



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ  
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»**  
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ  
ΥΛΙΚΩΝ  
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ  
ΦΥΣΙΚΗΣ



**Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών**

**«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»**

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΟΝΟΣΘΕΝΟΥΣ  
ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΝΑΝΟΡΑΒΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ  
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**του Μόσχου Ιωάννη**

|   |  |
|---|--|
| Ερευνητικός Επιβλέπων:                                  | Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:                               |
| Νικόλαος Μπούκος Ερευνητής Α' ΙΕΥ<br>ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" | Κωνσταντίνος Παρασκευαΐδης<br>Αν.Καθηγητής ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ |

Αθήνα, Ιούνιος, 2013

.....  
Μόσχος Ιωάννης

© (2013) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη ανάπτυξης οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , πάνω σε νανοραβδία οξειδίου του ψευδαργύρου,  $\text{ZnO}$ . Τελικός στόχος είναι η ανάπτυξη p-n ετεροεπαφής για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές με n-νανοραβδία  $\text{ZnO}$  και p-μικροκρυστάλλους  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Η ηλεκτροεναπόθεση διερευνήθηκε και επιτεύχθηκε σε απλές χημικές κυψελίδες χαμηλής θερμοκρασίας ( $66\pm 3$  °C). Πραγματοποιήθηκε δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός καθώς και χημικός προσδιορισμός των μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  και των νανοραβδίων  $\text{ZnO}$  που αναπτύχθηκαν, με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), και Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD). Τέλος έγιναν ηλεκτρικές μετρήσεις με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (C-AFM) για να διερευνηθούν τα p-n χαρακτηριστικά .

## Λέξεις Κλειδιά.

**Οξείδιο του ψευδαργύρου, νανοραβδία, οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού, ηλεκτροεναπόθεση, ανάπτυξη και χαρακτηρισμός, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, μικροσκόπιο ατομικής δύναμης, εξαχνωτής Electron BEAM PVD, ετεροεπαφή p-n.**

## **Abstract**

The present thesis investigates the growth parameters of the electrodeposition of microcrystalline copper(I) oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) on zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) nanorods. The experiments conducted aimed towards the development of a p-n heterojunction for optoelectronic applications. The effects of various conditions on the electrodeposition of copper oxide were investigated and achieved in simple low temperature ( $66\pm 3$  °C) electrochemical cells. Morphological characterisation and structural identification were performed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. Finally electric measurements were performed with the use of Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM) in order to ascertain the p-n behavior of the developed microstructures.

## **Keywords.**

**Zinc oxide, nanorods, copper(I) oxide, electrodeposition, growth and characterisation, SEM, XRD, AFM, Electron BEAM PVD, p-n heterojunction.**

|





## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν να πραγματοποιηθεί η εργασία αυτή, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα ερευνητή Δρ. Νικόλαο Μπούκο. Τον ευχαριστώ ιδιαιτέρως, για την ευκαιρία που μου προσέφερε να ασχοληθώ πάνω σε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και να έρθω σε επαφή με την πειραματική έρευνα. Καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και φυσικά για την συμβολή του στην ολοκλήρωση της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον ερευνητή Δρ. Ανάστασιο Τραυλό και την Δρ. Χρύσα Χανδρινού για τις συμβουλές τους.

Ευχαριστώ πολύ για τις συμβουλές, την βοήθειά και την αμέριστη στήριξη τον Δρ. Ηλία Σακέλλη, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Σιγιάβα Γιαμινί για τη βοήθεια που μου προσέφερε.

## Περιεχόμενα

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Εισαγωγή .....  | 8  |
| 2     | Θεωρητικό μέρος .....   | 9  |
| 2.1   | Στοιχεία Θεωρίας.....   | 9  |
| 2.1.1 | Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών .....  | 9  |
| 2.1.2 | Ημιαγωγοί.....  | 11 |
| 2.1.3 | Ηλεκτρόνια - Οπές .....   | 12 |
| 2.1.4 | Διάγραμμα E-k , ημιαγωγοί έμμεσου και άμεσου ενεργειακού χάσματος ..... | 13 |
| 2.1.5 | Προσμίξεις – ατέλειες.....  | 17 |
| 2.1.6 | Επαφή p-n.....  | 19 |
| 2.1.7 | Εκπομπή και απορρόφηση φωτονίων από ημιαγωγούς .....                    | 21 |
| 2.1.8 | Εξιτόνια .....  | 23 |
| 2.2   | ZnO.....  | 24 |
| 2.2.1 | Κρυσταλλική δομή.....   | 24 |
| 2.2.2 | Ηλεκτρονιακή δομή .....   | 25 |
| 2.2.3 | Οπτικές ιδιότητες.....  | 27 |
| 2.3   | Cu <sub>2</sub> O .....   | 29 |
| 2.3.1 | Κρυσταλλική δομή.....   | 29 |
| 2.3.2 | Ηλεκτρονιακή δομή .....   | 30 |
| 2.3.3 | Οπτικές ιδιότητες.....  | 31 |
| 3     | Πειραματικές Διατάξεις .....  | 33 |
| 3.1   | Εξαχνωτής (Electron Beam Physical Vapor Deposition) .....               | 33 |
| 3.2   | Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - SEM .....                             | 35 |
| 3.3   | Μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM .....                                  | 41 |
| 3.4   | Περιθλασιμετρία ακτίνων X - XRD .....                                   | 43 |
| 3.5   | Διάταξη ηλεκτροεναπόθεσης .....   | 45 |
| 4     | Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων .....                               | 46 |
| 4.1   | Ανάπτυξη Νανοραβδίων.....   | 46 |
| 4.1.1 | Παράμετροι ανάπτυξης νανοραβδίων .....                                  | 47 |
| 4.2   | Ηλεκτροεναπόθεση μικροκρυστάλλων Cu <sub>2</sub> O .....                | 52 |
| 4.2.1 | Παράμετροι ανάπτυξης μικροκρυστάλλων Cu <sub>2</sub> O .....            | 53 |
| 4.2.2 | Ηλεκτρικές μετρήσεις ZnO/Cu <sub>2</sub> O ετεροεπαφής .....            | 78 |
| 5     | Βιβλιογραφία .....  | 81 |

# 1 Εισαγωγή

Το ZnO είναι ημιαγωγικό υλικό τύπου II-VI για το οποίο το επιστημονικό ενδιαφέρον αναθερμάνθηκε την τελευταία δεκαετία αλλά οι ιδιότητές του έχουν υπάρξει αντικείμενο μελέτης πριν κιάλας από τα μέσα του περασμένου αιώνα και είναι ένα καλά χαρακτηρισμένο υλικό. Παρουσιάζει ενδιαφέρον γιατί είναι υποψήφιο υλικό για πληθώρα εφαρμογών σε πεδία όπως της ηλεκτρονικής, οπτοηλεκτρονικής, στο αναδυόμενο πεδίο των spintronics, εφαρμογές σε αισθητήρες αερίων, πιεζοηλεκτρικά κ.α. Περαιτέρω, είναι βιοσυμβατό και μη τοξικό καθώς και σταθερό σαν ένωση και εξαιρετικά ανθεκτικό σε ακτινοβολία υψηλών ενεργειών. Είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος με  $E_g \approx 3.37$  eV στους 300K και κυρίαρχη την εξαγωνική κρυσταλλική δομή του wurtzite και ισχυρά n-τύπου. Το ZnO από μακροσκοπική σκοπιά χρησιμοποιείται χρόνια σε πληθώρα προϊόντων και εφαρμογών όπως ελαστικά, δομικές ύλες, ιατρικά προϊόντα, βαφές και χρώματα κ.α. Από τη σκοπιά της νανοκλίμακας η δυνατότητα του ZnO να δημιουργεί ποικιλία νανοδομών οι οποίες μπορούν σχετικά εύκολα να παραχθούν με ελέγξιμο τρόπο αλλά και οι ίδιες οι ιδιότητες των δομών που προκύπτουν είναι από τα σημαντικά χαρακτηριστικά που το κάνουν υποψήφιο για πολλές εφαρμογές. Η δυνατότητα ρύθμισης της αγωγιμότητάς του με εμπλουτισμό, οι πιεζοηλεκτρικές του ιδιότητες, η μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίων του (~60 meV) και η μεγάλη ευκινησία φορέων του είναι από τα βασικά πλεονεκτήματά που έχει να προσφέρει σαν υλικό.

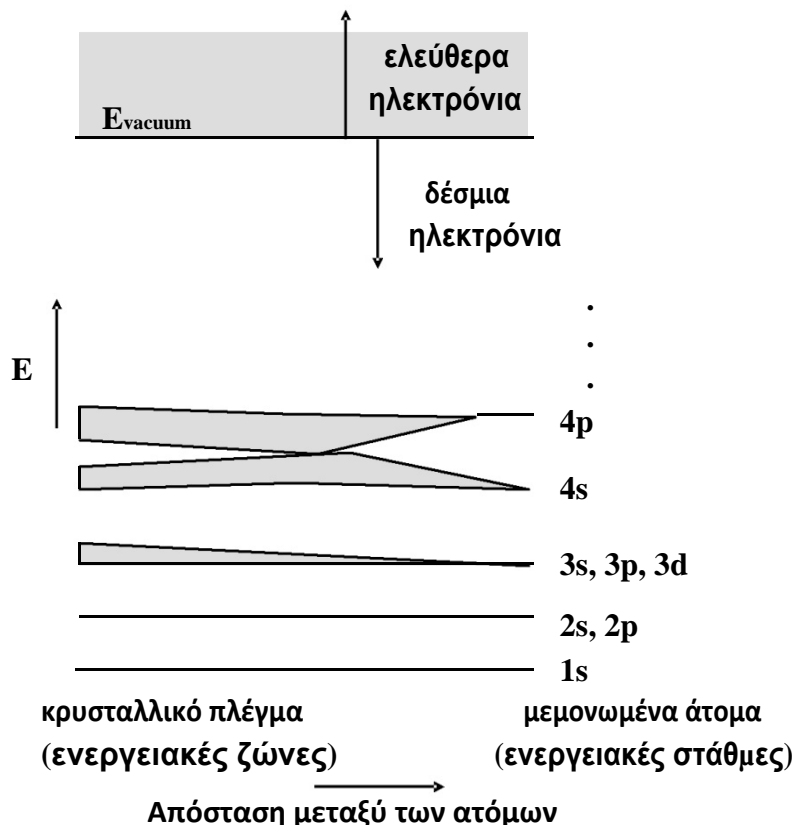
Το Cu<sub>2</sub>O είναι ένα αξιοσημείωτο ημιαγωγικό υλικό επίσης τύπου II-VI και είναι από τους πρώτους ημιαγωγούς που μελετήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν. Από τις πρώτες εφαρμογές του σαν ημιαγωγός ήταν η ανόρθωση ρεύματος σε βιομηχανικό επίπεδο με τη χρήση του σε διόδους αλλά επίσης χρησιμοποιήθηκε και σε ερευνητικές μελέτες φαινομένων των ημιαγωγών πριν και από το πυρίτιο. Είναι το πρώτο υλικό με το οποίο υλοποιήθηκαν φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων. Είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος με  $E_g \approx 2,1$  eV στους 300K και κυβική κρυσταλλική δομή. Το ενεργειακό του χάσμα το κάνει κατάλληλο για απορρόφηση ηλιακού φωτός και πιθανές εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές διατάξεις ή εκπομπή ορατού φωτός σε οπτικές διατάξεις. Τέλος, η σχετική με άλλα υλικά αφθονία των απαραίτητων πρώτων υλών του και η μη τοξικότητα του και η φιλικότητα προς το περιβάλλον το κάνουν ένα καλό υποψήφιο υλικό για σύγχρονες εφαρμογές.

## 2 Θεωρητικό μέρος

### 2.1 Στοιχεία Θεωρίας

#### 2.1.1 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη



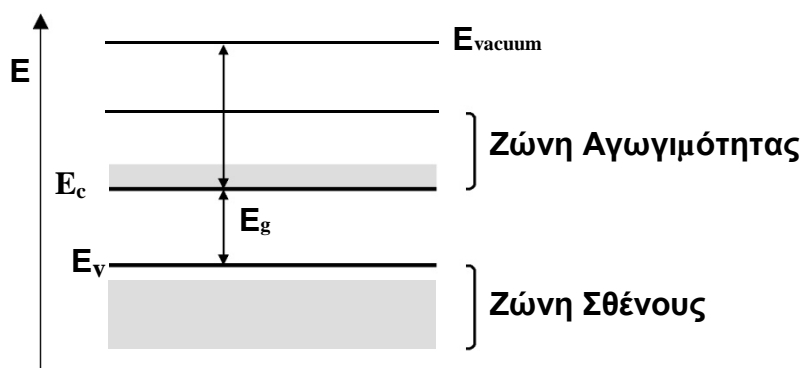
Σχήμα 2.1 Σχηματική παράσταση της μετατροπής των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες κατά το σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού.

διάκριτη τιμή  $E_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ). Στο Σχήμα 2.1 φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό φάσμα ενός τυπικού μεμονωμένου ατόμου αποτελούμενο από δύο καταστάσεις, την θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα με δυνάμεις Coulomb και την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα <sup>[2.1]</sup>. Οι δύο αυτές περιοχές διαχωρίζονται από μια κατάσταση μηδενικής ενέργειας  $E_{\text{vacuum}}$ . Στη θεμελιώδη κατάσταση η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αρνητική σε σχέση με τη στάθμη κενού. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι διάκριτες, χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές και περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονιακών καταστάσεων.

Θεωρούμε τώρα την περίπτωση κατά την οποία  $N$  άτομα συνδέονται μεταξύ τους για το σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού. Καθώς οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν, οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους επικαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Όμως, η απαγορευτική αρχή του Pauli που ορίζει ότι δύο ηλεκτρόνια ενός ατόμου δεν μπορεί να υπάρχουν στην ίδια κατάσταση, υπαγορεύει το διαχωρισμό του ενεργειακού διαγράμματος σε  $N$  το πλήθος πολύ κοντά διατεταγμένες στάθμες. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, οι εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να επικαλύπτονται και χωρίζονται σε  $N$  το πλήθος πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς .

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

Ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού φαίνεται στο Σχήμα 2.2, όπου διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας. Η οριζόντια γραμμή  $E_c$  σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Ομοίως, η κορυφή της ζώνης σθένους σημειώνεται από τη γραμμή  $E_v$ .



**Σχήμα 2.2** Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, όπου φαίνεται το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  και η ενέργεια ελεύθερων ηλεκτρονίων  $E_{vacuum}$  εκτός κρυστάλλου.

Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δύο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από ενέργεια  $E_g$ . Είναι δηλαδή,  $E_g = E_c - E_v$  .

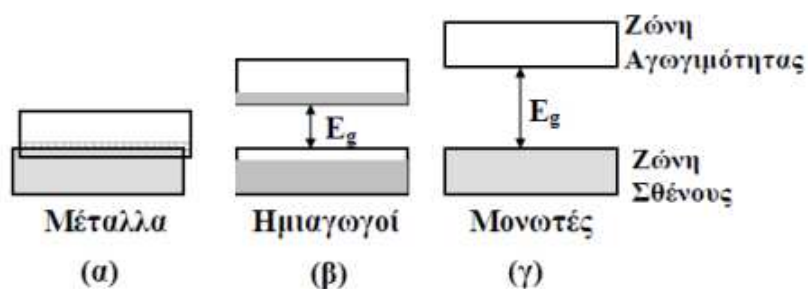
Το ενεργειακό χάσμα στους ημιαγωγούς εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Όταν αυτή αυξάνεται το χάσμα μικραίνει. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα αν σκεφθούμε ότι, λόγω της θερμικής ενέργειας, αυξάνει το πλάτος των ατομικών ταλαντώσεων και ως εκ τούτου, αυξάνει η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Μια αύξηση των διατομικών αποστάσεων, ελαττώνει το δυναμικό που βλέπουν τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού στερεού και αυτό με τη σειρά του μικραίνει το ενεργειακό χάσμα. Επίσης, μια απ'ευθείας διαμόρφωση των διατομικών αποστάσεων, όπως για παράδειγμα να τοποθετήσουμε τον κρύσταλλο σε σύστημα εφελκυσμού, επιφέρει ανάλογα αποτελέσματα.

### **2.1.2 Ημιαγωγοί**

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

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

Τρεις διαφορετικές πιθανές περιπτώσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3



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

### 2.1.3 Ηλεκτρόνια - Οπές

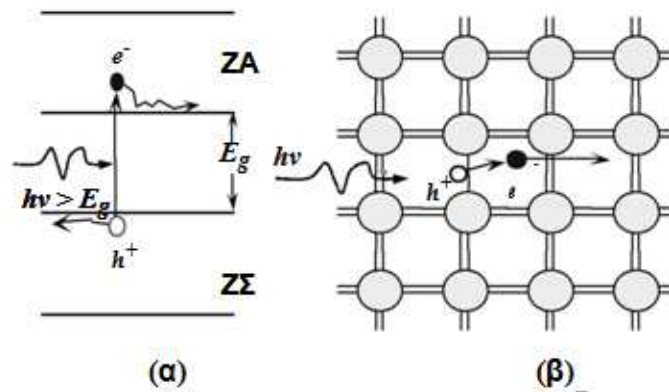
Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, συνήθως γίνεται με θερμική ή οπτική διέγερση με ελάχιστο ποσό ενέργειας ίσο με το ενεργειακό χάσμα του κρυστάλλου  $E_g$ . Ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρύσταλλο και επίσης να ανταποκριθεί σε ηλεκτρικά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

Ας θεωρήσουμε την περίπτωση, όπου ένα φωτόνιο με ενέργεια  $h\nu > E_g$  αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους και απορροφάται απ' αυτό (Σχήμα 2.4). Το ηλεκτρόνιο τότε αποκτά ενέργεια ικανή για να ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα  $E_g$ , να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστεί ελεύθερο. Είναι φανερό ότι κατά την μετακίνηση του ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη θέση στη ζώνη σθένους, που καλείται οπή.

Η περιοχή γύρω από την οπή είναι θετικά φορτισμένη λόγω της αφαίρεσης ενός αρνητικού φορτίου από μια ουδέτερη, κατά τα άλλα περιοχή. Η οπή, που συμβολίζεται ως  $h^+$ , επίσης μετακινείται ελεύθερα στον κρύσταλλο λόγω του ότι ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού, μπορεί να καλύψει τη θέση της, δημιουργώντας έτσι μια καινούργια ελεύθερη θέση. Αυτό ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου. Έτσι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές με φορτία  $-e$  και  $+e$  αντίστοιχα, συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

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





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

#### 2.1.4 Διάγραμμα E-k , ημιαγωγοί έμμεσου και άμεσου ενεργειακού χάσματος

Κατά τη κβαντομηχανική, η κίνηση ενός σωματιδίου εκφράζεται από μια σειρά επίπεδων κυμάτων της μορφής  $e^{i(\omega t - kx)}$ , όπου  $\mathbf{k}$  είναι η διεύθυνση κατά την οποία κινείται το σωματίδιο και καλείται κυματόνισμα. Η συχνότητα  $\omega$  συνδέεται με την ενέργεια  $E$  με τη σχέση  $E = \hbar\omega$ , όπου  $\hbar = h/2\pi$  και επειδή  $\omega = 2\pi\nu$ , έχουμε τελικά  $E = h\nu$ . Η ορμή  $\mathbf{p}$  συνδέεται με το κυματικό άνυσμα με τη σχέση  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ .

Στην περίπτωση ενός κλασσικού σωματιδίου μάζας  $m$ , που κινείται σε ελεύθερο χώρο, η ενέργεια συνδέεται με την ορμή με τη σχέση:

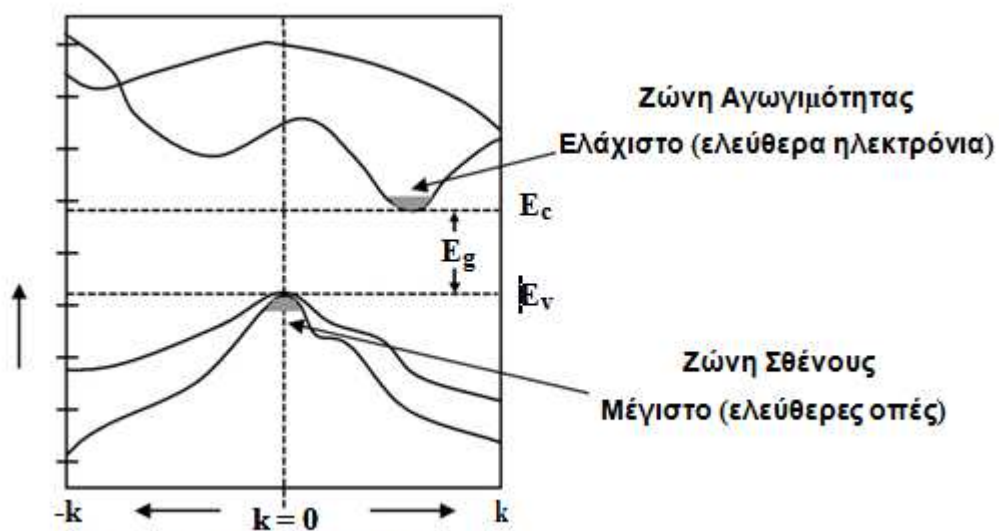
$$E = \frac{p^2}{2m} \text{ (i)}$$

ή αν χρησιμοποιήσουμε τη σχέση μεταξύ ορμής και κυματικού ανύσματος η σχέση (i) γίνεται:

$$E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \text{ (ii)}$$

Στην περίπτωση των ημιαγωγών θεωρούμε τη σχέση ενέργειας/ορμής σε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο (ή οπή) κινούμενο εντός του ημιαγωγού και όχι σε ελεύθερο χώρο.

Η απεικόνιση της συνάρτησης (ii) είναι μια παραβολή. Στους ημιαγωγούς η εξάρτηση από το κυματόνισμα είναι αρκετά περίπλοκη λόγω της αλληλεπίδρασης των ελεύθερων ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό δυναμικό, έτσι ώστε η σχέση (ii) να ισχύει για μικρές τιμές του  $k$ .

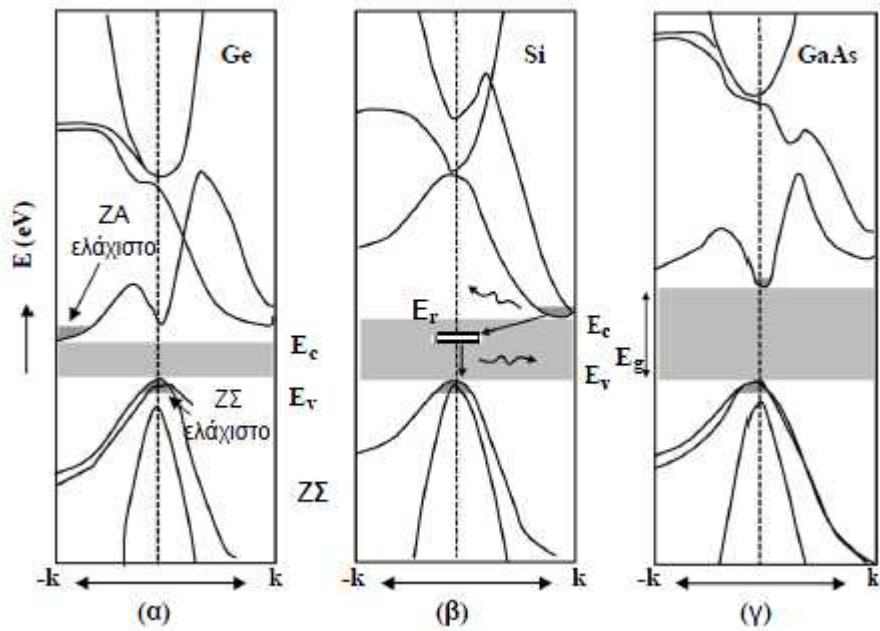


Σχήμα 2.5 Γενικό διάγραμμα  $E - k$

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται ένα απλό παράδειγμα της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο επίπεδο ενέργειας - ορμής (διάγραμμα  $E - k$ ). Παρατηρούμε ότι η ζώνη αγωγιμότητας παρουσιάζει μια ελάχιστη τιμή ενέργειας  $E_c$  και κάτω από συνθήκες ισορροπίας, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σ' αυτή την ελάχιστη ενεργειακή κατάσταση. Η σχέση  $E - k$  για τη ζώνη σθένους, αντιστοιχεί στη σχέση ενέργειας - ορμής για τις οπές.

