al.*, “Well-ordered ZnO nanowires with controllable inclination on semi-polar ZnO surfaces by chemical bath deposition,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 47, Sep. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aadf62.
- [84] I. Leontis, M. A. Botzakaki, S. N. Georga, and A. G. Nassiopoulou, “High capacitance density MIS capacitor using Si nanowires by MACE and ALD alumina dielectric,” *J Appl Phys*, vol. 119, no. 24, Jun. 2016, doi: 10.1063/1.4954883.
- [85] M. Burke *et al.*, “High aspect ratio iridescent three-dimensional metal–insulator–metal capacitors using atomic layer deposition,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 33, no. 1, Jan. 2015, doi: 10.1116/1.4891319.
- [86] T. Weckman and K. Laasonen, “First principles study of the atomic layer deposition of alumina by TMA-H₂O-process,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 26, pp. 17322–17334, Jul. 2015, doi: 10.1039/c5cp01912e.
- [87] E. Hourdakis, M. Koutsourelis, G. Papaioannou, and A. G. Nassiopoulou, “Leakage current and charging/discharging processes in barrier-type anodic alumina thin films for use in metal-insulator-metal capacitors,” *J Appl Phys*, vol. 123, no. 21, Jun. 2018, doi: 10.1063/1.5026166.
- [88] E. Hourdakis and A. G. Nassiopoulou, “High performance MIM capacitor using anodic alumina dielectric,” in *Microelectronic Engineering*, Feb. 2012, pp. 12–14. doi: 10.1016/j.mee.2011.03.020.
- [89] R. Suryana, D. K. Sandi, and O. Nakatsuka, “The morphological study of porous silicon formed by electrochemical anodization method,” in *IOP Conference Series: Materials*

Science and Engineering, Institute of Physics Publishing, Apr. 2018. doi: 10.1088/1757-899X/333/1/012034.

- [90] X. Liu, P. R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J. M. Cole, and D. J. Fray, “Black silicon: Fabrication methods, properties and solar energy applications,” *Energy and Environmental Science*, vol. 7, no. 10. Royal Society of Chemistry, pp. 3223–3263, Oct. 01, 2014. doi: 10.1039/c4ee01152j.
- [91] K. M. Cheung *et al.*, “Chemical Lift-Off Lithography of Metal and Semiconductor Surfaces,” *ACS Mater Lett*, vol. 2, no. 1, pp. 76–83, Jan. 2020, doi: 10.1021/acsmaterialslett.9b00438.
- [92] Ανακτήθηκε από: Πείραμα Π3 Εναπόθεση λεπτών μεταλλικών υμενίων με τη τεχνική, DC magnetron sputtering, [Εργαστηριακός οδηγός](#).
- [93] D.L. Smith "Thin-Film Deposition" McGraw - Hill, Boston, 1995.
- [94] L.I. Maissel and R. Glang "Handbook of thin film Technology" McGraw-Hill, New York, 1970. Κεφ. 3, 4, 8.
- [95] J.L. Vossen and W. Kern "Thin film Processes" Academic, New York, 1978. Κεφ. 2-4.
- [96] D. Lidzay, Optical Spectroscopy, Retrieved from: <https://www.slideshare.net/cdtpv/optical-spectroscopy-56823999>

9 Λίστα συντομογραφιών – Abbreviations

- ZnO: Zinc Oxide, Οξείδιο του Ψευδαργύρου
- NWs: Nanowires, Νανοσύρματα
- NRs: Nanorods, Νανοραβδία
- SSMCs: Solid – State Micro – Capacitors | Μικρό – πυκνωτές στερεάς κατάστασης
- MIM: Metal – Insulator – Metal | Μέταλλο – Διηλεκτρικό – Μέταλλο
- MIS: Metal – Insulator – Semiconductor | Μέταλλο – Διηλεκτρικό – Ημιαγωγός
- PSi: Porous Si | Πορώδες Πυρίτιο
- ΖΣ | VB: Ζώνη σθένους | Valence Band
- ΖΑ | VB : Ζώνη αγωγιμότητας | Conduction Band
- E_g : Ενεργειακό διάκενο | Energy band gap
- SEM: Scanning Electron Microscopy | Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης
- C_D : Capacitance density, Επιφανειακή πυκνότητα χωρητικότητας
- LED: Light Emitting Diodes | Δίοδοι εκπομπής φωτός
- LASER: Light Amplification by Stimulated emission of radiation | Ενίσχυση του φωτός από διεγερμένη εκπομπή ακτινοβολίας
- UV detectors: αισθητήρες ανίχνευσης υπεριώδους ακτινοβολίας
- ICs: Integrated Circuits | ολοκληρωμένα κυκλώματα
- PL: Photoluminescence | Φωτοφωταύγεια
- IoT: Internet of Things | Δίκτυο των πραγμάτων
- RF: Radio Frequency | Ραδιοσυχνότητες
- FT – IR: Fourier Transform – Infrared | Φασματοσκοπία Υπέρυθρη Μετασχηματισμού Fourier