Σ' αυτή την περίπτωση οι τιμές της ενέργειας αυξάνουν καθώς απομακρυνόμαστε από την κορυφή της ζώνης, με το ελάχιστο ενεργειακό επίπεδο  $E_v$  να υφίσταται στο μέγιστο σημείο της.

Μια βασική παράμετρος σε ένα ενεργειακό διάγραμμα, είναι αν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζονται στην ίδια τιμή του κυματικού ανύσματος  $k$ . Αν συμβαίνει αυτό, το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός άμεσου χάσματος. Αν δεν εμφανίζονται στην ίδια τιμή, τότε το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός έμμεσου χάσματος. Στο Σχήμα 2.6 φαίνονται λεπτομερώς τα ενεργειακά διαγράμματα του Ge, Si και GaAs. Παρατηρούμε ότι οι κρύσταλλοι Ge και Si παρουσιάζουν μέγιστο της ζώνης σθένους σε διαφορετική τιμή του  $k$ , απ' αυτήν που παρουσιάζει ελάχιστο η ζώνη αγωγιμότητας και επομένως είναι ημιαγωγοί έμμεσου χάσματος. Ένα ηλεκτρόνιο, επομένως, που βρίσκεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας δεν μπορεί να επανασυνδεθεί άμεσα με μια οπή στην κορυφή της ζώνης σθένους, γιατί θα πρέπει να μεταβάλλει την ορμή του (δηλαδή το  $k$ ). Έτσι στους ημιαγωγούς Ge και Si δεν παρατηρούνται άμεσες επανασυνδέσεις ηλεκτρονίου - οπής. Η διαδικασία επανασυνδέσεων σ' αυτούς τους ημιαγωγούς πραγματοποιείται μέσω ενός κέντρου επανασύνδεσης, σε μια ενεργειακή στάθμη  $E_r$  εντός της ζώνης απογύμνωσης, όπως φαίνεται για παράδειγμα στο Σχήμα 2.67β. Αυτά τα κέντρα επανασύνδεσης μπορεί να δημιουργηθούν από πλεγματικές ατέλειες. Σε πρώτη φάση το ηλεκτρόνιο χάνει ένα μέρος της ενέργειάς του και δεσμεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης, με ταυτόχρονη μεταβολή της ορμής του και σε δεύτερη φάση μεταπίπτει στη ζώνη σθένους και επανασυνδέεται με μια οπή. Η μεταβολή της ενέργειας και της ορμής του κατά τη διαδικασία δέσμευσης από το κέντρο επανασύνδεσης, μεταβιβάζεται σε πλεγματικές ταλαντώσεις. Επομένως στους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος η πιθανότητα εκπομπής φωτονίων (ακτινοβολούσες επανασυνδέσεις) είναι μικρή. Σε μερικούς όμως ημιαγωγούς έμμεσου χάσματος, όπως για παράδειγμα GaP, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου - οπής έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου.

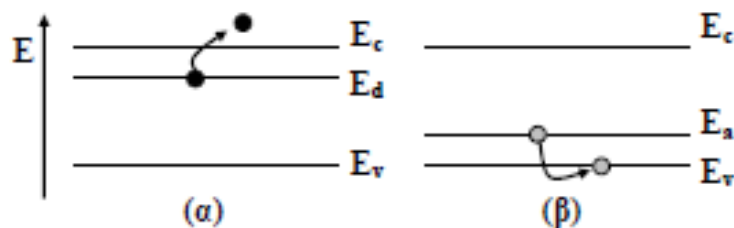


Σχήμα 2.6 Ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για Ge, Si και GaAs.

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

### 2.1.5 Προσμίξεις – ατέλειες

Αν εισάγουμε ξένα άτομα σε ένα καθαρό κατά τα άλλα κρύσταλλο (ενδογενές υλικό), είναι δυνατό να δημιουργήσουμε έναν ημιαγωγό, που η συγκέντρωση φορέων μιας πολικότητας να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του άλλου τύπου. Αυτοί οι ημιαγωγοί καλούνται ημιαγωγοί πρόσμιξης. Η δημιουργία ελεύθερων φορέων, απαιτεί όχι μόνο την παρουσία προσμίξεων, αλλά και την ικανότητά τους να προσθέσουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Σ' αυτή την περίπτωση καλούνται δότες. Αν προσθέσουν οπές στη ζώνη σθένους, καλούνται αποδέκτες (δέχονται ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους, δημιουργώντας έτσι μια οπή). Στο Σχήμα 2.7 φαίνονται τα τυπικά ενεργειακά διαγράμματα ενός δότη και ενός αποδέκτη, όπου  $E_d$  και  $E_a$  οι αντίστοιχες ενέργειές τους. Το ενεργειακό επίπεδο του δότη, πριν τον ιονισμό, είναι συμπληρωμένο.<sup>[2.2]</sup>



Σχήμα 2.7: Ενεργειακά διαγράμματα (α) Δότη (β) Δέκτη

Κατά τον ιονισμό, ο δότης δίνει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ ο αποδέκτης δίνει μια οπή στη ζώνη σθένους. Βαριές προσμίξεις, που η ενεργειακή στάθμη τους απέχει πολύ από τις δύο ζώνες μπορούν να αποτελέσουν κέντρα επανασύνδεσης. Τέτοιες προσμίξεις καλούνται και παγίδες. Ένας ημιαγωγός με προσμίξεις δοτών καλείται n-τύπου, ενώ με προσμίξεις αποδεκτών καλείται p-τύπου. Σ' ένα ημιαγωγό n-τύπου ( $n > p$ ), τα ηλεκτρόνια είναι φορείς πλειοψηφίας και οι οπές φορείς μειοψηφίας. Στην περίπτωση p-τύπου ημιαγωγού ( $p > n$ ), οι οπές είναι φορείς πλειοψηφίας και τα ηλεκτρόνια φορείς μειοψηφίας.

Οι δομικές ατέλειες που μπορούν να εμφανιστούν σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα είναι:

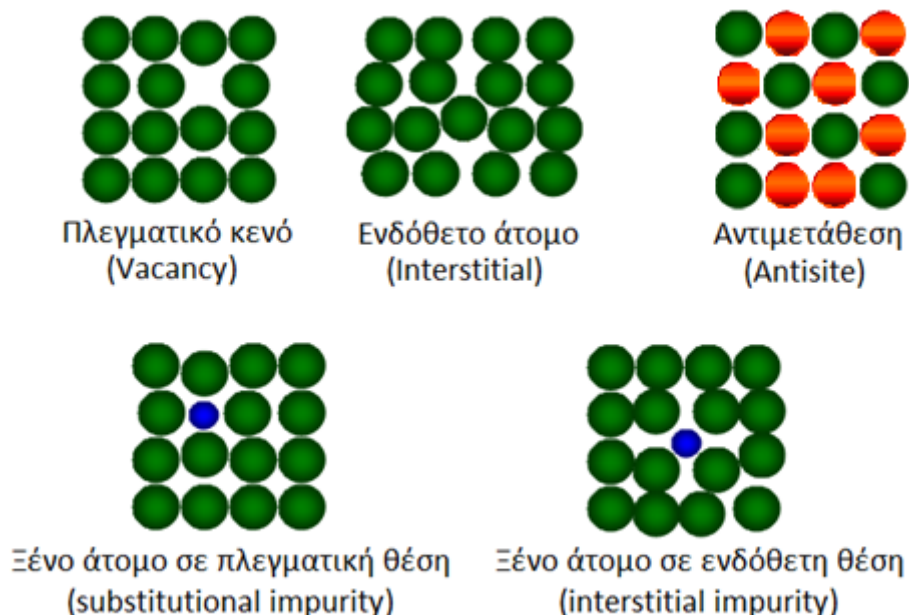
- Πλεγματοικό κενό (Vacancy) όπου ένα άτομο δομής λείπει από μια θέση του κρυστάλλου.
- Ενδόθετο άτομο (Interstitial) όπου ένα άτομο δομής βρίσκεται σε θέση η οποία δεν προβλέπεται από την δομή του κρυστάλλου.
- Αντιμετάθεση (Antisite) όπου δύο άτομα δομής έχουν ανταλλάξει θέσεις και βρίσκονται στις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

Τα ξένα άτομα μπορεί να βρίσκονται:

- Στη πλεγματοική θέση ενός ατόμου δομής (substitutional impurity).
- Σε ενδόθετη θέση η οποία δεν προβλέπεται από την δομή του κρυστάλλου (interstitial impurity).

Φυσικά σημαντικό χαρακτηριστικό των προσμίξεων είναι η συγκέντρωσή τους μέσα σε έναν κρύσταλλο. Για να μπορούν να θεωρηθούν ως προσμίξεις και όχι απλά περιστασιακές ατέλειες πρέπει να βρίσκονται πάνω από μια συγκέντρωση και από την άλλη αν υπερβούν κάποια συγκέντρωση παύουμε να μιλάμε για προσμίξεις σε κρύσταλλο και έχουμε σχηματισμό άλλου υλικού π.χ. κράματος όταν εξετάζουμε ξένα άτομα ή άλλης φάσης π.χ. άμορφο υλικό όταν εξετάζουμε δομικές ατέλειες. Αν και δεν υπάρχουν ρητά όρια για την συγκέντρωση μιας πρόσμιξης ενδεικτικά αναφέρεται ότι για το Si στο οποίο γίνεται ντοπάριασμα με ξένα άτομα για να γίνει n- ή p- τύπου, τυπικές τιμές συγκέντρωσης είναι τα  $10^{15}$ - $10^{17}$  άτομα/cm<sup>3</sup>.

Παρακάτω στο σχήμα 2.8 φαίνονται οι πέντε βασικές περιπτώσεις ατελειών-προσμίξεων.



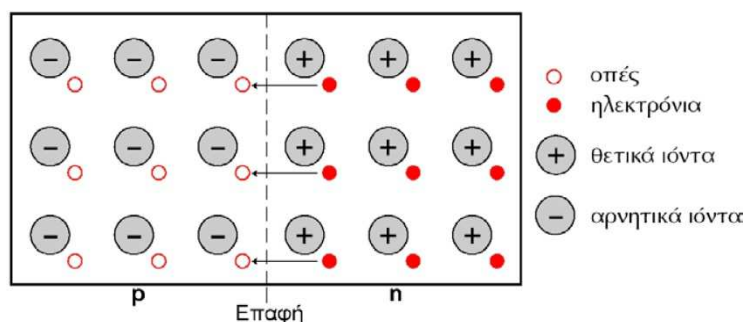
Σχήμα 2.8 Σχηματική αναπαράσταση δομικών ατελειών σε κρύσταλλο (πάνω) και ατελειών λόγω παρουσίας μη δομικών ατόμων σε κρύσταλλο (κάτω)

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

### 2.1.6 Επαφή p-n

Επαφή p-n ή ένωση p-n δημιουργείται στην επιφάνεια επαφής ενός ημιαγωγού-p με έναν ημιαγωγό-n.

Δίοδος p-n ή κρυσταλλοδίοδος είναι το ηλεκτρονικό εξάρτημα που προκύπτει από την ένωση ενός ημιαγωγού-p με έναν ημιαγωγό-n (Σχ. 2.9).



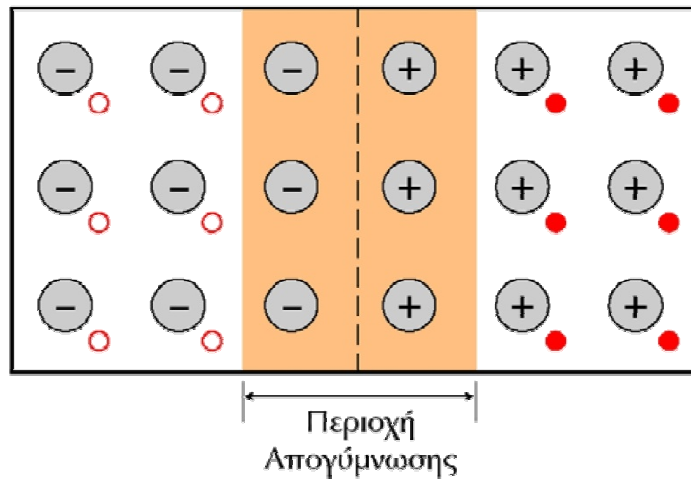
Σχήμα2.9: Επαφή / Δίοδος p-n

Κατά την υλοποίηση της επαφής p-n, σημειώνεται μετακίνηση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό-n προς τον ημιαγωγό-p, προς επανασύνδεση με τις παραπλήσιες οπές, οπότε λαμβάνει χώρα η αντίδραση: ηλεκτρόνιο + οπή  $\rightarrow$  ενέργεια.

Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η αλληλοεξουδετέρωση των φορέων και η δημιουργία εκατέρωθεν της επαφής δύο τμημάτων «απογυμνωμένων» από τους φορείς τους, δηλ. ένα τμήμα στον ημιαγωγό -n με θετικά ιόντα μόνο, χωρίς ηλεκτρόνια και ένα τμήμα στον ημιαγωγό-p με αρνητικά ιόντα μόνο, χωρίς οπές.

Σε αντίθεση με τους ευκίνητους φορείς των ημιαγωγών (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) που τείνουν να διαχέονται προς τις περιοχές με τη μικρότερη συγκέντρωσή τους, η συγκέντρωση των αρνητικών ιόντων στα οποία μετατράπηκαν οι αποδέκτες του τμήματος τύπου p και η συγκέντρωση των θετικών ιόντων στα οποία μετατράπηκαν οι δότες στο τμήμα τύπου n, παραμένουν αμετάβλητες, αφού τα ιόντα μένουν ακίνητα στο σώμα. Έτσι, το υλικό χάνει τοπικά την ηλεκτρική του ουδετερότητα και οι πλευρές της ένωσης φορτίζονται με αντίθετα ηλεκτρικά φορτία, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μια διαφορά δυναμικού, της οποίας το ηλεκτροστατικό πεδίο εμποδίζει την παραπέρα διάχυση των φορέων προς το απέναντι τμήμα της ένωσης.<sup>[2,3]</sup>

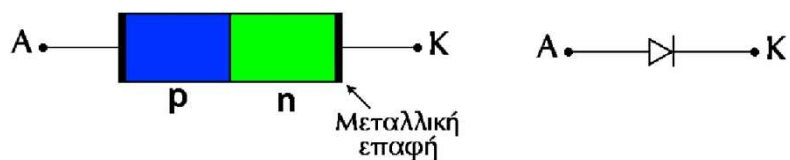
Τα δύο αυτά τμήματα συνιστούν την περιοχή απογύμνωσης (depletion region) της διόδου, βλ. Σχ. 2.10 Έξω από την περιοχή απογύμνωσης η δομή των ημιαγωγών παραμένει ως είχε.



Σχήμα 2.10: Σχηματισμός της ζώνης απογύμνωσης

Η ζώνη απογύμνωσης δημιουργεί φραγμό στη μετακίνηση ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής. Το ελάχιστο δυναμικό  $V_0$  που πρέπει να επιβληθεί για να υπερπηδηθεί η ζώνη απογύμνωσης από τα ηλεκτρόνια ονομάζεται φραγμός δυναμικού.

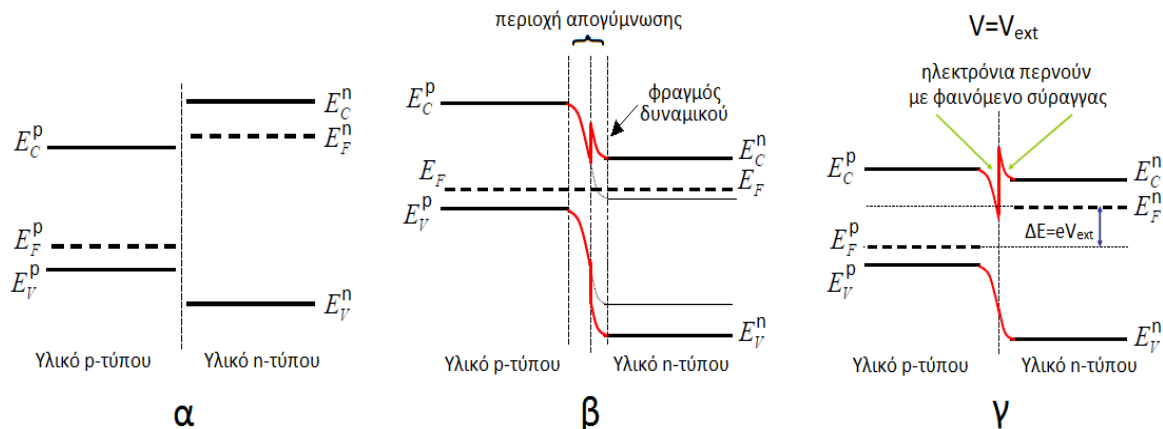
Η διάδος p-n υλοποιείται με σύνδεση των άκρων των δύο ημιαγωγικών τμημάτων p και n με μεταλλικές επαφές. Έτσι, προκύπτουν η άνοδος A και η κάθοδος K της διόδου βλ. Σχ. 2.11.



Σχήμα 2.11: Υλοποίηση και συμβολισμός διόδου p-n



Οι στάθμες Fermi είναι διαφορετικές για την p-περιοχή και την n-περιοχή πριν την δημιουργία της επαφής, ακόμα και αν το υλικό είναι ίδιο, λόγω της παρουσίας προσμίξεων. Προκειμένου να υπάρχει ισορροπία και η στάθμη Fermi να είναι ενιαία μετά την δημιουργία της επαφής οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας προσαρμόζονται κατάλληλα. Όταν μια εξωτερική τάση  $V_{ext}$  εφαρμόζεται οι ενεργειακές ζώνες διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από την επαφή είναι σχεδόν απρόσκοπτη. Στο παρακάτω σχήμα 2.12 φαίνεται η γενικότερη περίπτωση όπου τα υλικά δεν είναι ίδια και άρα έχουν και διαφορετικά  $E_g$ , όπως είναι η περίπτωση με τα υλικά που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, το ZnO και το Cu<sub>2</sub>O. [2.4]



Σχήμα 2.12 Σχηματική αναπαράσταση α) ενεργειακών ζωνών p- και n- υλικών β) διάταξη ενεργειακών ζωνών στην δομή p-n σε ηρεμία γ) διάταξη ενεργειακών ζωνών με εφαρμογή ορθής εξωτερικής τάσης  $V_{ext}$ .

### 2.1.7 Εκπομπή και απορρόφηση φωτονίων από ημιαγωγούς

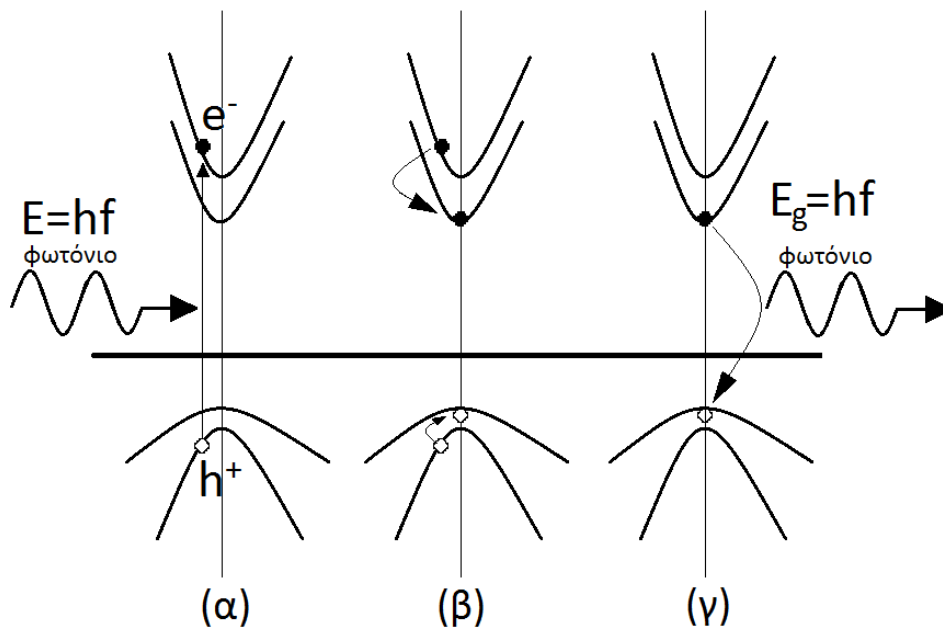
Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών είναι οι οπτικές τους ιδιότητες. Δηλαδή οι ιδιότητές τους όσον αφορά κατά βάση την εκπομπή και απορρόφηση φωτός. Αν ένα κρυσταλλικό υλικό απορροφήσει κατάλληλο ποσό ενέργειας είναι δυνατόν ηλεκτρόνια να διεγερθούν και να μεταβούν στην ζώνη αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόνιο μπορεί να είναι μη-δεσμευμένο (unbound) αλλά επίσης είναι πιθανό κατά την διέγερση του ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας να δημιουργηθεί ένα σύστημα το οποίο αλληλεπιδρά με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Το σύστημα αυτό είναι το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής το οποίο περιγράφεται από το όνομα εξιτόνιο (exciton) και έχει την δικιά

του ενέργεια σύνδεσης η οποία δίνεται από τον τύπο  $E_{ex} = -\frac{(m_r^* e^4)}{8h^2 \epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2}$  όπου n είναι ένας

ακέραιος αριθμός που υποδηλώνει το εξιτονικό ενεργειακό επίπεδο,  $n=1,2,3...$ ,  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και  $m_r^*$  η ενεργός μάζα εξιτονίου η οποία εξαρτάται

εξαρτάται από τις ενεργές μάζες ηλεκτρονίου και οπής του υλικού ως εξής:  $m_r^* = \frac{m_e^* m_{hh}^*}{m_e^* + m_{hh}^*}$ .

Οι  $E_{ex}$  είναι της τάξης των meV. Στο σχήμα 2.13 φαίνονται τα στάδια της διέγερσης-χαλάρωσης-αποδιέγερσης ενός ζεύγους ηλεκτρονίου οπής.



Σχήμα 2.13 Σχηματική αναπαράσταση α) Διέγερσης β) Χαλάρωσης γ) Επανασύνδεσης ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής και εκπομπής φωτονίου χαρακτηριστικής του ημιαγωγού ενέργειας,  $E_g$ .

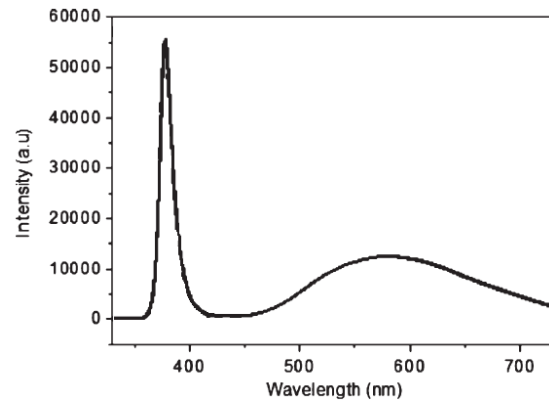
**Διέγερση - απορρόφηση:** Φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  του ημιαγωγού μπορούν να διεγείρουν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας τα οποία είτε θα είναι ελεύθερα (unbound) είτε θα συμμετέχουν σε εξιτόνια. Σε κάθε περίπτωση ο ημιαγωγός απορροφά φωτόνια οι ενέργειες των οποίων είναι ίσες ή μεγαλύτερες από αυτή του  $E_g$ . Ο λόγος για αυτό - ότι μπορεί να απορροφήσει φως και άλλων ενεργειών πέρα από την ενέργεια  $E_g$  - είναι ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν και από ενεργειακές στάθμες βαθύτερα στην ζώνη σθένους -όχι μόνο από το μέγιστό της- αλλά επίσης μπορούν να διεγερθούν και σε ενεργειακές στάθμες υψηλότερα στην ζώνη αγωγιμότητας - όχι μόνο στο ελάχιστό της. Η προσφορά της ενέργειας στα ηλεκτρόνια για να διεγερθούν δεν είναι απαραίτητο να γίνει με φωτόνια, οποιαδήποτε διαδικασία ικανή να τα διεγείρει μπορεί να έχει το ίδιο αποτέλεσμα, όπως θερμική διέγερση, διέγερση απο κρούση με άλλα ηλεκτρόνια κ.α.

**Αποδιέγερση - εκπομπή:** Αν τα ηλεκτρόνια δεν "παγιδευτούν" λόγω κάποιου ενεργειακού φράγματος - όπως σε μια επαφή p-n ή λόγω κάποιου πεδίου - και είναι ελεύθερα να αποδιεγερθούν τότε συμβαίνει το αντίθετο της διέγερσης φαινόμενο, αυτό της αποδιέγερσης. Αν το διεγερμένο ηλεκτρόνιο είχε μεταβεί σε υψηλότερες του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας στάθμες τότε μέσω μη-ακτινοβολητικών ταλαντωτικών χαλαρώσεων - αλληλεπιδράσεις με φωνόνια - μεταπίπτει στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και αντίστοιχα η οπή μεταπίπτει στο μέγιστο της ζώνης σθένους. Στους ημιαγωγούς άμεσου χάσματος το ηλεκτρόνιο από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας αποδιεγείρεται και επανασυνδέεται με την οπή και αποδίδει στο περιβάλλον την ενέργειά του με μορφή ακτινοβολίας - φωτονίου. Η διαδικασία αυτή της αποδιέγερσης αποδίδει φωτόνια ενέργειας ίσης με  $E_g$  η οποία είναι χαρακτηριστική για τον κάθε ημιαγωγό και χρησιμοποιείται και για την ταυτοποίησή του. Αν υπήρχε εξιτόνιο η ενέργεια του φωτονίου

είναι  $E_g - E_{ex}$ . Η διαδικασία διέγερσης και αποδιέγερσης-εκπομπής λέγεται φωταύγεια, ανάλογα με τον τρόπο που έχουμε προκαλέσει την διέγερση αποκαλούμε το κάθε φαινόμενο με το χαρακτηριστικό του όνομα, π.χ. φωτοφωταύγεια -photoluminescence (αίτιο διέγερσης φως) ηλεκτροφωταύγεια -electroluminescence (αίτιο διέγερσης ηλεκτρικό πεδίο), κλπ.

### 2.1.8 Εξιτόνια

**Εξιτόνια και προσμίξεις:** Ένα σύστημα ηλεκτρονίου-οπής, ένα εξιτόνιο, μπορεί να αλληλεπιδράσει με κάποια παρούσα στον κρύσταλλο πρόσμιξη, δότη ή αποδέκτη, και να δημιουργηθεί σύμπλεγμα δεσμευμένου εξιτονίου - BEC (Bound Exciton Complex). Λόγω του γεγονότος ότι οι προσμίξεις έχουν τοπικά διαφορετικό δυναμικό από το περιοδικό δυναμικό του κρυστάλλου η ενέργεια των εξιτονίων αυτών είναι διαφορετική από τα "ενδογενή" εξιτόνια του ημιαγωγού και είναι τοπικά εντοπισμένα σε αντίθεση με τα "ενδογενή" εξιτόνια τα οποία μπορούν να κυκλοφορούν στον κρύσταλλο. Έτσι καθώς είναι προσδεδεμένα σε προσμίξεις



Σχήμα 2.14 Φάσμα εκπομπής PL ZnO nanorods

με διαφορετικό τοπικό δυναμικό αυτά τα εξιτόνια έχουν διαφορετικές ενέργειες από τα "ενδογενή" εξιτόνια του ημιαγωγού και ακτινοβολούν φωτόνια άλλων ενεργειών. Το φάσμα εκπομπής ενός ημιαγωγού καθορίζεται και επηρεάζεται λοιπόν όχι μόνο από το ενεργειακό του χάσμα αυτό καθαυτό αλλά, συχνά και σε μεγάλο βαθμό, και από τις προσμίξεις του και τις συγκεντρώσεις του μέσα στον κρύσταλλο. Περαιτέρω, είναι εφικτό ηλεκτρόνια (εξιτονικά ή μη) να μεταβούν από και σε στάθμες προσμίξεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα αποδίδοντας φωτόνια πολύ διαφορετικών ενεργειών από αυτή του  $E_g$ . Αν η μετάβαση συμβεί από στάθμη δότη σε στάθμη αποδέκτη τότε μιλάμε για διεσπασμένες μεταβάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το ZnO το οποίο έχοντας  $E_g \approx 3.37$  eV σε θερμοκρασία δωματίου, το φάσμα εκπομπής του θα "έπρεπε" να βρίσκεται μόνο στο υπεριώδες ( $3.3$  eV  $\rightarrow$  375 nm). Στην πραγματικότητα όμως πολύ συχνά ένα ευρύ φάσμα εκπομπής εμφανίζεται στο ορατό φάσμα το οποίο οφείλεται εξ'ολοκλήρου σε ατέλειες κρυστάλλο <sup>[2,5]</sup> (oxygen vacancies, oxygen interstitials) όπως φαίνεται στο σχήμα 2.14.

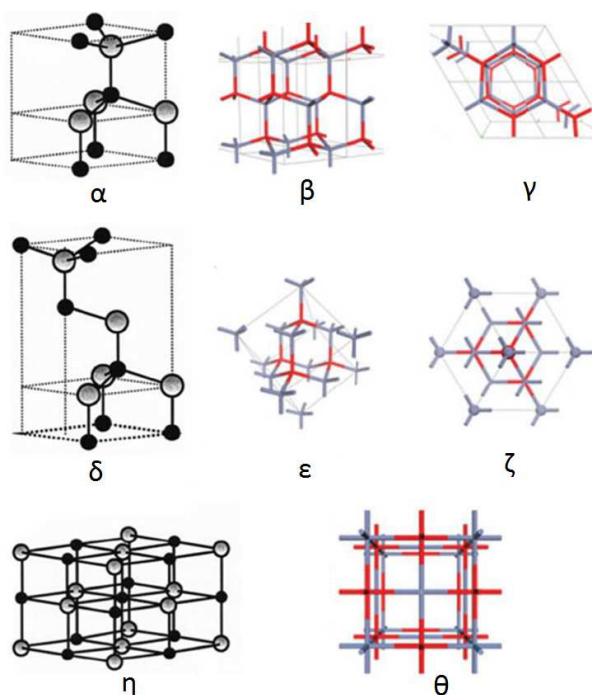
## 2.2 ZnO

### 2.2.1 Κρυσταλλική δομή

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι ένας ημιαγωγός τύπου II-VI με άμεσο ενεργειακό χάσμα ( $E_g=3.37$  eV) σε θερμοκρασία δωματίου και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV). Η υψηλή ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου στον κρύσταλλο του ZnO μπορεί να εξασφαλίσει ικανοποιητική εκπομπή εξιτονίων σε θερμοκρασία δωματίου [Wang, 2004a]. Το ZnO μπορεί να γίνει ιδιαίτερα αγώγιμο με προσμίξεις. Απαντάται στη φύση με την ονομασία zincite. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του οξειδίου του ψευδαργύρου είναι το γεγονός ότι σαν υλικό είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Επιπλέον, το ZnO είναι και βιοσυμβατό, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιοιατρικές εφαρμογές χωρίς επικάλυψη. Τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην κατασκευή μονοδιάστατων (1D) νανοδομών ZnO και στο συσχετισμό της μορφολογίας τους με τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που σχετίζονται με το μέγεθός τους. Το ZnO είναι ευπροσάρμοστο λειτουργικό υλικό, το οποίο μπορεί να έχει διάφορες μορφές ανάπτυξης, όπως νανοτελείες, νανοράβδους, νανονήματα, νανοσωλήνες, νανοτοιχία κ.α.

Το ZnO έχει τρεις δυνατές κρυσταλλικές δομές: την εξαγωνική δομή του βουρτσιίτη (wurtzite), την κυβική δομή του σφαλερίτη (zinc blende) και την κυβική δομή του ορυκτού άλατος (rock salt). Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η σταθερά θερμοδυναμική φάση είναι αυτή του βουρτσιίτη. (Σχήμα 2.15)

Το ZnO με δομή βουρτσιίτη έχει εξαγωνική δομή με πλεγματικές σταθερές  $a=0.32495$  nm,  $c=0.52069$  nm. [2,6]



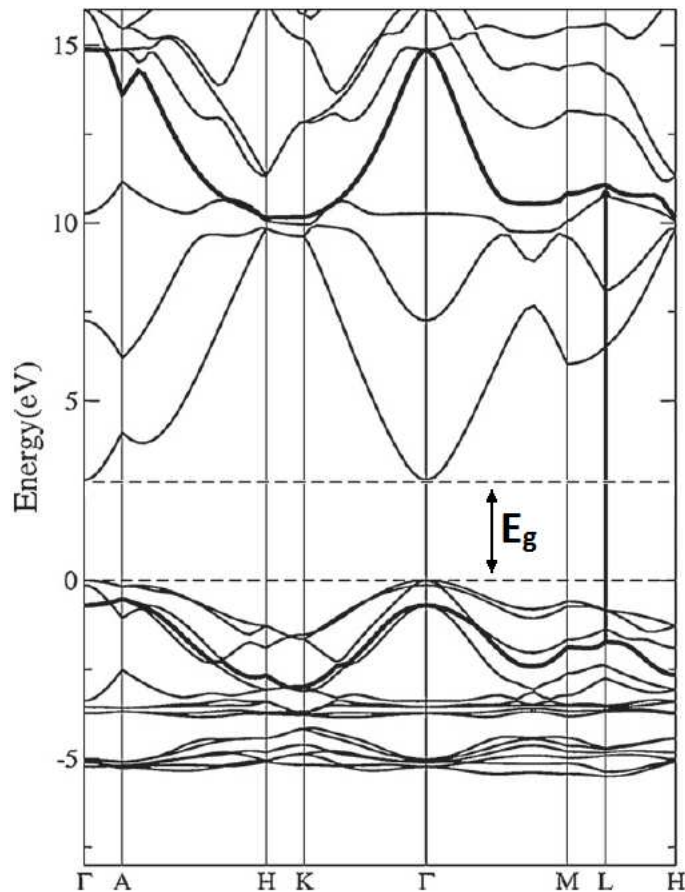
Σχήμα 2.15 Σχηματική αναπαράσταση α, β, γ δομής βουρτσιίτη δ, ε, ζ, δομής σφαλερίτη η, θ, άλατος. Τα άτομα Zn σημειώνονται με γκρι και τα άτομα οξυγόνου με μαύρο ή κόκκινο.

Το ZnO τις περισσότερες φορές που αναπτύσσεται είναι ημιαγωγός τύπου n, ακόμη και χωρίς την προσθήκη προσμίξεων. Κατά την ανάπτυξή του, το ZnO σπάνια είναι στοιχειομετρικό, έχει συνήθως ενδογενείς ατέλειες οι οποίες είτε προέρχονται από ακαθαρσίες από το περιβάλλον ανάπτυξής του, είτε από ατέλειες στον κρυσταλλικό του πλέγμα. Αυτές οι δομικές ατέλειες μπορεί να είναι κενές θέσεις οξυγόνου ( $V_o$ ) στο πλέγμα ή άτομα παρεμβολής ψευδαργύρου ( $Zn_{in}$ ), δηλαδή άτομα τοποθετημένα εντός του πλέγματος. Το ZnO έχει και άλλες πιθανές ενδογενείς ατέλειες, όπως οξυγόνο σε θέσεις παρεμβολής, ( $O_{in}$ ) και κενές θέσεις Zn ( $V_{Zn}$ ), οι οποίες όμως χρειάζονται μεγάλη ενέργεια για να δημιουργηθούν.

Ελεγχόμενη πρόσμειξη τύπου n στο ZnO μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί με την αντικατάσταση των ατόμων ψευδαργύρου με στοιχεία της ομάδας III του περιοδικού πίνακα (Al, Ga, In). Εναλλακτικά μπορεί να επιτευχθεί με αντικατάσταση του οξυγόνου από στοιχεία της ομάδας VII του περιοδικού πίνακα (Cl, I).

### 2.2.2 Ηλεκτρονική δομή

Το ZnO όπως ειπώθηκε είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος πράγμα που σημαίνει πώς το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εμφανίζονται για το ίδιο κυματόνισμα  $k$ . Συγκεκριμένα στο ZnO εμφανίζονται για  $k=0$  δηλαδή στο σημείο  $\Gamma$  του αντίστροφου χώρου, το κέντρο της ζώνης Brillouin. Το ενεργειακό χάσμα όπως αναφέρθηκε ανάμεσα στο ελάχιστο ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο ζώνης σθένους είναι 3.37 eV σε θερμοκρασία δωματίου (~300 K). Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών και το  $E_g$  φαίνονται παρακάτω στο σχήμα 2.16. <sup>[2,7]</sup>



Σχήμα 2.16 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του ZnO. Φαίνεται το άμεσο ενεργειακό χάσμα από το μέγιστο της ζώνης σθένους στο μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας στο σημείο Γ - το κέντρο της ζώνης Brillouin.

Ένας τέλειος κρύσταλλος ZnO θα μπορούσε να περιγραφεί από το παραπάνω διάγραμμα ζωνών (ή κάποιο παρόμοιο - ανάλογα με την μέθοδο υπολογισμού) στο οποίο ο "χώρος" ανάμεσα στο μέγιστο της ζώνης σθένους και στο μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας είναι κενός χωρίς ενεργειακές καταστάσεις. Στην πραγματικότητα αυτό όμως σπάνια, αν ποτέ, συμβαίνει και υπάρχουν ατέλειες στο ZnO οι οποίες εισάγουν καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα.

Οι ατέλειες και οι ενεργειακές τους καταστάσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς χωρίς ωστόσο να υπάρχει πάντα γενική ομοφωνία για τα ενεργειακά επίπεδα τους.

### Ενδόθετα άτομα

**Ψευδαργύρου:** Οι ατέλειες ατόμων ψευδαργύρου σε ενδόθετες στο κρυσταλλικό πλέγμα θέσεις (Zn<sub>i</sub>) θεωρούνται γενικά ότι παίζουν τον ρόλο δοτών. Ωστόσο είναι αντικείμενο μελέτης η θέση της ενεργειακής κατάστασης που δημιουργούν μέσα στο χάσμα. Οι Look et al.<sup>[2.8]</sup> και οι N. Boukos, et al.<sup>[2.9]</sup> την τοποθετούν 30 meV κάτω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας ενώ οι Sann et al.<sup>[2.10]</sup> την τοποθετούν στα 37 +/- 5 meV κάτω από το ελάχιστο.

**Οξυγόνου:** Οι ατέλειες ατόμων οξυγόνου σε ενδόθετες στο κρυσταλλικό πλέγμα θέσεις (O<sub>i</sub>) θεωρείται ότι λειτουργούν σαν βαθείς αποδέκτες (deep acceptors) σημαντικά πιο ψηλά (πάνω από 1 eV) από το μέγιστο της ζώνης σθένους. Συγκεκριμένα οι Janoti et al.<sup>[2.11]</sup> και οι Erhart et al.<sup>[2.12]</sup> προσδιορίζουν την δημιουργούμενη ενεργειακή κατάσταση 1.18 eV πάνω

από την ζώνη σθένους και 2.1 eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας αντίστοιχα. Θεωρώντας ενεργειακό χάσμα 3.37 eV αυτοί οι δύο εντοπισμοί είναι ουσιαστικά πολύ κοντά. Τέλος οι Chandrinou et al.<sup>[2.13]</sup> προσδιόρισαν κορυφή εκπομπής φωτοφωταύγειας στα 2.14 eV (580 nm) η οποία αποδόθηκε σε αυτή την ενεργειακή κατάσταση.

### **Κενές πλεγματικές θέσεις**

**Ψευδαργύρου:** Αντίθετα με τα ενδόθετα άτομα του ψευδαργύρου θεωρείται ότι οι ατέλειες κενών πλεγματικών θέσεων ψευδαργύρου ( $V_{Zn}$ ) λειτουργούν σαν αποδέκτες, πράγμα το οποίο είναι γενικά αποδεκτό. Μελέτες έχουν τοποθετήσει την ενεργειακή κατάσταση από 90 ως και 300 meV πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους<sup>[2.14]-[2.16]</sup>. Οι N. Boukos, et al.<sup>[2.9]</sup> την προσδιορίζουν στα 123 meV πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους.

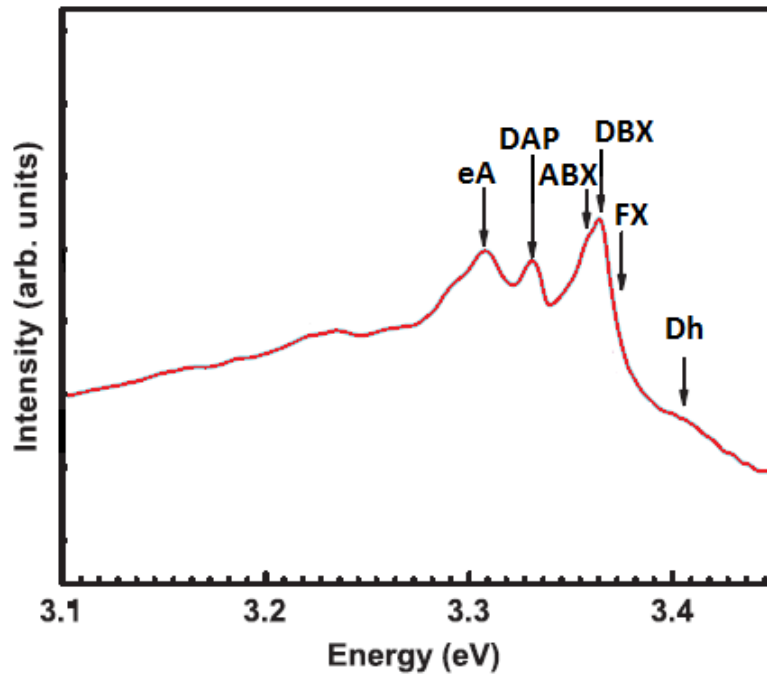
**Οξυγόνου:** Οι ατέλειες κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου ( $V_O$ ) παίζουν ρόλο δοτών με αρκετές προσεγγίσεις ως προς το ποιο είναι το ενεργειακό τους επίπεδο. Ενδεικτικά οι Erhart et al.<sup>[2.12]</sup> προσδιορίζουν την στάθμη στα 0.6 eV κάτω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας ενώ οι Travlos et al.<sup>[2.17]</sup> προσδιόρισαν την στάθμη στα 0.199 eV από το ελάχιστο.

Φυσικά το ζήτημα των ατελειών και των ενεργειακών τους καταστάσεων δεν εξαντλείται μόνο στα παραπάνω. Το ζήτημα περιπλέκεται περαιτέρω αν ληθφεί υπόψιν και άλλες ατέλειες όπως οι αντιμεταθέσεις οξυγόνου  $O_{\text{antisite}}$ , ότι οι κενές πλεγματικές θέσεις ψευδαργύρου μπορούν να έχουν 3 καταστάσεις φόρτισης,  $V_{Zn}^0$ ,  $V_{Zn}^{-1}$  και  $V_{Zn}^{-2}$  ή ακόμα ότι έχει σημασία που θα είναι ενδόθετο ένα άτομο ψευδαργύρου, σε οκταεδρική ή τετραεδρική διάταξη κ.α. Ωστόσο μια τέτοια ανάλυση είναι πέρα από το θέμα της παρούσας εργασίας.

### **2.2.3 Οπτικές ιδιότητες**

Το ZnO είναι υλικό το οποίο εμφανίζει αρκετά έντονη σε σχέση με άλλα υλικά εκπομπή φωταύγειας λόγω της υψηλής ενέργειας σύνδεσης των εξιτονίων του (60 meV) η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από την θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου (25 meV). Όπως αναφέρθηκε έχει ένα χάσμα το οποίο αντιστοιχεί σε UV μήκος κύματος αλλά επίσης εμφανίζει και σημειακές κρυσταλλικές ατέλειες οι οποίες επιτρέπουν ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από την ζώνη αγωγιμότητας ή προς την ζώνη σθένους ή ακόμα και διεσωτερικές στο χάσμα μεταβάσεις οι οποίες ακτινοβολούν σε διαφορετικά μήκη κύματος μεγαλύτερα από αυτά που αντιστοιχούν στο ενεργειακό χάσμα. Οι κρύσταλλοι με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ατελειών έχουν πιο έντονη την λεγόμενη πράσινη ζώνη (green band) και την κίτρινη-πορτοκαλί ζώνη (yellow-orange band). Περαιτέρω εκπομπή με χαρακτηριστικά μήκη κύματος εμφανίζουν εξιτόνια τα οποία είναι ενεργειακά και χωρικά δεσμευμένα σε σημειακές ατέλειες. Το φάσμα εκπομπής είναι χωρισμένο σε δύο γενικές περιοχές την UV περιοχή με κορυφές υψηλών ενεργειών η μία κοντά στην άλλη και την περιοχή του ορατού με λιγότερο έντονα διαχωρίσιμα χαρακτηριστικά. Παρακάτω φαίνεται η φωτοφωταύγεια στο κομμάτι του UV με σημειωμένες τις κυρίαρχες κορυφές για  $T=4.2$  K στο σχήμα 2.17<sup>[2.9]</sup>.

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



Σχήμα 2.17 Διάγραμμα φάσματος εκπομπής ZnO στο UV με σημειωμένες εξιτονικές κορυφές.

Dh: Μετάβαση ηλεκτρονίου από στάθμη δότη στη ζώνη σθένους και επανασύνδεση με οπή. (Donor to hole).

FX: Ελεύθερο εξιτόνιο (Free exciton).

DBX: Δεσμευμένο σε δότη εξιτόνιο (Donor Bound exciton).

ABX: Δεσμευμένο σε αποδέκτη εξιτόνιο (Acceptor Bound exciton).

DAP: Διεσωτερική μετάβαση ηλεκτρονίου από στάθμη δότη σε στάθμη αποδέκτη (Donor to Acceptor Photon).

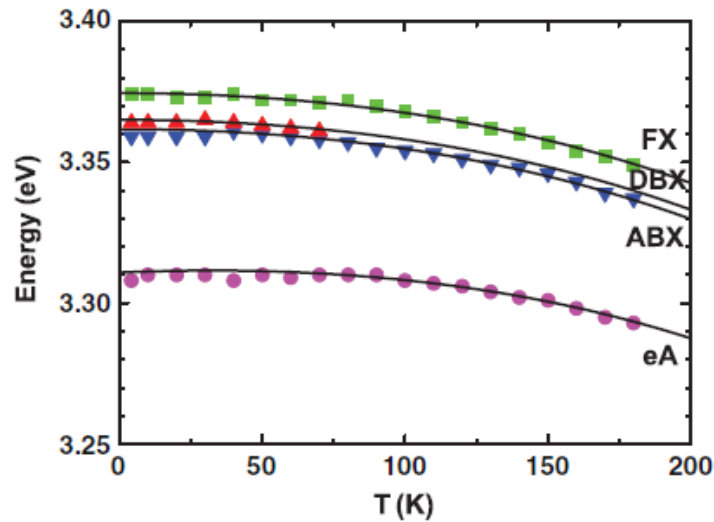
eA: Μετάβαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας σε στάθμη αποδέκτη (electron to Acceptor).

Είναι γνωστό ότι καθώς αλλάζει η θερμοκρασία το ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγών

αλλάζει σύμφωνα με την σχέση  $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ , με  $\alpha$  και  $\beta$  σταθερές του υλικού,

πράγμα το οποίο επηρεάζει και τις ενέργειες των εξιτονίων και άρα και το φάσμα εκπομπής. Παρακάτω φαίνονται οι ενέργειες 4 κύριων εξιτονίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στο σχήμα 2.18<sup>[2.9]</sup>.





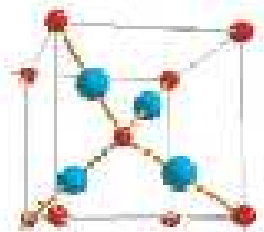
Σχήμα 2.18 Διάγραμμα ενεργειών (eV) εξιτονίων ZnO συναρτήσει της απόλυτης θερμοκρασίας T(K).

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι σε κρυστάλλους ZnO με πολύ λίγες ατέλειες η κίτρινη και η πράσινη ζώνη στο ορατό είναι δυνατό να εξαφανιστούν ή να μειωθούν σε πολύ μεγάλο βαθμό.

## 2.3 Cu<sub>2</sub>O

### 2.3.1 Κρυσταλλική δομή

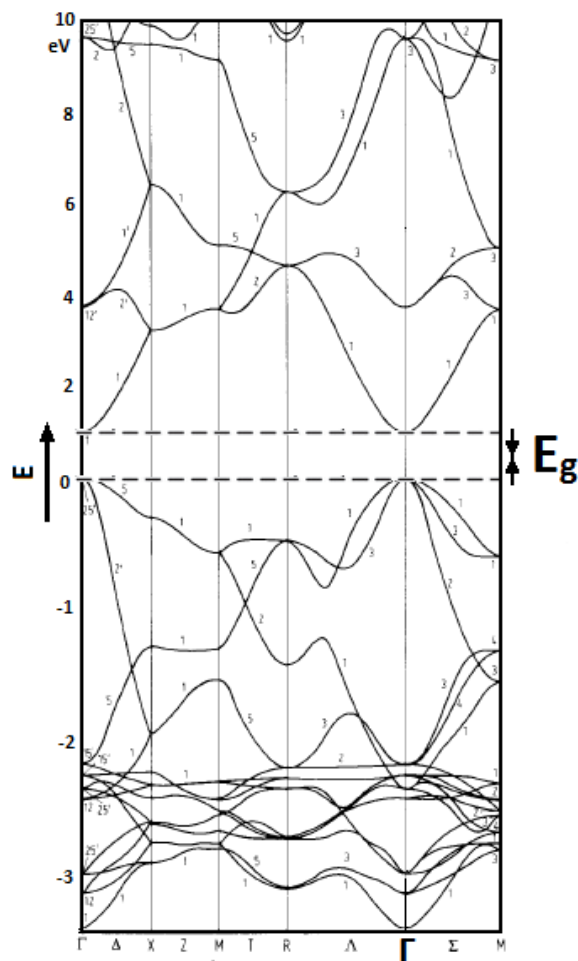
Το Cu<sub>2</sub>O είναι ημιαγωγικό υλικό τύπου II-VI με άμεσο ενεργειακό χάσμα  $E_g \approx 2.1$  eV στους 300K, συμπεριφορά p-τύπου αν και πρόσφατα έχουν αναφερθεί συμπεριφορές n-τύπου<sup>[25]</sup>. Το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu<sub>2</sub>O) έχει κυβική κρυσταλλική δομή με παράμετρο πλέγματος  $a = 4.27$  Å. Τα άτομα του χαλκού είναι διατεταγμένα σε ένα εδροκεντρωμένο (fcc) υποπλέγμα ενώ τα άτομα του οξυγόνου είναι διατεταγμένα σε ένα χωροκεντρωμένο (bcc) υποπλέγμα με κάθε άτομο οξυγόνου μέσα σε ένα τετράεδρο από άτομα χαλκού καθένα εκ των οποίων έχει δύο άτομα οξυγόνου σαν γείτονες (σχήμα 2.19). Η προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης του κρυστάλλου είναι η [111] η οποία οδηγεί σε οκταεδρικούς κρυστάλλους αλλά συχνή διεύθυνση ανάπτυξης είναι και η [100] η οποία οδηγεί σε κυβικούς κρυστάλλους. Οι επιφάνειες του επιπέδου {111} είναι οι πιο χημικά ενεργές λόγω ελεύθερων δεσμών (dangling bonds) από άτομα χαλκού.<sup>[2.18] [2.19]</sup>



Σχήμα 2.19. Κρυσταλλική δομή του Cu<sub>2</sub>O. Οι μπλε μπάλες αναπαριστούν τα άτομα του χαλκού, οι κόκκινες τα άτομα του οξυγόνου.

### 2.3.2 Ηλεκτρονική δομή

Το  $\text{Cu}_2\text{O}$  όπως και το  $\text{ZnO}$  είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος πράγμα που σημαίνει πώς το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας συμπίπτουν, δηλαδή εμφανίζονται για το ίδιο κυματάνυσμα  $k=0$  δηλαδή στο σημείο  $\Gamma$  του αντίστροφου χώρου, το κέντρο της ζώνης Brillouin. Το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στο ελάχιστο ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο ζώνης σθένους είναι 2.1 eV σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 300$  K). Η ηλεκτρονική κατανομή του ιόντος  $\text{Cu}^+$  τελειώνει  $3d^{10}4s^0$  όπου οι 3d στοιβάδες σχηματίζουν την ζώνη σθένους ενώ οι 4s την ζώνη αγωγιμότητας<sup>[2,20]</sup>. Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών και το  $E_g$  φαίνονται παρακάτω στο σχήμα 2.20.

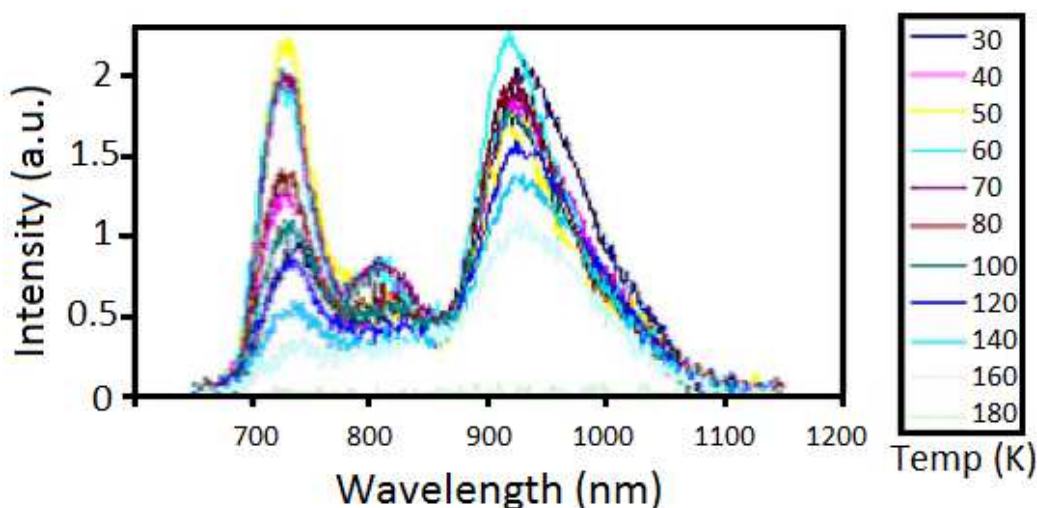


Σχήμα 2.20 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Φαίνεται το άμεσο ενεργειακό χάσμα από το μέγιστο της ζώνης σθένους στο μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας στο σημείο  $\Gamma$  - το κέντρο της ζώνης Brillouin.

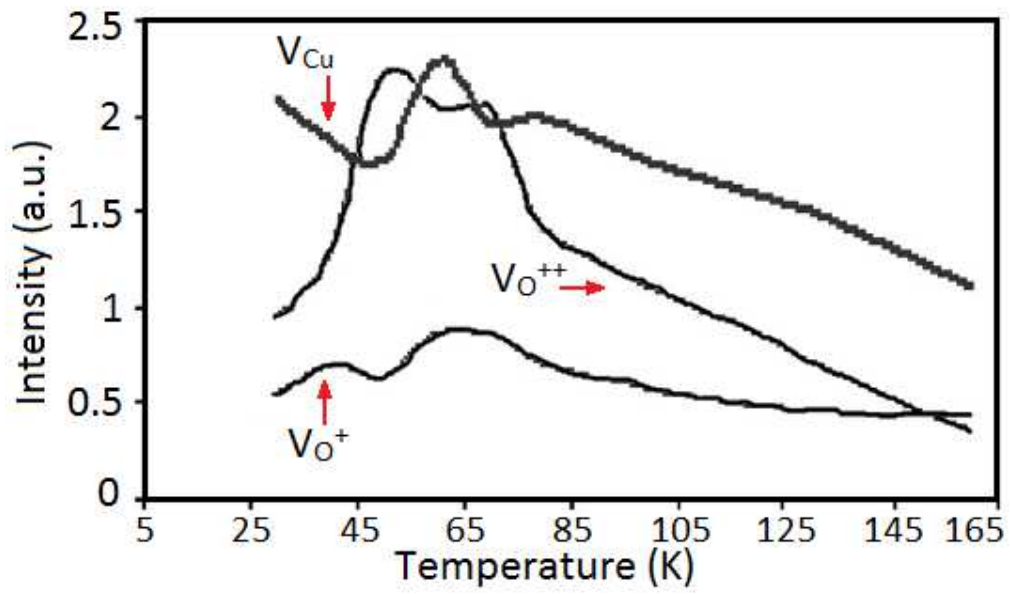
Μέσα στο ενεργειακό χάσμα υπάρχουν οι στάθμες που εισάγουν οι δότες και οι αποδέκτες, στην περίπτωση του  $\text{Cu}_2\text{O}$  το οποίο εμφανίζει συμπεριφορά p-τύπου υπεύθυνη κυρίαρχη σημειακή κρυσταλλική ατέλεια είναι οι κενές πλεγματικές θέσεις ατόμων χαλκού -  $V_{\text{Cu}}$ . Παρούσες επίσης είναι ατέλειες κενών θέσεων οξυγόνου οι οποίες όπως και στο  $\text{ZnO}$  παίζουν ρόλο δοτών με δύο καταστάσεις φόρτισης,  $V_{\text{O}}^+$  και  $V_{\text{O}}^{++}$ .

### 2.3.3 Οπτικές ιδιότητες

Το  $\text{Cu}_2\text{O}$  στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε και χρησιμοποιήθηκε υπό το πρίσμα της πιθανής του χρήσης σαν υλικό σε φωτοβολταϊκές διατάξεις και συγκεκριμένα σαν το υλικό το οποίο θα απορροφά την ακτινοβολία. Από αυτή την σκοπιά ενδιαφέρουν πολύ και τα χαρακτηριστικά του όσον αφορά την απορρόφηση φωτός μαζί με εκείνα της εκπομπής. Φυσικά το ενεργειακό του χάσμα  $\sim 2$  eV είναι το κυρίαρχο χαρακτηριστικό που το κάνει υποψήφιο υλικό για τέτοιες εφαρμογές. Ένα ακόμα από τα χαρακτηριστικά που το κάνουν ιδανικό για τέτοιες εφαρμογές είναι το γεγονός ότι τα εξιτόνια του  $\text{Cu}_2\text{O}$  έχουν εξαιρετικά μεγάλο χρόνο ζωής  $\sim 10\mu\text{s}$  και μεγάλη ενέργεια σύνδεσης,  $150\text{ meV}^{[2.21]}$ , γεγονότα που συμβάλλουν θετικά στην απόδοση όσον αφορά τον διαχωρισμό των εξιτονίων από ένα φράγμα δυναμικού όπως σε μια p-n επαφή. Το φάσμα εκπομπής του bulk  $\text{Cu}_2\text{O}$  εμφανίζει μια πλατιά αναμενόμενη κορυφή γύρω από την τιμή του ενεργειακού του χάσματος, δηλαδή γύρω από τα  $620\text{ nm}$ . Μετατόπιση προς το μπλε (bluishift) έχει αναφερθεί και αποδίδεται στο φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού (quantum confinement) σε νανοκρυστάλλους μικρών διαστάσεων<sup>[2.22]</sup>. Εμφανίζονται επίσης τρεις κορυφές στο υπέρυθρο και στο εγγύς υπέρυθρο οι οποίες αποδίδονται συνήθως σε εξιτονικές διεγέρσεις ατελειών και συγκεκριμένα στις στάθμες των  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{O}}^+$  και  $V_{\text{O}}^{++}$ . Συγκεκριμένα οι ατέλειες  $V_{\text{Cu}}$  δημιουργούν δεσμευμένα εξιτόνια τα οποία αναφέρεται να ακτινοβολούν στα  $920\text{ nm}$  ( $\sim 1.39\text{ eV}$ ) και οι ατέλειες  $V_{\text{O}}^+$  και  $V_{\text{O}}^{++}$  δημιουργούν δεσμευμένα εξιτόνια τα οποία αναφέρεται να ακτινοβολούν στα  $820\text{ nm}$  ( $\sim 1.51\text{ eV}$ ) και  $720\text{ nm}$  ( $\sim 1.72\text{ eV}$ ) αντίστοιχα<sup>[2.22],[2.23],[2.24]</sup> (σχήμα 2.21) Η φωτοφωταύγεια των ατελειών του  $\text{Cu}_2\text{O}$  για θερμοκρασίες 30-180K στην περιοχή 700-1200 nm που μελέτησαν οι H. Solache - Carranco et. al. <sup>[2.24]</sup> δείχνει τις τρεις εξιτονικές κορυφές για τις ατέλειες  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{O}}^+$  και  $V_{\text{O}}^{++}$  και την συμπεριφορά όσον αφορά την ενέργεια των BEC τους για θερμοκρασίες 30-180K. (σχήμα 2.22)



Σχήμα 2.21 Διάγραμμα φωτοφωταύγειας  $\text{Cu}_2\text{O}$  για θερμοκρασίες 30-180K στην περιοχή 700-1200 nm. Φαίνονται οι τρεις εξιτονικές κορυφές για τις ατέλειες  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{O}}^+$  και  $V_{\text{O}}^{++}$ .



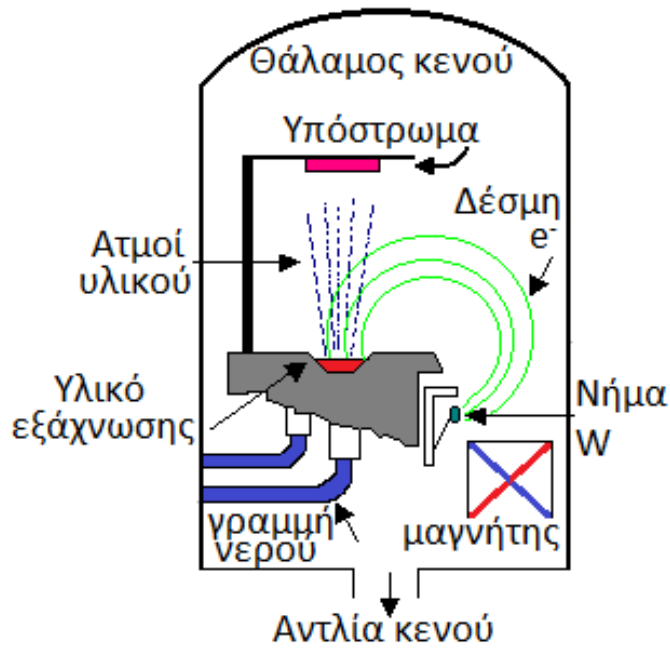
Σχήμα 2.22 Διάγραμμα της σχετικής αλλαγής των εντάσεων της φωτοφωταύγειας των τριών τύπων ατελειών  $V_{Cu}$ ,  $V_{O^+}$  και  $V_{O^{++}}$  για θερμοκρασίες 30-160K.

### **3 Πειραματικές Διατάξεις**

Παρακάτω αναλύονται οι βασικές διατάξεις όπου παρασκευάστηκαν τα δείγματα και τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό τους.

#### **3.1 Εξαχνωτής (Electron Beam Physical Vapor Deposition)**

Η EBPVD είναι μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για εναπόθεση υλικών σε υποστρώματα. Έχει μεγάλη ακρίβεια της τάξης των λίγων angstrom ( $\text{\AA}$ ) αλλά επίσης μπορεί να επιτύχει σχετικά υψηλές ταχύτητες εναπόθεσης. Παράγει επιταξιακά ή πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένια (thin film) μεγάλης ομοιομορφίας, καθαρότητας και μικρής τραχύτητας (roughness) ενώ ταυτόχρονα δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες. Απαραίτητη είναι η δημιουργία υψηλού κενού μέσα στον θάλαμο εναπόθεσης. Η μέθοδος βασίζεται στην τοπική θέρμανση ποσοτήτων του υλικού προς εναπόθεση από ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν επιταχυνθεί από διαφορές δυναμικού της τάξης των kV. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται θερμιονικά μέσα στον θάλαμο από ένα νήμα βολφραμίου και κατόπιν επιταχύνονται από ηλεκτρόδια και ακολουθούν καμπύλη τροχιά με την βοήθεια ενός μαγνήτη ώστε να κατευθυνθούν και να χτυπήσουν το υλικό-στόχο. Η κινητική ενέργεια των επιταχυμένων ηλεκτρονίων μεταφέρεται με την κρούση τους πάνω στο υλικό και μετατρέπεται σε θερμική. Αυτή η διαδικασία μπορεί να θερμάνει τοπικά το υλικό σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2000 °C οδηγώντας τα περισσότερα υλικά πέρα από το σημείο τήξης τους. Κατόπιν, λόγω του υπάρχοντος κενού και της τάσης ατμών που δημιουργείται, άτομα - ή ιόντα - του υλικού διαφεύγουν στον θάλαμο και εναποτίθενται στο υπόστρωμα το οποίο είναι κατάλληλα τοποθετημένο πάνω από το υλικό με την όψη εναπόθεσης στραμμένη προς τα κάτω. Το υλικό είναι τοποθετημένο σε φορέα (crucible) ο οποίος ψύχεται με νερό από εξωτερική γραμμή για να μην λιώσει και ο ίδιος. Στο σχήμα 3.1 φαίνεται η γενική δομή ενός EBPVD.



Σχήμα 3.1 Σχηματικό διάγραμμα διάταξης εξάχνωσης με κανόνι ηλεκτρονίων για την εναπόθεση υλικών σε υπόστρωμα.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είχε δύο κανόνια ηλεκτρονίων και επιτρέπει την εξάχνωση δύο υλικών ενώ σαν πίεση λειτουργίας (base pressure) είχε τα  $10^{-7}$  mbar. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν δισκίδια (wafers) πυριτίου Si (001) καλυμμένα με ένα στρώμα θερμικού οξειδίου  $\text{SiO}_2$  πάχους 100 nm. Το πρώτο υμένιο εναπόθεσης ήταν ένα στρώμα τιτανίου - Ti πάχους 2000 Å (200 nm) και πάνω σε αυτό εναποτέθηκε ένα στρώμα οξειδίου του ψευδαργύρου - ZnO πάχους 500 Å (50 nm) καταλήγοντας στην παρακάτω δομή του σχήματος 3.2.



Σχήμα 3.2 Σχηματικό διάγραμμα στρωμάτων (υμενίων) εξαχνωμένων υλικών σε υπόστρωμα Si -  $\text{SiO}_2$ .

### **3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - SEM**

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Κατάλληλοι ανιχνευτές μετρούν τα επαγόμενα σήματα (δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και τις ακτίνες X). Ταυτόχρονα η κηλίδα της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Η σάρωση γίνεται σε ένα κάναβο που αποτελείται από ένα αριθμό οριζόντιων γραμμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ένταση των επαγόμενων σημάτων που προέρχονται από κάθε σημείο του δείγματος να απεικονίζεται σαν οπτική εικόνα στην οθόνη CRT

Οι φυσικές διαδικασίες που συμβαίνουν κατά την κρούση των ηλεκτρονίων είναι:

- Φόρτιση
- Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Θέρμανση

Τα βασικά παράγωγα της αλληλεπίδρασης δέσμης με το δείγμα είναι:

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Auger ηλεκτρόνια
- Ακτίνες X (χαρακτηριστικές και συνεχείς)
- Φως καθοδοφωταύγειας

**1)Φόρτιση (Charging)** Συσσωρεύεται φορτίο ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)

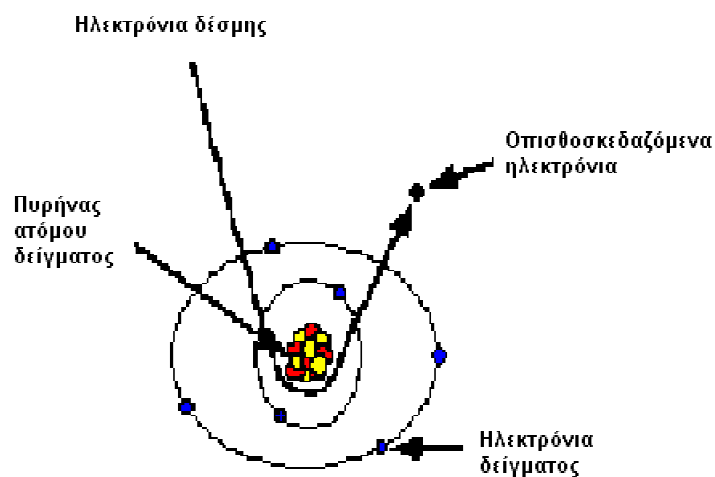
## **2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων**

Η διαδικασία της ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων από τα άτομα του δείγματος δίνει:

- **Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης** (elastically scattered primary electrons)
- **Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια** (backscattered electrons - BSE)

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης είναι δυνατό να συγκρουστούν ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (σκέδαση Rutherford). Η ενεργός διατομή σκέδασης είναι μεγαλύτερη για γωνίες σκέδασης  $\sim 180^\circ$  και αυξάνει με τον ατομικό αριθμό. Αυτά τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από το δείγμα ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, λόγω της μεγάλης ενέργειάς τους, προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος και εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό  $Z$  του υλικού. Κατά συνέπεια μπορούν να δώσουν μια εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού.



**Σχήμα 3.3. Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια**



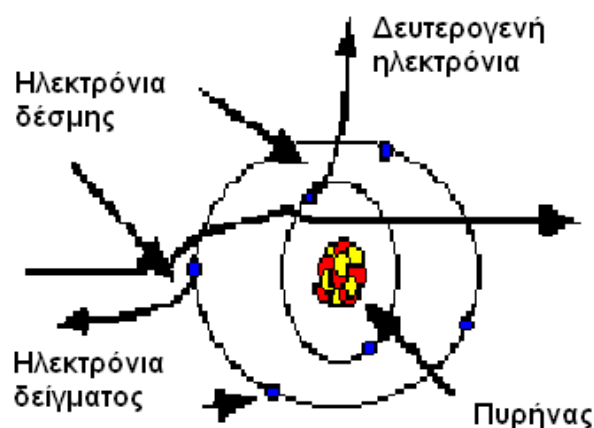
### 3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

Η διαδικασία της μη ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων από τα άτομα του δείγματος δίνει:

➤ **Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης** (Inelastically scattered primary electrons) .

➤ **Δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons - SE)**

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια.(Σχήμα 3.4)



Σχήμα 3.4: Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας ( $E < 50\text{eV}$ ) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Γι' αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Κατά συνέπεια η εικόνα που παίρνουμε από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι μια εικόνα που παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας.

### 4) Θέρμανση

Όλες οι προαναφερθείσες διαδικασίες μπορούν να θερμάνουν το δείγμα. Δεν είναι ωστόσο σημαντικό φαινόμενο και δεν μπορεί να βλάψει παρά πολύ ευπαθή δείγματα.

Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που ανιχνεύουμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης (σχήμα 3.5). Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)



Σχήμα 3.5 Σχηματικό διάγραμμα γεωμετρίας της περιοχής που αλληλεπιδρά με την ηλεκτρονική δέσμη.

### Πηγή ηλεκτρονίων

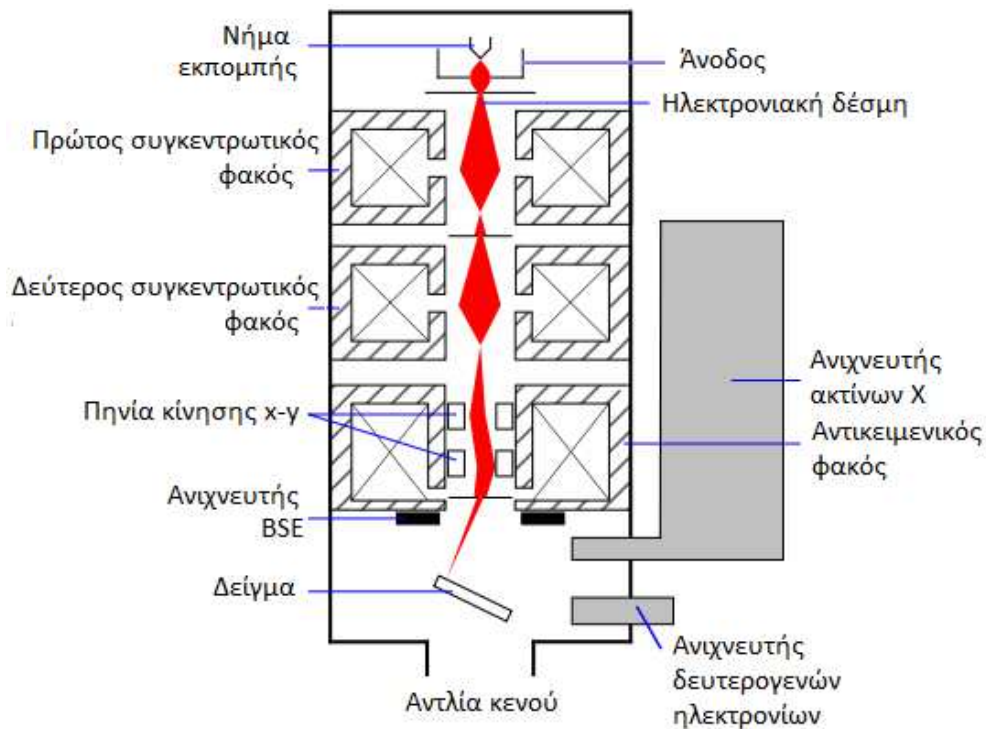
Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου , το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current) και το θερμαίνει. Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια, μέσω θερμιονικής εκπομπής, τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια..

### Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa.

### Δομή μικροσκοπίου SEM

Στο παρακάτω σχήμα 3.6 φαίνεται η γενική δομή ενός μικροσκοπίου SEM. Το νήμα εκπέμπει θερμιονικά ηλεκτρόνια, η άνοδος τα επιταχύνει λόγω τάσης, οι συγκεντρωτικοί φακοί είναι υπεύθυνοι για να σχηματίσουν την δέσμη και ελέγχουν το τελικό μέγεθος της δέσμης (spot size) ενώ ο αντικειμενικός φακός εστιάζει την δέσμη πάνω στο δείγμα και τα x-y πηνία κινούν την δέσμη για να σαρώσει το δείγμα.



Σχήμα 3.6 Σχηματικό διάγραμμα δομής ενός SEM με τα βασικά του στοιχεία.

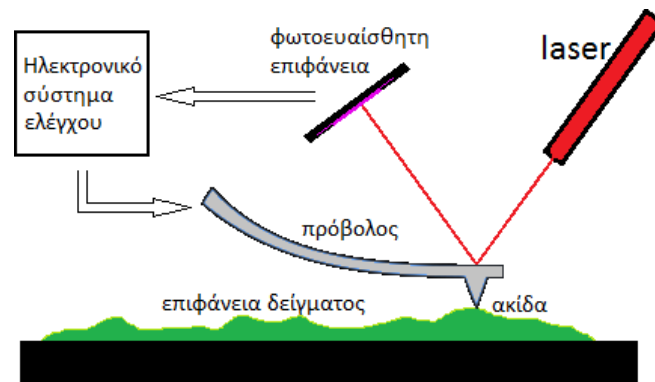
### Όργανο πειραμάτων

Το SEM που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι το μοντέλο Inspect της FEI με διακριτική ικανότητα 3.5 nm και εύρος τάσης επιτάχυνσης 2-30 kV. Είναι εφοδιασμένο με φασματομέτρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς EDAX υπέρλεπτου παραθύρου.

### 3.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης είναι μια από τις πιο πρόσφατες μεθόδους μικροσκοπίας καθώς εφευρέθηκε μόλις την δεκαετία του 80. Βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις των ατόμων όταν βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση όπως ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις Wan Der Waals κ.α. Είναι μια μη καταστροφική μέθοδος η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εικόνων αλλά και για την απευθείας μελέτη υλικών και επιφανειών.

Η λειτουργία ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας εξαιρετικά μικρής ακίδας με το δείγμα. Η ακίδα βρίσκεται στην άκρη ενός προβόλου (cantilever) ο οποίος έχει την ελευθερία να ταλαντώνεται κατά τον άξονα z. Φέρνοντας την ακίδα σε πολύ κοντινή απόσταση (nm) ή σε επαφή με το δείγμα οι δυνάμεις που αναπτύσσονται (ηλεκτροστατικές, Van der Waals, κ.α.) απωθούν την ακίδα η οποία όντας ενωμένη με τον πρόβολο τον κάμπτει. Οι κάμψεις αυτές μετρούνται, τυπικά, με τη βοήθεια μιας δέσμης laser που ανακλάται στην επιφάνεια του πρόβολου και οι μικρές μετατοπίσεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα αλλαγές στην διεύθυνση του laser. Οι αλλαγές αυτές καταγράφονται από μια φωτοευαίσθητη επιφάνεια, τυπικά μια φωτοδιόδο, και το σήμα καταγράφεται στο ηλεκτρονικό σύστημα και γίνεται εικόνα. Για να παρέχονται εικόνες και μετρήσεις ακριβείας η ακίδα έχει καμπυλότητες της τάξης των λίγων δεκάδων νανομέτρων στο άκρο της. Υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι χρήσης μιας διάταξης AFM, η λειτουργία επαφής (contact mode) στην οποία η ακίδα σέρνεται πάνω στο δείγμα όντας διαρκώς σε επαφή και η λειτουργία κρούσης (tapping mode) στην οποία ο πρόβολος ταλαντώνεται σε μια δεδομένη συχνότητα πάνω από το δείγμα όντας σε επαφή μόνο στο ελάχιστο της ταλάντωσής του. Η γενική δομή του AFM φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 3.16.



Σχήμα 3.7 Αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του AFM

### **Conductive AFM**

Ένα μικροσκόπιο AFM μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ηλεκτρικές μετρήσεις με την κατάλληλη διάταξη. Αγώγιμη ακίδα συνδέεται σε ηλεκτρική τάση και το δείγμα ενώνεται αγώγιμα με το κύκλωμα με κατάλληλη ωμική επαφή. Το διοχετευόμενο ρεύμα περνά από την ακίδα η οποία βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα και το κύκλωμα κλείνει με την επαφή. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να γίνουν ηλεκτρικές μετρήσεις σε μικρές περιοχές ουσιαστικά παρέχοντας την δυνατότητα να ελεγχθούν οι ηλεκτρικές ιδιότητες νανοδομών.

### **Όργανο λειτουργίας**

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο CPII της εταιρείας Veco. Η ακίδα και ο πρόβολος είναι πυριτίου με επίχρισμα πλατίνας-ιριδίου (Pt-Ir) για να μπορέσουν να γίνουν οι ηλεκτρικές μετρήσεις.

### 3.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ - XRD

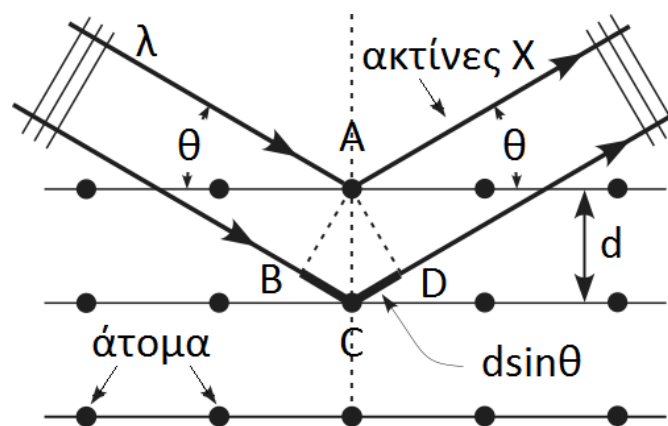
Η Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την ατομική και μοριακή δομή ενός κρυστάλλου. Μπορεί να δώσει επίσης πληροφορίες για τα κρυσταλλικά επίπεδα και για τις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων.

#### Αρχή λειτουργίας

Όταν μία δέσμη ακτίνων-Χ προσπίπτει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου υπό γωνία  $\theta$ , ένα τμήμα αυτής σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων (1ο πλεγματικό επίπεδο) ενώ το υπόλοιπο αυτής εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα (2ο πλεγματικό επίπεδο). Στο δεύτερο πλεγματικό επίπεδο πάλι ένα μέρος της δέσμης σκεδάζεται ενώ το υπόλοιπο διέρχεται αυτής και φτάνει στο τρίτο πλεγματικό επίπεδο κ.ο.κ. Τα παραπάνω ισχύουν μόνο όταν ισχύει:

ο νόμος του Bragg :  $n\lambda = 2d \sin\theta$

ο οποίος συνδέει το μήκος κύματος  $\lambda$  της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης  $\theta$  και την απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης του κρυστάλλου  $d$ . (Σχήμα 3.8)



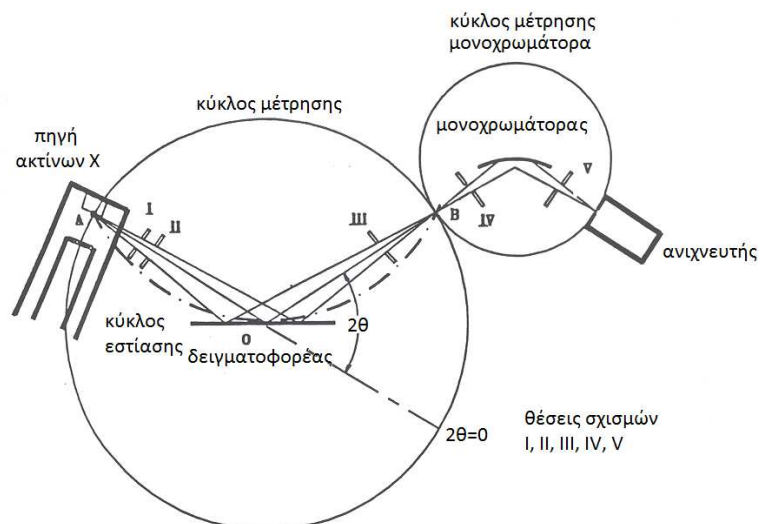
Σχήμα 3.8 Σχηματικό διάγραμμα ανάκλασης Bragg από κρυσταλλικά επίπεδα.

Οι ακτίνες-Χ παράγονται σε ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων, θερμαίνοντας ένα λεπτό νήμα, ώστε να παραχθούν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τη βοήθεια μίας διαφοράς δυναμικού και βομβαρδίζουν το δείγμα. Καθώς τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στο δείγμα εκτοπίζουν ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού του υλικού παράγοντας κατ' αυτόν τον τρόπο χαρακτηριστικά, για κάθε υλικό (Cu, Fe, Mo, Cr), φάσματα ακτίνων-Χ. Οι ακτίνες φιλτράρονται μέσω μονοχρωμάτορα ώστε να επιλεγεί το επιθυμητό μήκος κύματος.

Όταν οι ακτίνες Χ οι οποίες προσκρούουν στο δείγμα και ανακλώνται ικανοποιούν το νόμο του Bragg, συμβαίνει το φαινόμενο της ενισχυτικής συμβολής (constructive interference) και εμφανίζεται μία κορυφή η οποία σχετίζεται με την ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το σήμα των ακτίνων Χ. Η γεωμετρία του περιθλασιμέτρου (Σχήμα 3.9) είναι τέτοια ώστε το δείγμα να περιστρέφεται μέχρι να ευθυγραμμιστεί με την ακτίνα Χ σε μία γωνία  $\theta$ , ενώ ο ανιχνευτής είναι πακτωμένος σε έναν βραχίονα ώστε να συλλέγει τις περιθλώμενες ακτίνες και να περιστρέφεται κατά γωνία  $2\theta$ . Το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για να ελέγχει τη γωνία και την περιστροφή του δείγματος ονομάζεται γωνιόμετρο.

### Όργανο πειραμάτων

Το όργανο στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις και πάρθηκαν τα φάσματα (περιθλασιγράμματα) ήταν το μοντέλο D500 της Siemens με σάρωση τύπου  $\theta/2\theta$  και λυχνία χαλκού του οποίου η βασική γεωμετρική διάταξη φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 3.15.

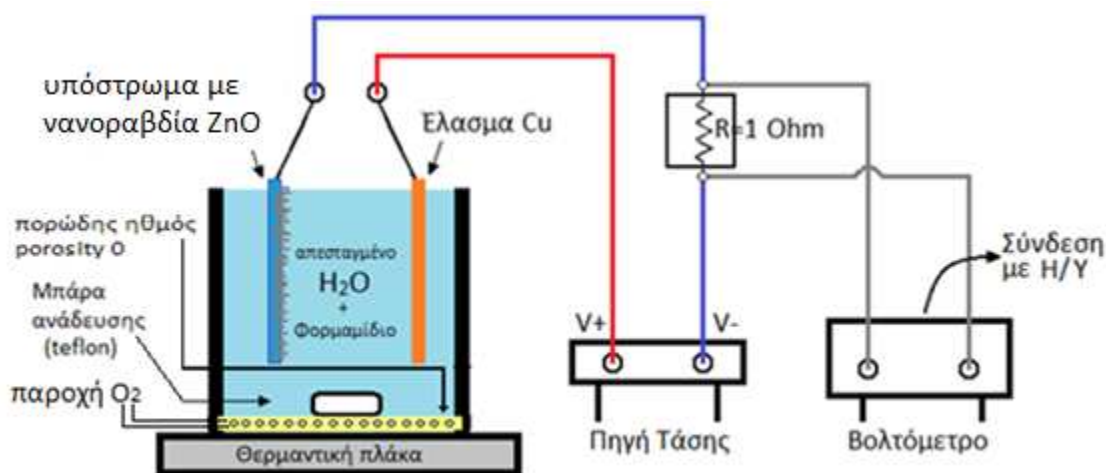


Σχήμα 3.9 Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.



### 3.5 Διάταξη ηλεκτροεναπόθεσης

Η ηλεκτροεναπόθεση πραγματοποιήθηκε σε κυψελίδα του παρακάτω σχήματος . Στη μία θέση τοποθετείται έλασμα ( Zn, Cu) και στην άλλη θέση υπόστρωμα ( από τον εξαχνωτή EBPVD, υπόστρωμα με νανοραβδιά ZnO). Οι ακροδέκτες του ελάσματος και του υποστρώματος είναι είτε βρακυκυκλωμένοι, είτε εφαρμόζουμε διαφορά δυναμικού ώστε να έχουμε ηλεκτροεναπόθεση. Παρακάτω στο σχήμα 3.10 φαίνεται η κυψελίδα και η διάταξη του κυκλώματος.



Σχήμα 3.10 Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης ηλεκτροεναπόθεσης  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

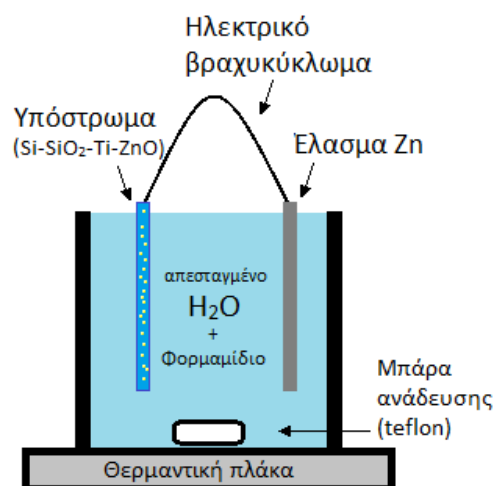
Οι μετρήσεις του ρεύματος που κυκλοφορούσε στο κύκλωμα γίνονταν όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα με την μέτρηση της τάσης στα άκρα μιας πρότυπης αντίστασης 1 Ohm. Οι λόγοι για αυτό ήταν και τεχνικοί αλλά και για να διασφαλιστεί η μικρότερη δυνατή παρεμβολή από εσωτερικές αντιστάσεις κυκλωμάτων αμπερομέτρων στην συμπεριφορά της διάταξης. Η αντίσταση του 1 Ohm είναι αμελητέα στην συνολική αντίσταση της διάταξης η οποία ήταν στην περιοχή των ΚΩ. Το βολτόμετρο - πολύμετρο συνδεόταν με ηλεκτρονικό υπολογιστή ο οποίος κατέγραφε τις μετρήσεις με συχνότητα η οποία μπορούσε να οριστεί κάθε φορά. Η πηγή τάσης είναι το μοντέλο PWS4205 της Tektronix. Το πολύμετρο ήταν το μοντέλο 3458A Agilent . Τα ελάσματα χαλκού καθαρίζονταν σε διάλυμα νιτρικού και θειϊκού οξέος πριν το πείραμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το υμένιο του τιτανίου στο υπόστρωμα παίζει το ρόλο του ηλεκτροδίου επαφής για την ηλεκτρική σύνδεση με το εξωτερικό κύκλωμα. Για να γίνει αυτό, το υμένιο ZnO απομακρυνόταν με μηχανικό τρόπο (απόξεση με νυστέρι) και κατόπιν εφαρμόζονταν αγωγίμη βαφή αργύρου (silver paint) για να διασφαλιστεί καλή αγωγιμότητα. Η διαδικασία αυτή εισάγει ένα μη ελέγξιμο παράγοντα αντίστασης επαφής ηλεκτροδίου-υποστρώματος -  $R_{\text{επαφής}}$  που πιθανά διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Τέλος πρέπει αναφερθεί ότι μια διάταξη Cu-Zn μέσα σε όξινο υδατικό περιβάλλον είναι ουσιαστικά μια μπαταρία και η αυθόρμητη τάση τους είναι να οξειδώνεται ο ψευδάργυρος και όχι ο χαλκός, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα μια διαφορά δυναμικού.

## 4 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου ZnO και συγκεκριμένα νανοραβδίων, πάνω στα οποία εναποτέθηκαν κρύσταλλοι οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού Cu<sub>2</sub>O. Επιπλέον διερευνήθηκαν οι παράμετροι ανάπτυξης της μεθόδου ανάπτυξης των νανοραβδίων ZnO και της μεθόδου εναπόθεσης κρυστάλλων οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού Cu<sub>2</sub>O πάνω σε αυτά. Η κατασκευή αυτής της ετεροδομής έχει χαρακτηριστικά p-n ετεροεπαφής δεδομένου ότι και τα δύο υλικά είναι ημιαγωγοί άμεσου χάσματος. Πιθανές εφαρμογές τέτοιων ετεροδομών είναι ενδεικτικά, οι ανιχνευτές ακτινοβολίας και τα φωτοβολταϊκά στοιχεία.

### 4.1 Ανάπτυξη Νανοραβδίων

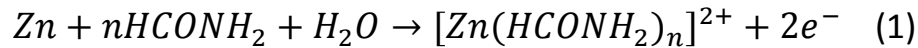
Ο κύριος λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η μορφολογία των νανοραβδίων είναι ότι λόγω της κατακόρυφης ανάπτυξης η μεγάλη τους ενεργή επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο των νανοραβδίων (surface-to-volume ratio) προσφέρει πολύ καλή ηλεκτρική επαφή με το p- στρώμα που εναποτίθεται επάνω τους. Ένας ακόμα λόγος είναι ότι η νανοδομή των ραβδίων προσφέρει μια πολύ μικρή διαδρομή διάχυσης για να διανύσουν οι φορείς φορτίου γεγονός που συμβάλλει στην απόδοση μιας p-n επαφής. Εν γένει, η μονοκρυσταλλικότητα των ραβδίων διασφαλίζει καλύτερα τα γενικά χαρακτηριστικά μιας p-n επαφής, μικρότερη ωμική αντίσταση, ομοιόμορφη συμπεριφορά σε όλη την επιφάνεια της επαφής. Τα νανοραβδία αναπτύχθηκαν με μια απλή χημική μέθοδο πάνω στις δομές Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-ZnO που αναπτύχθηκαν με την ELPVD μέθοδο που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.1. Η διάταξη ανάπτυξης νανοραβδίων φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 4.1.



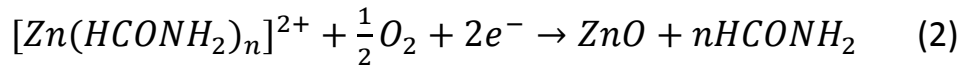
Σχήμα 4.1 Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης ανάπτυξης νανοραβδίων.

Το πολυκρυσταλλικό υμένιο ZnO των 50 nm λειτουργεί ως υμένιο πυρήνωσης του ZnO. Ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι η καταλυόμενη οξείδωση του ψευδαργύρου σε υδατικό διάλυμα, με το ρόλο του καταλύτη να τον παίζει το μόριο του φορμαμιδίου<sup>[4.1]</sup> με χημικό τύπο HCONH<sub>2</sub>. Το φορμαμίδιο δημιουργεί σύμπλοκα με ιόντα Zn<sup>2+</sup> τα οποία κατόπιν

οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας που υπάρχει διαλυμένο στο υδατικό διάλυμα. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι παρακάτω:



Ο ρόλος του φορμαμίδιου είναι να "αποσπάει" ένα άτομο Zn από το έλασμα και να δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο σύμπλοκα μέσα στο διάλυμα. Κατόπιν στην επιφάνεια του υποστρώματος τα σύμπλοκα διασπώνται απελευθερώνοντας ιόντα  $\text{Zn}^{2+}$  τα οποία αντιδρώντας με το οξυγόνο σχηματίζουν ZnO, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Τα ηλεκτρόνια τα οποία συμμετέχουν "αποσπάστηκαν" από τον ψευδάργυρο Zn κατά την προηγούμενη αντίδραση και μέσω της ηλεκτρικής διασύνδεσης (βραχυκύκλωμα) που υπάρχει εξωτερικά του διαλύματος "ταξιδεύουν" μέσω του ελάσματος στο υπόστρωμα.

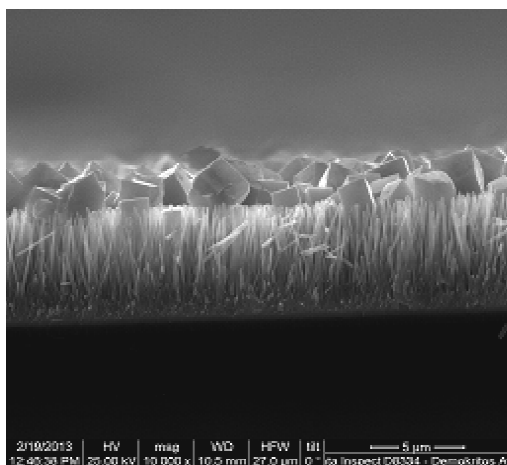
Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη εξαγωνικών μονοκρυσταλλικών νανοραβδίων τα οποία έχουν αναπτυχθεί κατά τον c-άξονα του ZnO [4.1].

#### 4.1.1 Παράμετροι ανάπτυξης νανοραβδίων

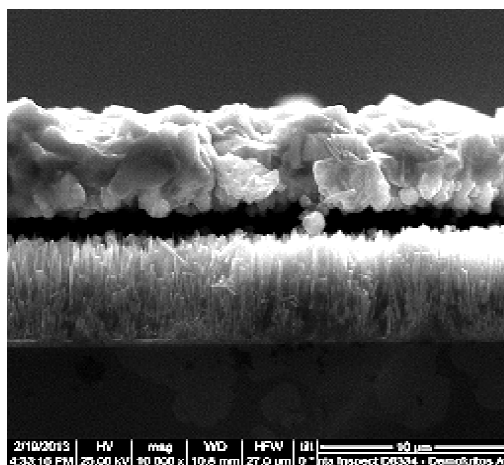
Βασικές παράμετροι στην ανάπτυξη νανοραβδίων είναι ο χρόνος ανάπτυξης και η συγκέντρωση του φορμαμίδιου. Άλλες παράμετροι είναι η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, καθώς και η θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, η ταχύτητα ανάδευσης καθορίστηκε στις 500 στροφές το λεπτό και η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους  $(67 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Με τον χρόνο ανάπτυξης και με τη συγκέντρωση του φορμαμίδιου θα ασχοληθούμε αναλυτικά παρακάτω.

##### 4.1.1.1 Χρόνος ανάπτυξης

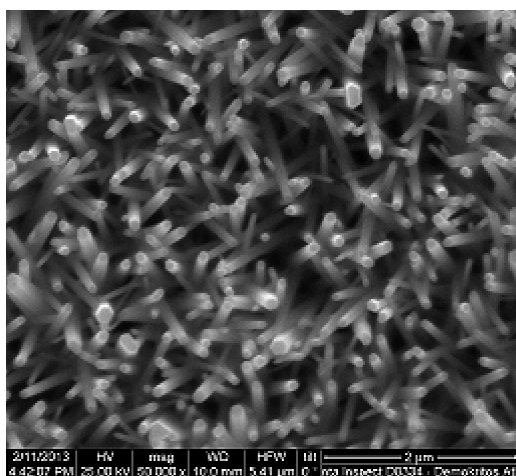
Ο χρόνος ανάπτυξης κυμάνθηκε μεταξύ 16h και 22h. Αυξανόμενου του χρόνου ανάπτυξης αυξάνεται κυρίως το ύψος των νανοραβδίων με εύρος από 3,5μm έως 6,5μm. Ακόμα αυξάνεται η διάμετρος των νανοραβδίων και ως εκ τούτου και η πυκνότητα κάλυψης. Στις εικόνες 4.1 και 4.2 φαίνονται μικρογραφίες SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων ZnO/σωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{O}$  όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση του ύψους των νανοραβδίων από τον χρόνο ανάπτυξής τους, ενώ στις εικόνες 4.3 και 4.4 φαίνονται οι αντίστοιχες μικρογραφίες SEM επίπεδης τομής των ίδιων νανοραβδίων ZnO πριν την περαιτέρω ανάπτυξη των σωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{O}$  όπου είναι εμφανής η εξάρτηση του πάχους αυτών από τον χρόνο ανάπτυξης (για 16,5h και 22h αντίστοιχα). Οι υπόλοιπες παράμετροι των δειγμάτων είναι οι ίδιες.



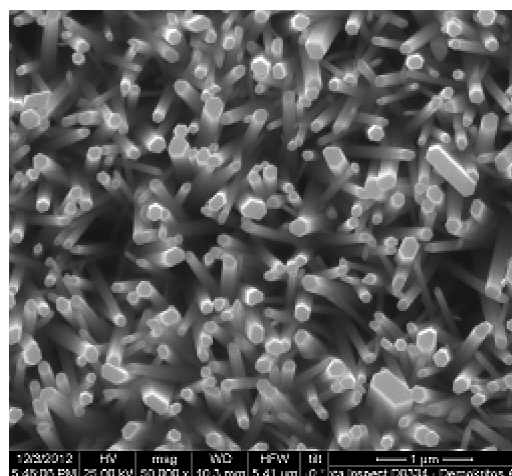
**Εικόνα 4.1.** Μικρογραφία SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων ZnO/ σωματιδίων Cu<sub>2</sub>O με χρόνο ανάπτυξης 16,5h, και ύψος 5,8 μm, x10000



**Εικόνα 4.2.** Μικρογραφία SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων ZnO/ σωματιδίων Cu<sub>2</sub>O με χρόνο ανάπτυξης 22h, και ύψος 6.4 μm, x10000

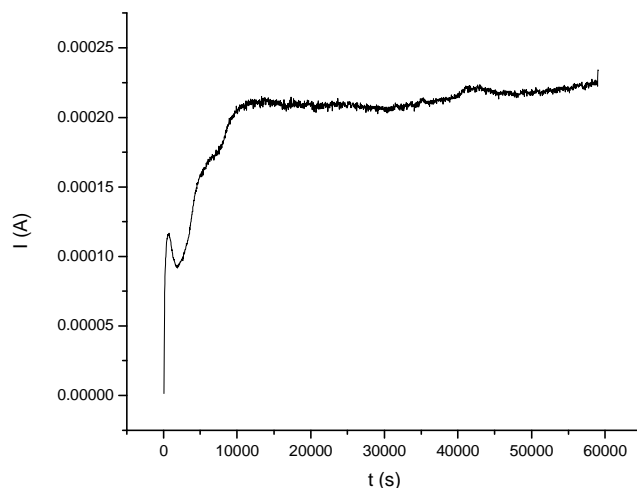


**Εικόνα 4.3.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO με χρόνο ανάπτυξης 16,5h, και διάμετρο κορυφής 90nm, x50000

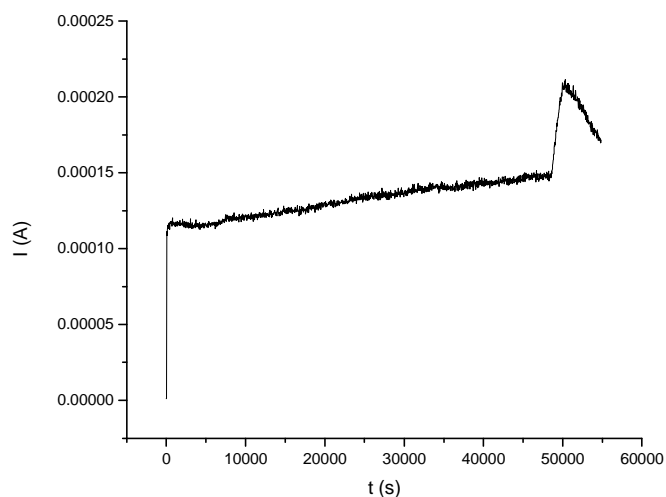


**Εικόνα 4.4.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO με χρόνο ανάπτυξης 22h, και διάμετρο κορυφής 165nm, x50000

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα 4.1 και 4.2 έντασης ρεύματος συναρτήσει του χρόνου I-t και από αυτά μετρήθηκε η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου (έχοντας πρώτα μετρήσει την επιφάνεια του δείγματος). Για τις 16,5h η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου μετρήθηκε 4,68 C/cm<sup>2</sup> και για τις 22h 5,16 C/cm<sup>2</sup>.



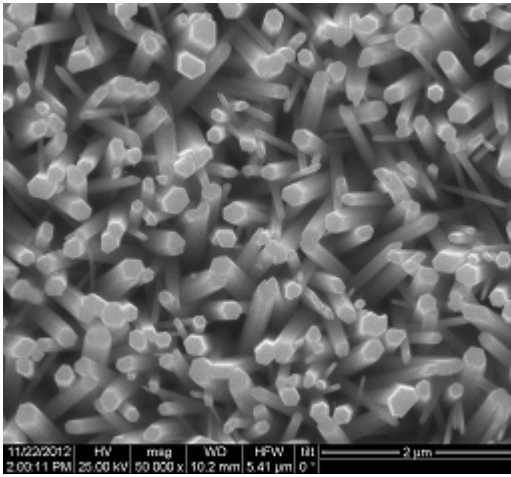
**Διάγραμμα 4.1.** Καμπύλη I-t νανοραβδίων ZnO με χρόνο ανάπτυξης 16,5h



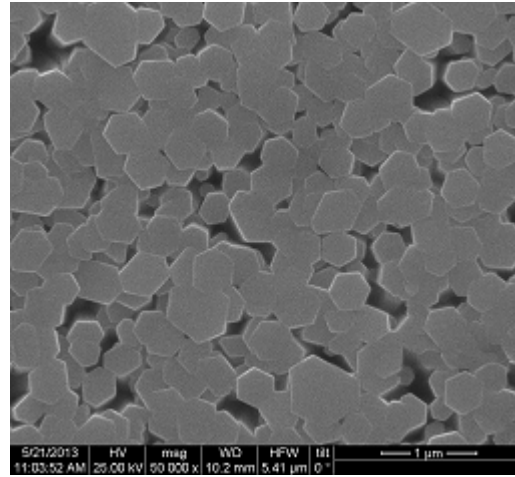
**Διάγραμμα 4.2.** Καμπύλη I-t νανοραβδίων ZnO με χρόνο ανάπτυξης 22h

#### 4.1.1.2 Συγκέντρωση φορμαμιδίου

Καθοριστικός παράγοντας για τη διάμετρο των νανοραβδίων αποτελεί η συγκέντρωση του φορμαμιδίου. Η αύξηση της συγκέντρωσης από 0,1% v/v μέχρι και 3% v/v έδειξε αύξηση της διαμέτρου των νανοραβδίων με εύρος από 50nm έως 700nm. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στις εικόνες 4.5 και 4.6 για συγκεντρώσεις φορμαμιδίου 0,1% v/v και 3% v/v. Οι υπόλοιπες παράμετροι των δειγμάτων είναι οι ίδιες (καθώς επίσης και ο ρυθμός εξαχνωσης του υμενίου ZnO 50nm στον εξαχνωτή των υποστρωμάτων από τα οποία προήλθαν).

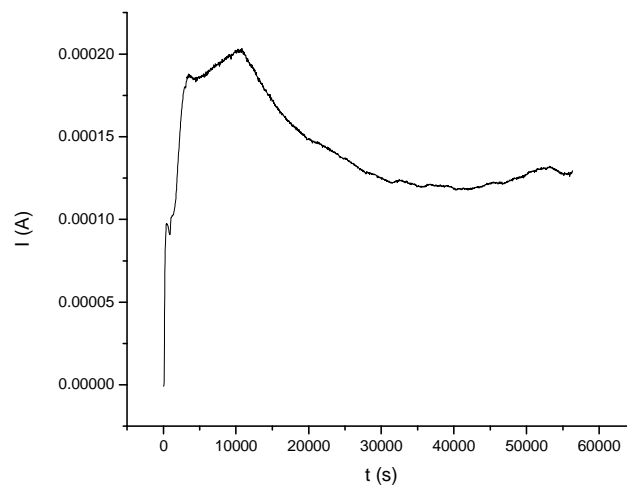


**Εικόνα 4.5.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO που αναπτύχθηκαν με φορμαμίδιο 0,1% v/v και διάμετρο κορυφής 160nm, x50000

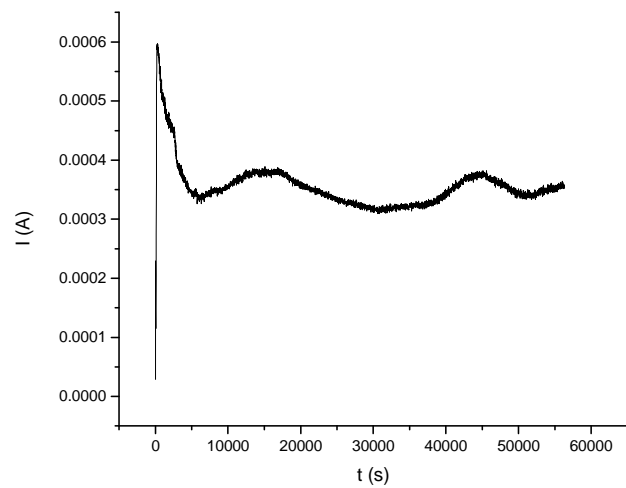


**Εικόνα 4.6.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO νανοραβδία που αναπτύχθηκαν με φορμαμίδιο 3% v/v και διάμετρο κορυφής 500nm, x50000

Πιο κάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα 4.3 και 4.4 έντασης ρεύματος συναρτήσει του χρόνου I-t και από αυτά μετρήθηκε η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου (έχοντας πρώτα μετρήσει την επιφάνεια του δείγματος). Για τη συγκέντρωση φορμαμιδίου 0,1% v/v η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου μετρήθηκε  $2.59 \text{ C/cm}^2$  και για την συγκέντρωση 3%v/v  $6,67 \text{ C/cm}^2$ , γεγονός που δικαιολογεί ότι στα νανοραβδία μεγαλύτερης διαμέτρου έχει μεταφερθεί περισσότερο φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας (για τον ίδιο χρόνο ανάπτυξης).



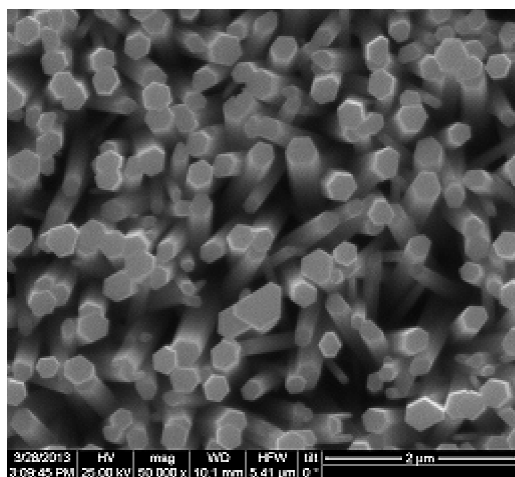
**Διάγραμμα 4.3 .** Καμπύλη I-t νανοραβδίων ZnO με συγκέντρωση φορμαμιδίου 0,1%v/v



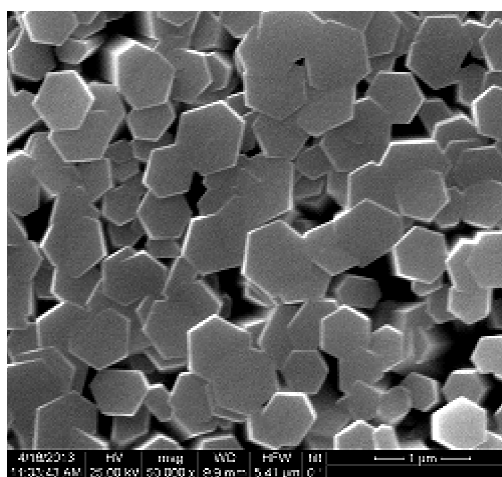
**Διάγραμμα 4.4.** Καμπύλη I-t νανοραβδίων ZnO με συγκέντρωση φορμαμιδίου 3%v/v

## **ΣΧΟΛΙΟ 1**

Παρατηρήθηκε από τα πειράματα ότι ο ρυθμός εξάχνωσης του υμενίου ZnO είναι καθοριστικός, για τον τρόπο με τον οποίο θα αναπτυχθούν στη συνέχεια τα νανοραβδία ZnO. Λόγω του διαφορετικού μεγέθους νανοκρυσταλλιτών του υμενίου ZnO, οι οποίοι δρουν σαν πυρήνες κρυστάλλωσης κατά την χημική ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO, τα νανοραβδία ZnO επηρεάζονται ως προς την πυκνότητά τους και τη διάμετρό τους. Μία διαφορά στον ρυθμό εξάχνωσης της τάξεως των  $5 \text{ \AA}/s$  είναι πολύ σημαντική για την περαιτέρω ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO με τις ίδιες συνθήκες. Χαρακτηριστικές είναι οι εικόνες 4.7 και 4.8 από το SEM που ακολουθούν, όπου μια διαφορά στο ρυθμό εξάχνωσης του υποστρώματος ZnO κατά  $5 \text{ \AA}/s$  επηρεάζει την χημική ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO, έστω και αν έχουν διατηρηθεί οι ίδιες συνθήκες κατά τη χημική ανάπτυξη.



**Εικόνα 4.7.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO πάχους 160nm που αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα με χαμηλό ρυθμό εξάχνωσης  $5 \text{ \AA}/s$ , x50000



**Εικόνα 4.8.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων ZnO πάχους 370 nm που αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα με ψηλότερο ρυθμό εξάχνωσης  $10 \text{ \AA}/s$ , x50000

Ένας σταθερός ρυθμός εξάχνωσης κοντά στα  $10 \text{ \AA}/s$  φαίνεται ικανοποιητικός για την περαιτέρω ανάπτυξη και ομοιογένεια των νανοραβδίων ZnO.

## **4.2 Ηλεκτροεναπόθεση μικροκρυστάλλων $\text{Cu}_2\text{O}$**

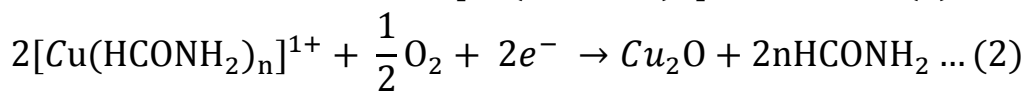
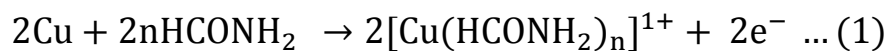
Για την ανάπτυξη μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του σχήματος 3.10. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε έχει ως βάση τη μέθοδο ανάπτυξης των νανοραβδίων. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι αρχικά, ότι χρησιμοποιείται έλασμα καθαρού μετάλλου Cu και όχι άλατά του ή άλλες ενώσεις. Αυτό σημαίνει ότι είναι μια πολύ καθαρή μέθοδος η οποία αποφεύγει το πρόβλημα των προσμίξεων από ανεπιθύμητους χημικούς παράγοντες. Επιπλέον, η μετάβαση από ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO, σε μικροκρυσταλλίτες  $\text{Cu}_2\text{O}$  μπορεί να παραγματοποιηθεί με μία απλή αντικατάσταση του ελάσματος ψευδαργύρου με άλλο έλασμα χαλκού και μικρές αλλαγές στην εξωτερική συνδεσμολογία. Ακόμα, έχει δείξει ότι εφαρμοζόμενη στο ZnO παράγει νανοραβδία εξαιρετικής κρυσταλλικότητας<sup>[4.1]</sup>. Έτσι αποφασίστηκε να εφαρμοστεί - με τις κατάλληλες προσαρμογές - και στην εναπόθεση του  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Οι χημικές μέθοδοι που περιγράφονται στην



βιβλιογραφία π.χ. [4.2] [4.3] [4.4] [4.5] χρησιμοποιούν κυρίως ενώσεις του χαλκού σαν πρόδρομες ενώσεις (precursors) για να δημιουργήσουν τα ιόντα χαλκού τα οποία κατόπιν ηλεκτροεναποτίθενται ή χημικά συνθέτουν το Cu<sub>2</sub>O.

Στην κυψελίδα που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.5 έγινε η ηλεκτροεναπόθεση Cu<sub>2</sub>O. Στη μια θέση τοποθετήθηκε έλασμα Cu και σαν υπόστρωμα για την ηλεκτροεναπόθεση χρησιμοποιήθηκαν ήδη αναπτυγμένα υποστρώματα με νανοραβδία ZnO. Οι ακροδέκτες του ελάσματος και του υποστρώματος ωστόσο δεν είναι βρακυκυκλωμένοι αλλά υπάρχει διαφορά τάσης ώστε να έχουμε ηλεκτροεναπόθεση.

Οι αντίδρασεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής



Προσθέτοντας τις δύο παραπάνω χημικές ημιαντιδράσεις κατά μέλη έχουμε τον σχηματισμό οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού Cu<sub>2</sub>O.

#### 4.2.1 Παράμετροι ανάπτυξης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O

Οι κυριότερες παράμετροι στην ανάπτυξη των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O και με τις οποίες θα ασχοληθούμε αναλυτικά, είναι η τάση της πηγής, η θερμοκρασία του διαλύματος, η παροχή του οξυγόνου, ο χρόνος ανάπτυξης, η ανάδευση του διαλύματος, η συγκέντρωση του φορμαμίδιου, και το μέγεθος της διατομής των νανοραβδίων. (Η συζήτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων γίνεται παρουσιάζοντας επιλεκτικά κάποια από το σύνολο των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο)

##### 4.2.1.1 Τάση πηγής

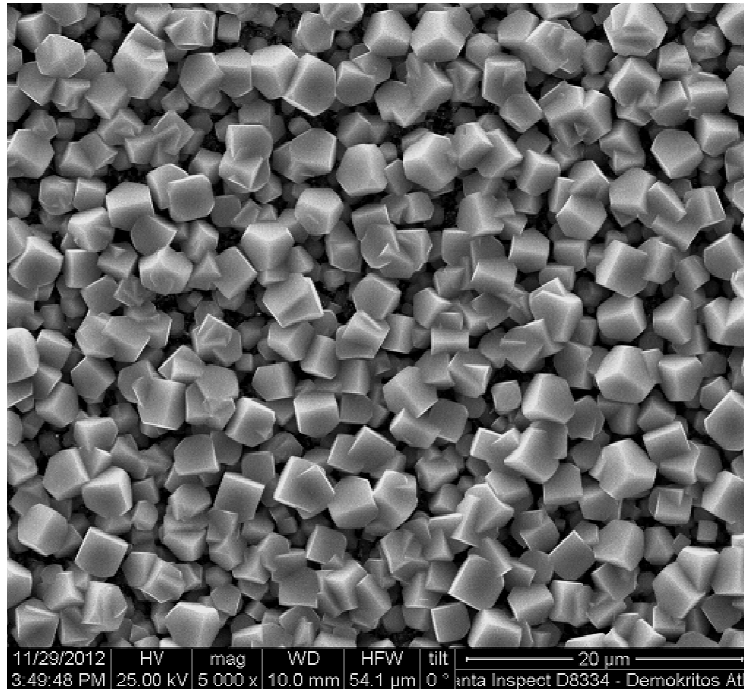
Καθώς η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι ηλεκτροχημική, καθοριστικός παράγοντας αποτελεί η τάση της πηγής. Η τάση είχε καθοριστεί από προηγούμενα πειράματα στα 0,6V.<sup>[4.10]</sup>

##### 4.2.1.2 Θερμοκρασία διαλύματος

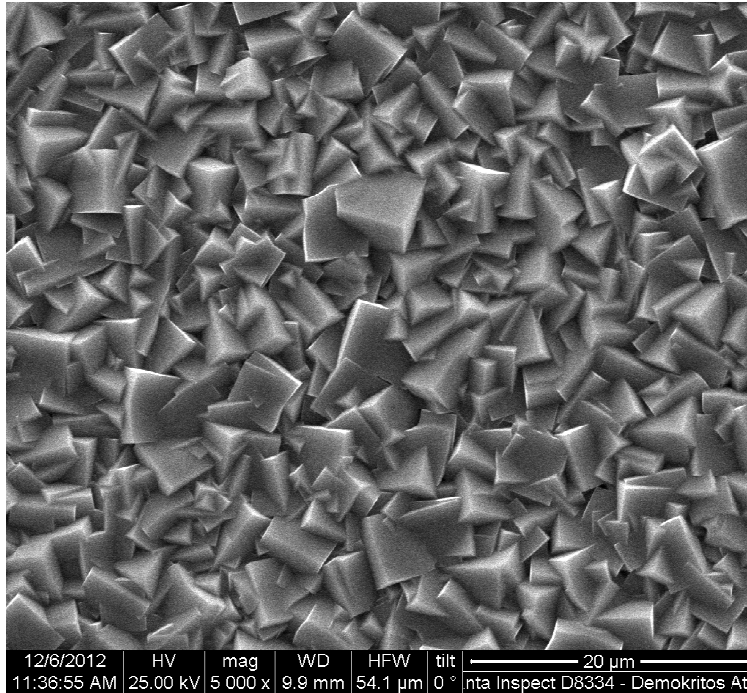
Πολύ σημαντικός παράγοντας αποτελεί η θερμοκρασία του διαλύματος καθώς αυτή καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης και κατά συνέπεια τον ρυθμό εναπόθεσης των ιόντων. Μείωση της θερμοκρασίας κάτω από ένα όριο έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζονται περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες, όπως εξαρμόσεις, ενώ αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από ένα όριο συντελεί στην ανάπτυξη νανοκρυσταλλιτών Cu<sub>2</sub>O, λόγω πολύ υψηλής ταχύτητας εναπόθεσης. Η θερμοκρασία είχε και αυτή καθοριστεί από προηγούμενα πειράματα στους 66±3 °C.<sup>[4.10]</sup>

#### 4.2.1.3 Παροχή οξυγόνου

Διατηρώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους διαπιστώθηκε ότι αυξάνοντας την παροχή του οξυγόνου στο διάλυμα, αυξάνεται το μέγεθος των μικροκρυστάλλων και η πυκνότητα κάλυψης του υποστρώματος. Αυτό φαίνεται στις εικόνες SEM 4.9 και 4.10 των παραγόμενων μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  για παροχή οξυγόνου 600cc/min και 1300cc/min αντιστοίχως.



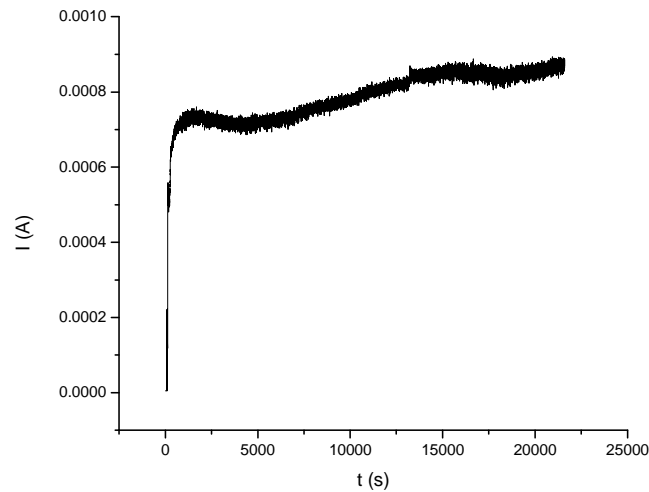
Εικόνα 4.9. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  με παροχή οξυγόνου 600cc/min, μεγέθυνση x5000



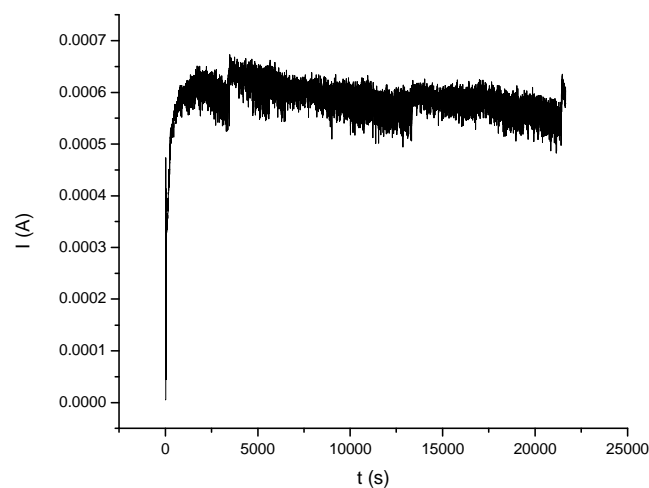
**Εικόνα 4.10. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  με παροχή οξυγόνου 1300cc/min, μεγέθυνση x5000**

Το μέγεθος των μικροκρυστάλλων μετρήθηκε στην πρώτη περίπτωση περίπου 4,5μm ενώ στη δεύτερη περίπου 6 μm.

Η αύξηση του παρεχόμενου οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα και την αύξηση του ρεύματος ανάπτυξης όπως φαίνεται απ' την καταγραφή του ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (διαγράμματα 4.5 και 4.6). Από τα διαγράμματα υπολογίστηκε η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου και στην πρώτη περίπτωση η πυκνότητα βρέθηκε 6,05 C/cm<sup>2</sup> ενώ στη δεύτερη 7,83 C/cm<sup>2</sup>. Δεδομένου ότι κάθε ηλεκτρόνιο αντιστοιχεί στην μεταφορά ενός ιόντος Cu είναι φανερό ότι στη δεύτερη περίπτωση έχουμε την ανάπτυξη μεγαλύτερης συνολικής μάζας  $\text{Cu}_2\text{O}$



**Διάγραμμα 4.5. Καμπύλη I-t ανάπτυξης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  για παροχή  $\text{O}_2$  600cc/min**

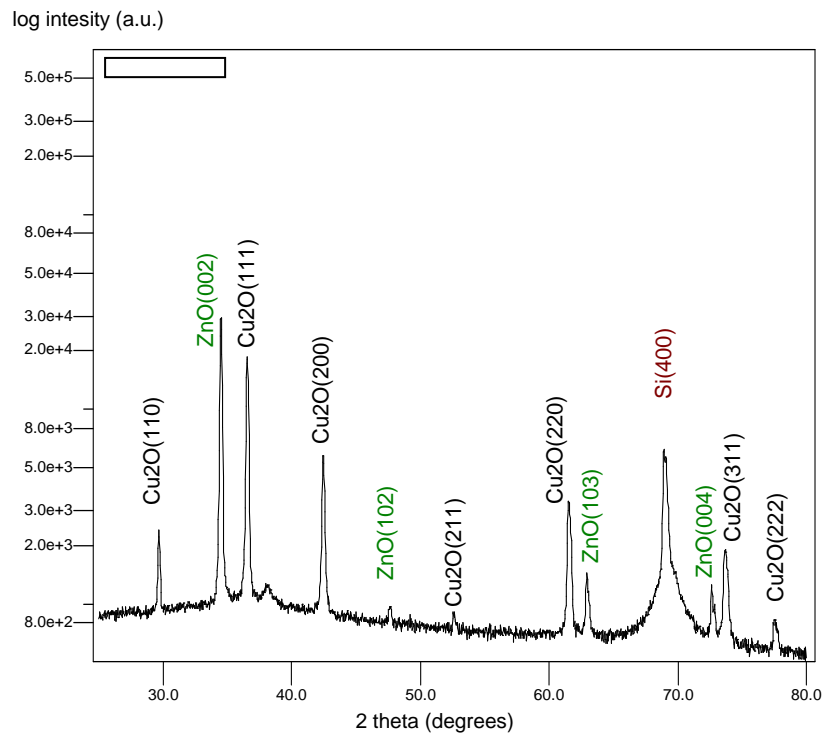


**Διάγραμμα 4.6. Καμπύλη I-t ανάπτυξης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  για παροχή  $\text{O}_2$  1300cc/min**

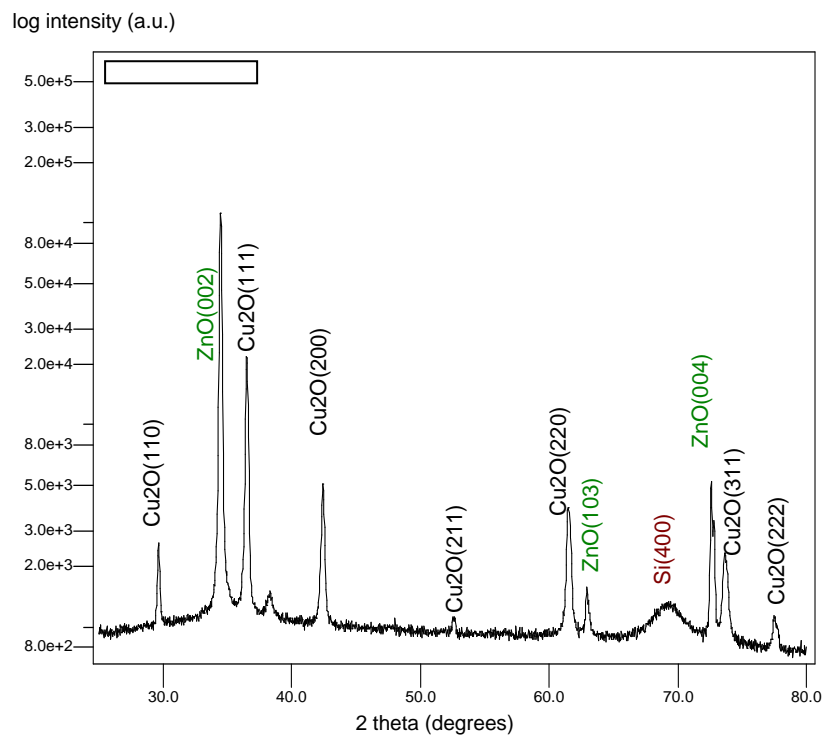
Συγκρίνοντας τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) 4.7 και 4.8 με πρότυπο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σύμφωνα με τη καρτέλα JCPDS 75-1531 Cuprite φαίνεται ότι έχει εναποτεθεί μόνο οξειδίο του μονοσθενούς χαλκού. Σημειώνεται ότι διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ επιλέχθηκε η λογαριθμική κλίμακα, έτσι ώστε να διακρίνονται καλύτερα οι μικρής έντασης κορυφές.

Ακόμα φαίνεται από τους σχετικούς λόγους των εντάσεων ότι το  $\text{ZnO}$  αναπτύσσεται κατά τη διεύθυνση του c άξονα, επιβεβαιώνοντας την ανισότροπη ανάπτυξη των μονοκρυσταλλικών νανοραβδίων  $\text{ZnO}$ . Τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων μας για το  $\text{ZnO}$

συγκρίθηκαν με πρότυπο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύμφωνα με τη καρτέλα JCPDS 75-576 Zinc-Oxide.



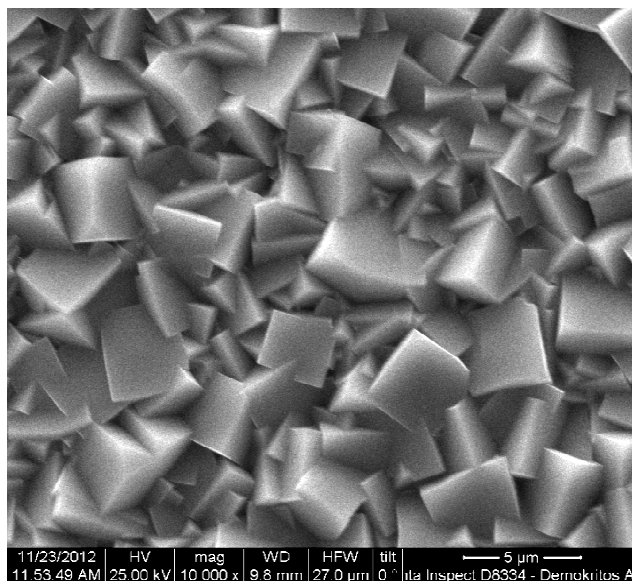
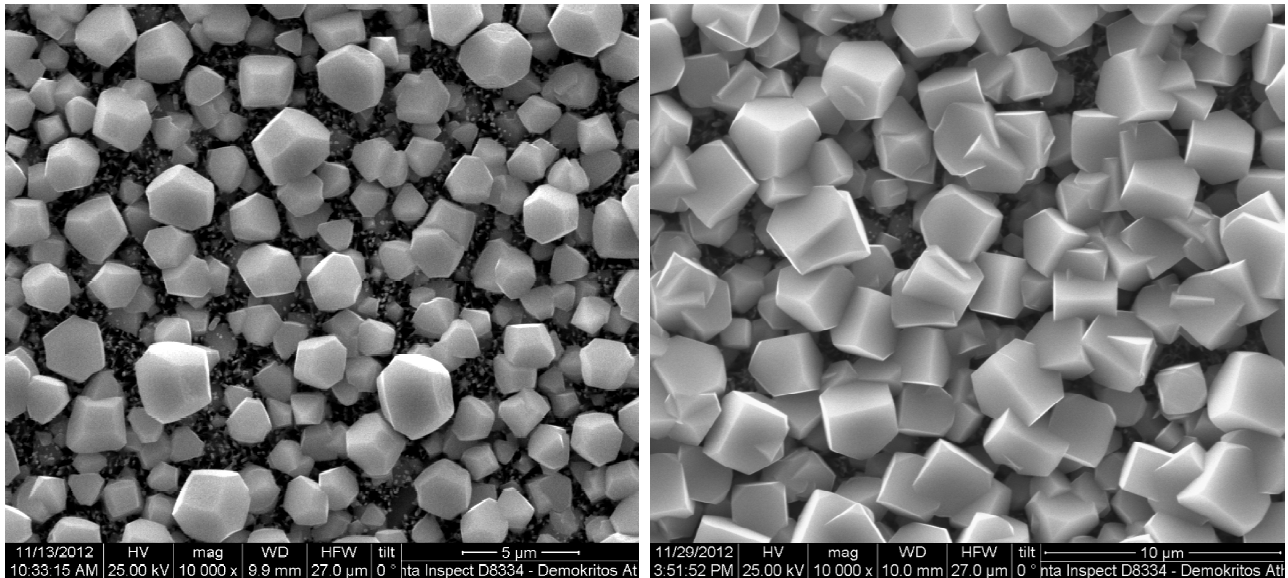
Διάγραμμα 4.7. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X δείγματος Cu<sub>2</sub>O/ZnO με παροχή οξυγόνου 600cc/min



Διάγραμμα 4.8. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X δείγματος Cu<sub>2</sub>O/ZnO με παροχή οξυγόνου 1300cc/min

#### 4.2.1.4 Χρόνος ανάπτυξης

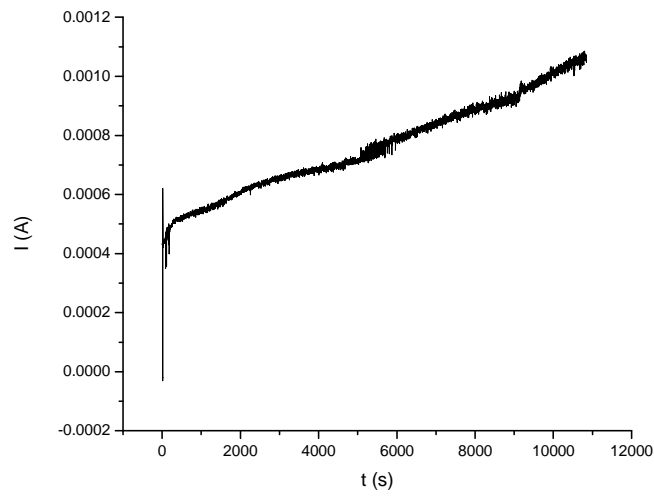
Κρίσιμος παράγοντας για το βαθμό κάλυψης του υποστρώματος είναι ο χρόνος ανάπτυξης. Ενδεικτικά στις εικόνες SEM 4.11, 4.12 και 4.13 φαίνονται τα αποτελέσματα των αναπτύξεων για χρόνους 3h, 6h και 9,5h αντιστοίχως. Συγκρίνοντας τις εικόνες γίνεται εμφανές ότι αυξανόμενου του χρόνου ανάπτυξης, αυξάνεται και η κάλυψη των νανοραβδίων ZnO με μικροκρυστάλλους  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



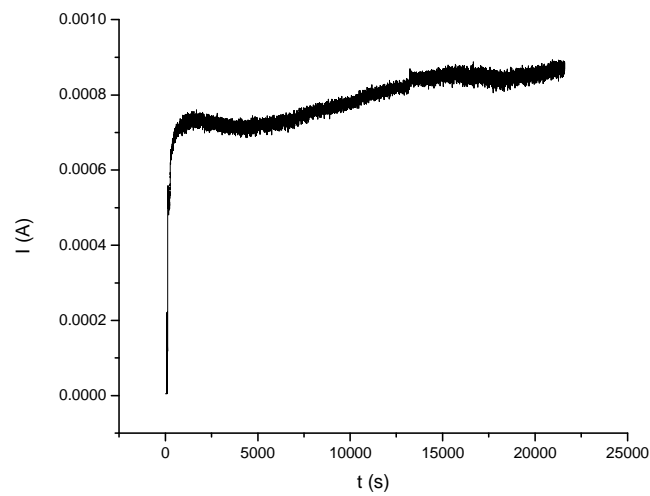
Εικόνες 4.11, 4.12, 4.13. Μικρογραφίες SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  για χρόνους ανάπτυξης 3h, 6h και 9,5h αντιστοίχως

Από τα διαγράμματα 4.9-4.11 των καμπύλων I-t που ακολουθούν (και έχοντας μετρήσει την επιφάνεια του κάθε δείγματος) υπολογίστηκε η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου. Στην πρώτη περίπτωση η πυκνότητα βρέθηκε  $2,65 \text{ C/cm}^2$ , στη δεύτερη  $6 \text{ C/cm}^2$  ενώ στην τρίτη

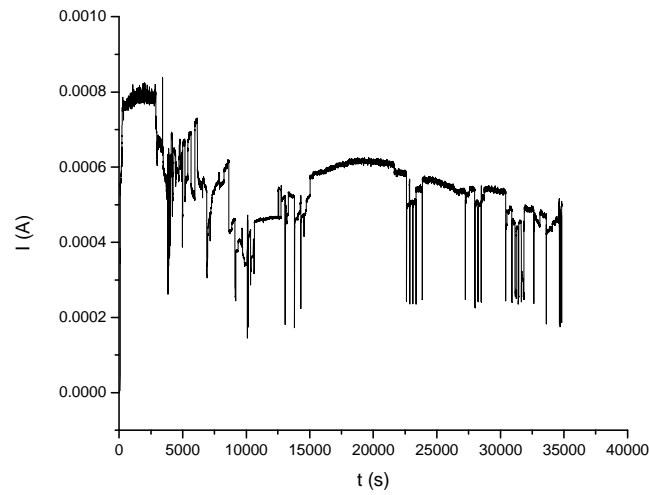
6,59 C/cm<sup>2</sup>, δηλαδή αυξανόμενου του χρόνου εναπόθεσης αυξάνεται η συνολική μεταφορά φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας.



**Διάγραμμα 4.9. Καμπύλη I-t ανάπτυξης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O για χρόνο εναπόθεσης 3h**

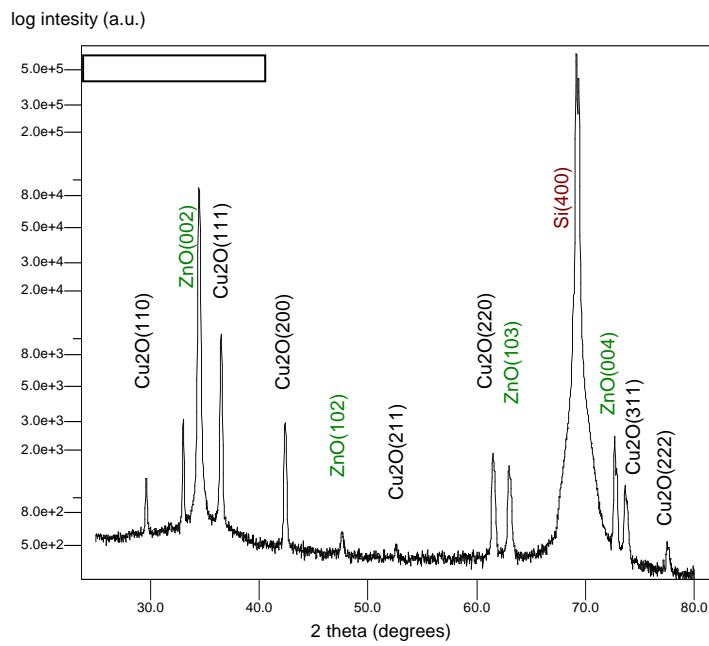


**Διάγραμμα 4.10 . Καμπύλη I-t ανάπτυξης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O για χρόνο εναπόθεσης 6h**



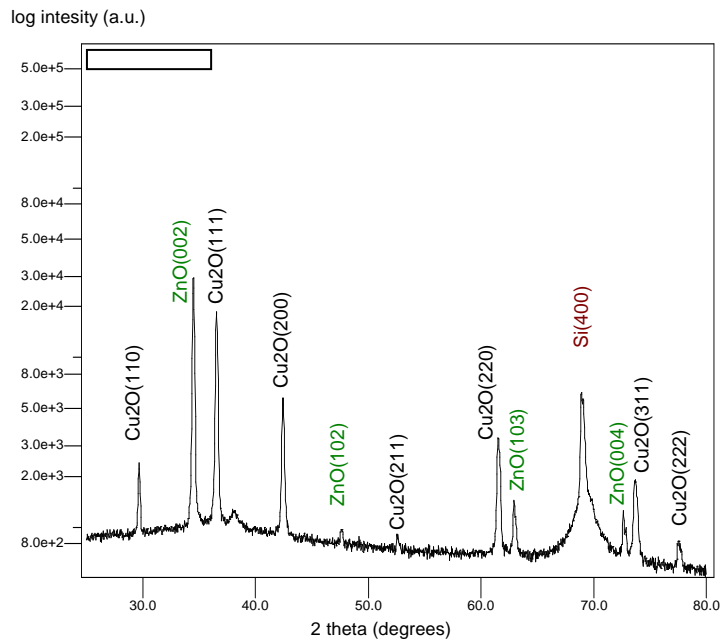
**Διάγραμμα 4.11 . Καμπύλη I-t ανάπτυξης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  για χρόνο εναπόθεσης 9.5h**

Από τα παρακάτω διαγράμματα XRD 4.12 , 4.13 και 4.14 φαίνεται ότι έχει εναποτεθεί μόνο οξειδίο του μονοσθενούς χαλκού για τους διάφορους χρόνους ανάπτυξης.

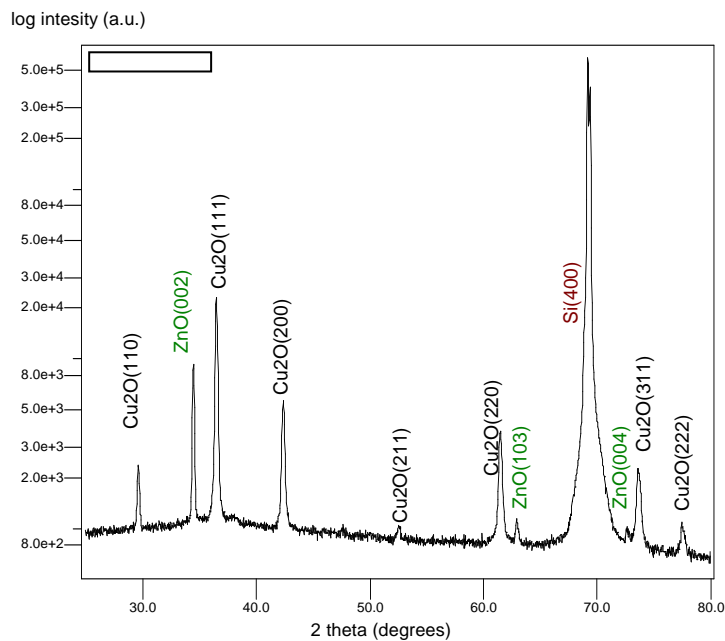


**Διάγραμμα 4.12. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X δείγματος  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  με χρόνο ανάπτυξης 3 ώρες**





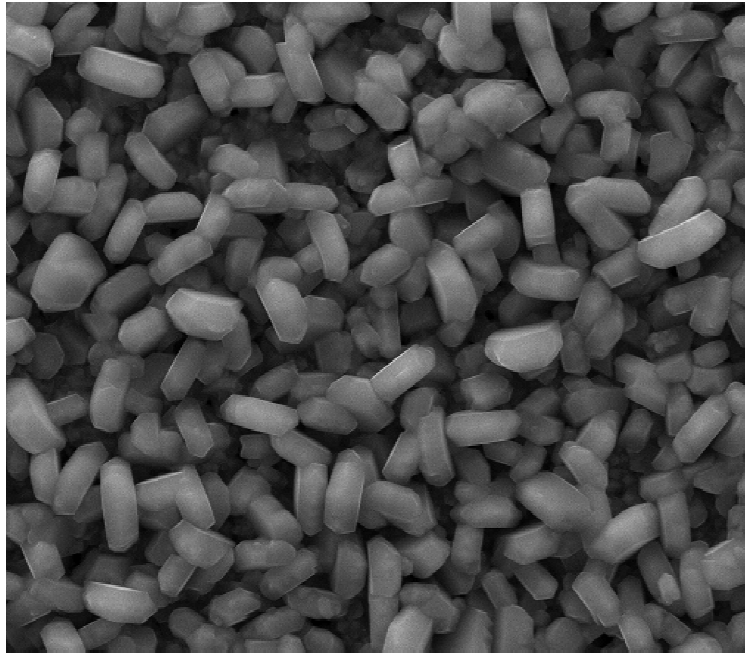
Διάγραμμα 4.13. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X δείγματος Cu<sub>2</sub>O/ZnO με χρόνο ανάπτυξης 6 ώρες



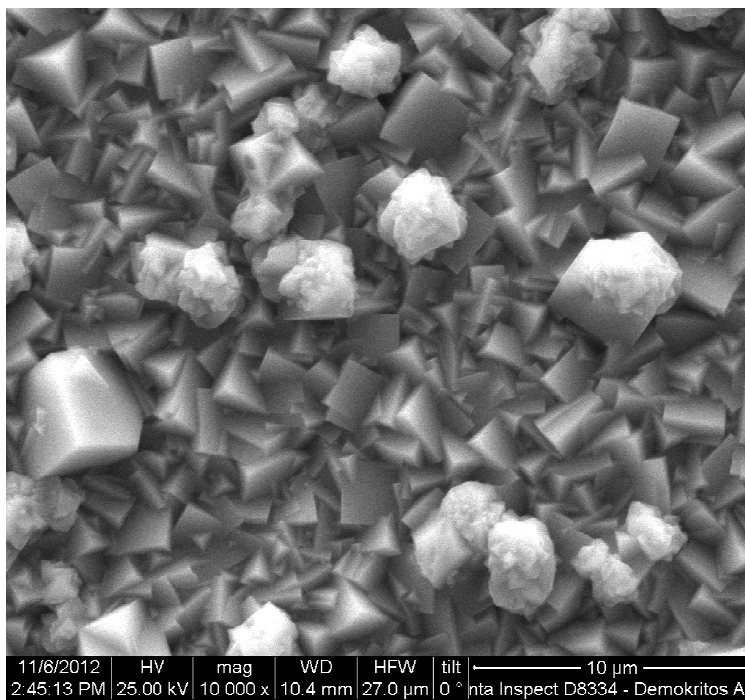
Διάγραμμα 4.14. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X δείγματος Cu<sub>2</sub>O/ZnO με χρόνο ανάπτυξης 9,5 ώρες

#### 4.2.1.5 Ανάδευση διαλύματος

Η ανάδευση του διαλύματος αποσκοπεί στην ομοιογένεια του διαλύματος έτσι ώστε η κάλυψη στο υπόστρωμα να είναι ομοιόμορφη. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η ανάδευση παίζει καθοριστικό ρόλο και στη μορφολογία<sup>[4.6], [4.7], [4.8], [4.9]</sup> των κρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O καθ' ύψος του δείγματος. Στις εικόνες SEM 4.14 και 4.15 φαίνεται αυτή η ανομοιογένεια, όταν δεν υπάρχει ανάδευση στο διάλυμα.

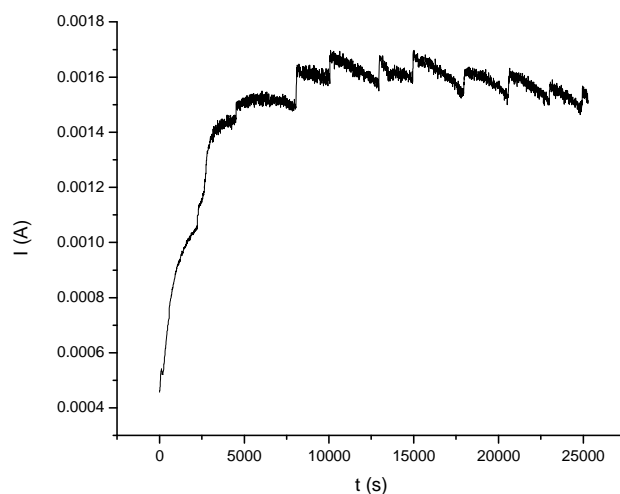


Εικόνα 4.14. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O στο κάτω μέρος του δείγματος, μεγέθυνση x10000



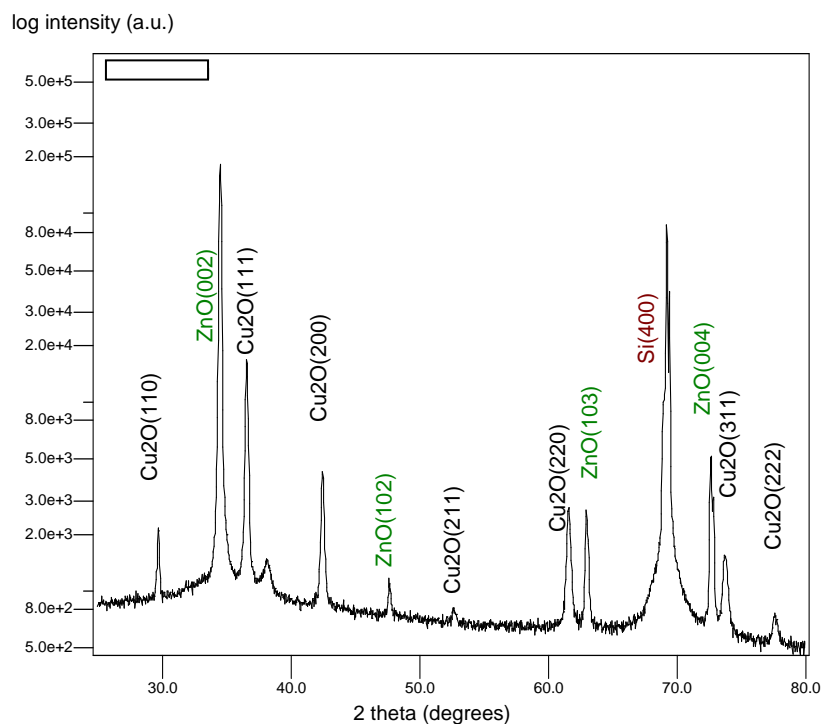
Εικόνα 4.15. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O στη μέση του δείγματος, μεγέθυνση x10000

Από το διάγραμμα 4.15 I-t που ακολουθεί (και έχοντας μετρήσει τη επιφάνεια του δείγματος) υπολογίστηκε η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου και βρέθηκε  $8,82 \text{ C/cm}^2$ .



**Διάγραμμα 4.15.** Καμπύλη I-t ανάπτυξης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  χωρίς ανάδευση

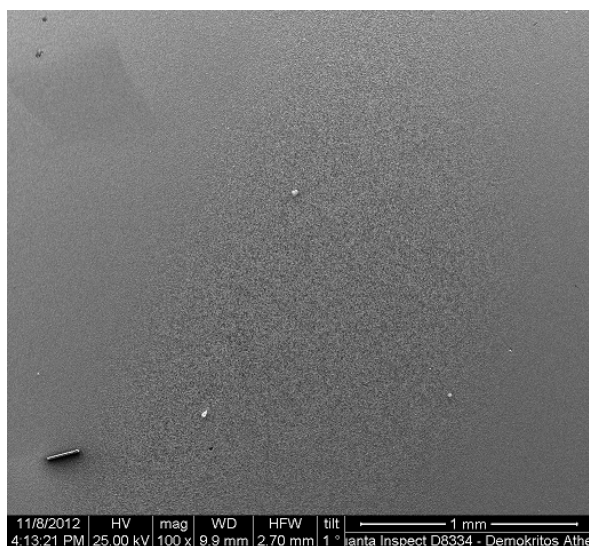
Από το διάγραμμα 4.16 XRD φαίνεται ότι έχει εναποτεθεί μόνο οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού.



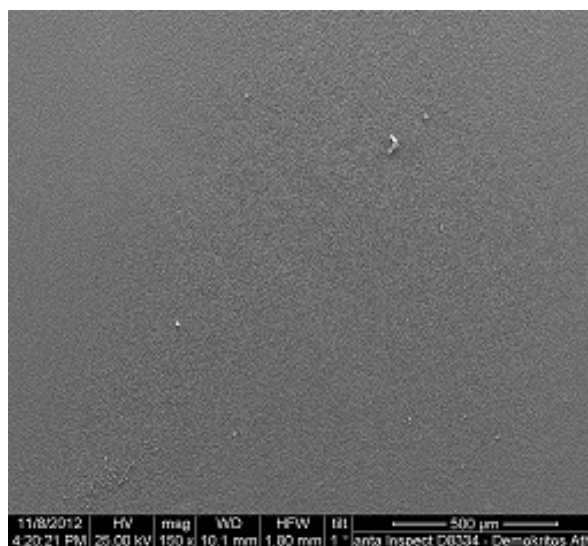
**Διάγραμμα 4.16.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X δείγματος  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  χωρίς ανάδευση

## ΣΧΟΛΙΟ 2

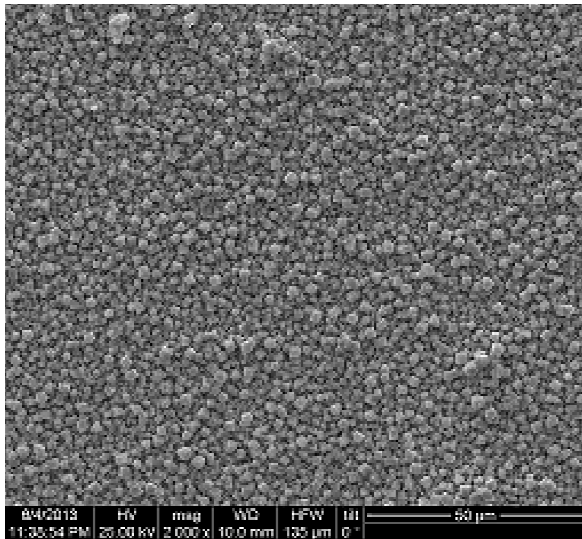
Οι τρεις προαναφερθέντες παράγοντες (παροχή οξυγόνου, ανάδευση, χρόνος ανάπτυξης) είναι πολύ σημαντικοί όσον αφορά την ομοιογένεια του δείγματος σε όλη την επιφάνεια, καθώς και στο ποσοστό κάλυψης του δείγματος με μικροκρυστάλλους  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Πιο συγκεκριμένα με την κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε, η οποία έχει πορώδη ηθμό, (σχήμα 4.2) και σε συνδυασμό με την ανάδευση επιτυγχάνεται καλύτερη διάλυση του οξυγόνου στο διάλυμα, με αποτέλεσμα την ομοιογενή ανάπτυξη μικροκρυσταλλινών  $\text{Cu}_2\text{O}$  σε όλη την έκταση του δείγματος. Αυτό φαίνεται στην σειρά τυπικών εικόνων SEM οριζόντιας τομής 4.16.-4.21 καθ' ύψος του υποστρώματος. Με αυτόν τον τρόπο λύθηκε το πρόβλημα ανομοιομορφίας προηγούμενων πειραμάτων.



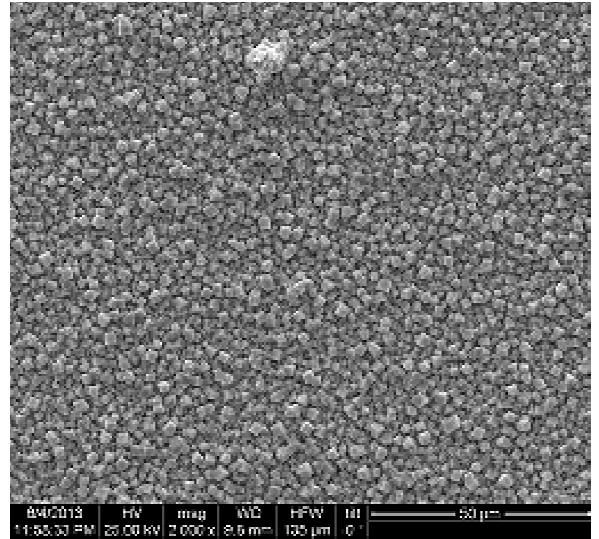
**Εικόνα 4.16. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  στο πάνω μέρος του δείγματος, μεγέθυνση x100**



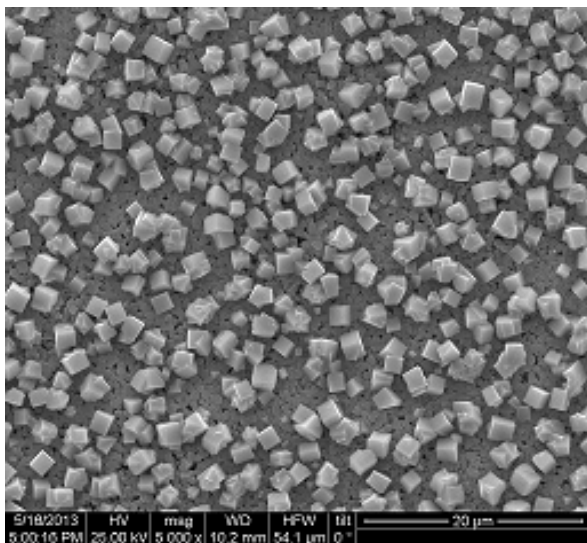
**Εικόνα 4.17. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  στη μέση του δείγματος, μεγέθυνση x150**



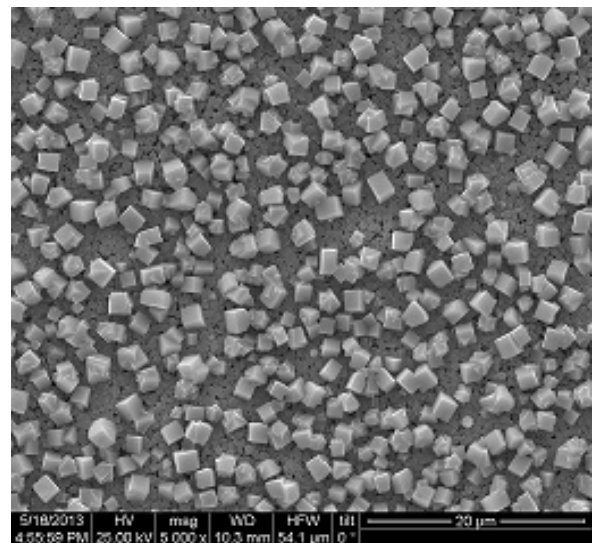
Εικόνα 4.18 . Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O στη μέση του δείγματος, μεγέθυνση x2000



Εικόνα 4.19. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O στο κάτω μέρος του δείγματος, μεγέθυνση x2000



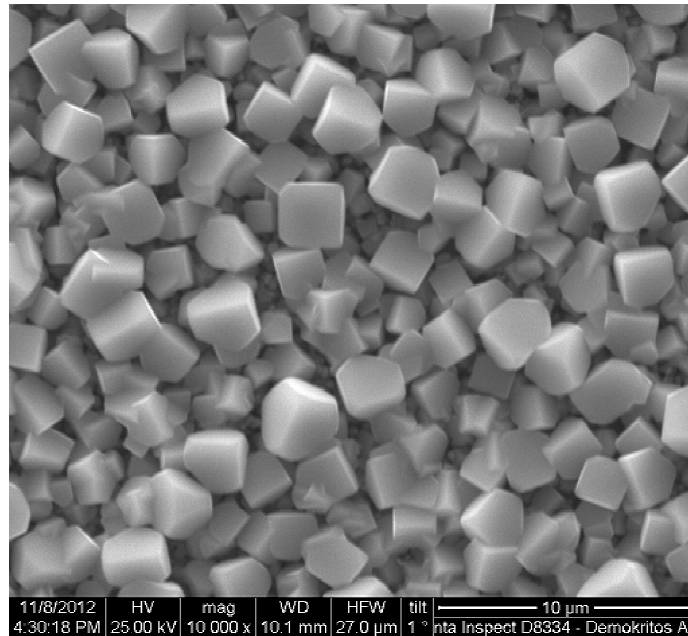
Εικόνα 4.20. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O στη μέση του δείγματος, μεγέθυνση x5000



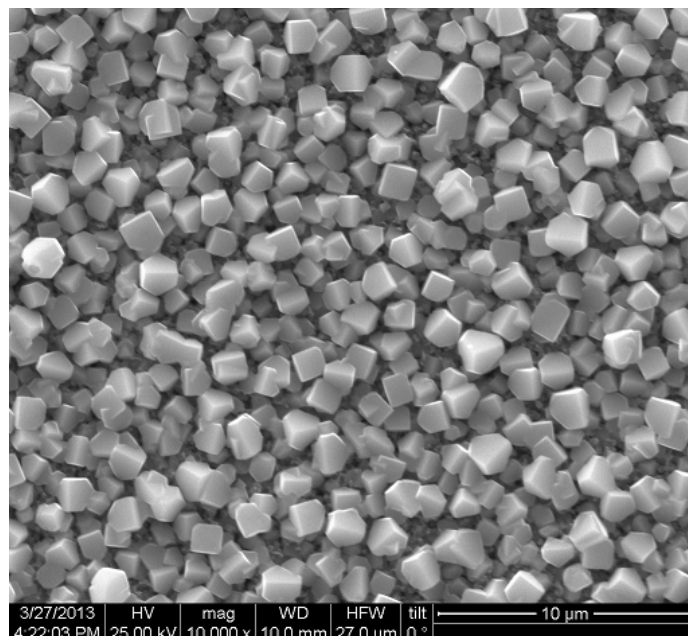
Εικόνα 4.21. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O στο πάνω μέρος του δείγματος, μεγέθυνση x5000.

#### 4.2.1.6 Συγκέντρωση φορμαμιδίου

Το φορμαμίδιο δημιουργεί σύμπλοκα με ιόντα  $Zn^{2+}$  και  $Cu^{1+}$  και ως εκ τούτου η συγκέντρωσή του καθορίζει το ρυθμό εναπόθεσης ιόντων στο υπόστρωμα. Μειώνοντας τη συγκέντρωσή του φορμαμιδίου από 1%v/v (εικόνα 4.22) σε 0,1%v/v (εικόνα 4.23) παρατηρήθηκε μείωση των διαστάσεων των μικροκρυστάλλων  $Cu_2O$  από 2,5 $\mu m$  σε 1,8 $\mu m$  ως αποτέλεσμα της μείωσης της πυκνότητας φορτίου από 2,66 C/cm<sup>2</sup> σε 1,61 C/cm<sup>2</sup> αντίστοιχα.

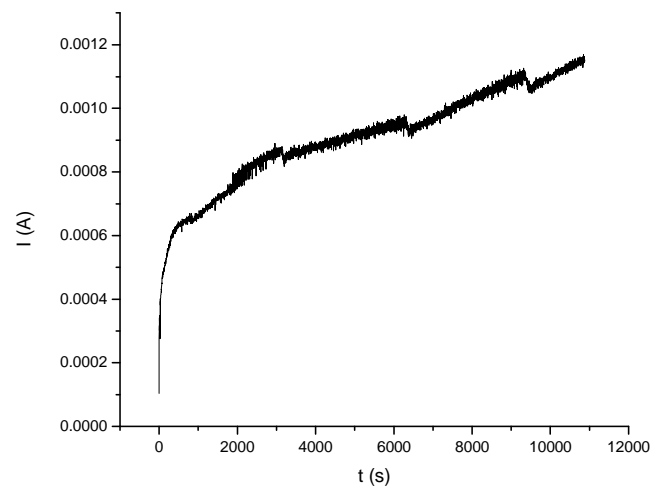


Εικόνα 4.22. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων  $Cu_2O$  με συγκέντρωση φορμαμιδίου 1%v/v , μεγέθυνση x10000

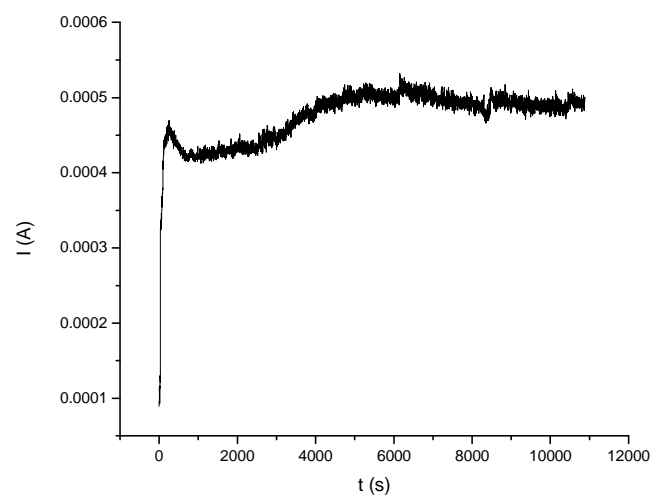


Εικόνα 4.23. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων  $Cu_2O$  με συγκέντρωση φορμαμιδίου 0,1%v/v , μεγέθυνση x10000

Ακολουθούν τα διαγράμματα 4.17 και 4.18 των καμπυλών I-t από τα οποία μετρήθηκαν οι πυκνότητες φορτίων.

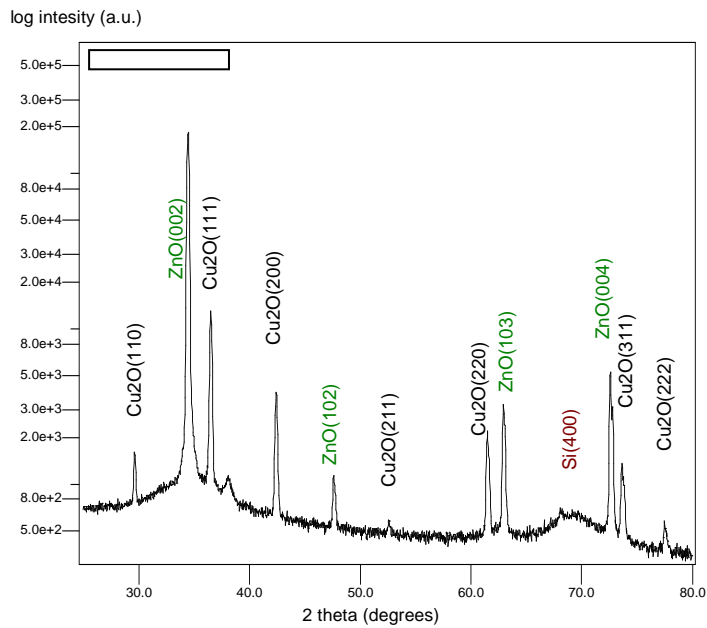


**Διάγραμμα 4.17.** Καμπύλη I-t ανάπτυξης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  με συγκέντρωση φορμαμιδίου 1%v/v

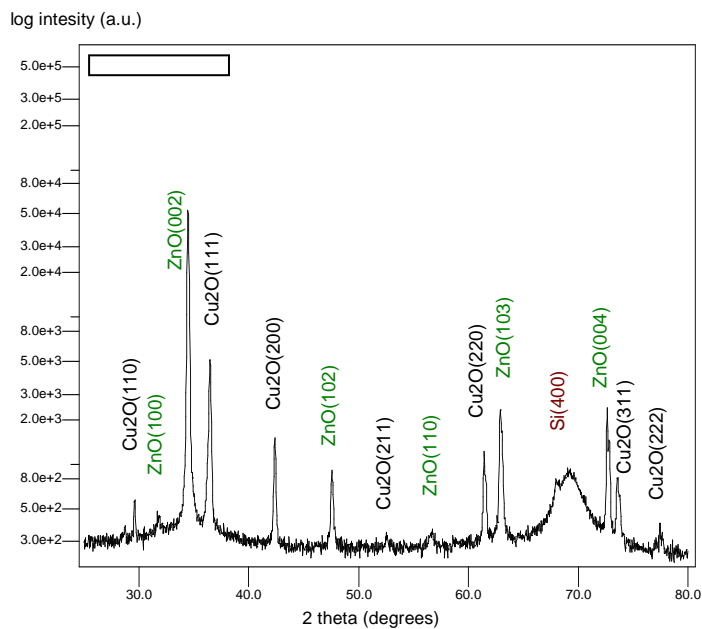


**Διάγραμμα 4.18.** Καμπύλη I-t ανάπτυξης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  με συγκέντρωση φορμαμιδίου 0,1%v/v

Από τα διαγράμματα 4.19 και 4.20 περίθλασης ακτίνων-Χ φαίνεται ότι έχει εναποτεθεί μόνο οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού.



Διάγραμμα 4.19. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ δείγματος Cu<sub>2</sub>O/ZnO με διάλυμα φορμαμίδιου 1%v/v

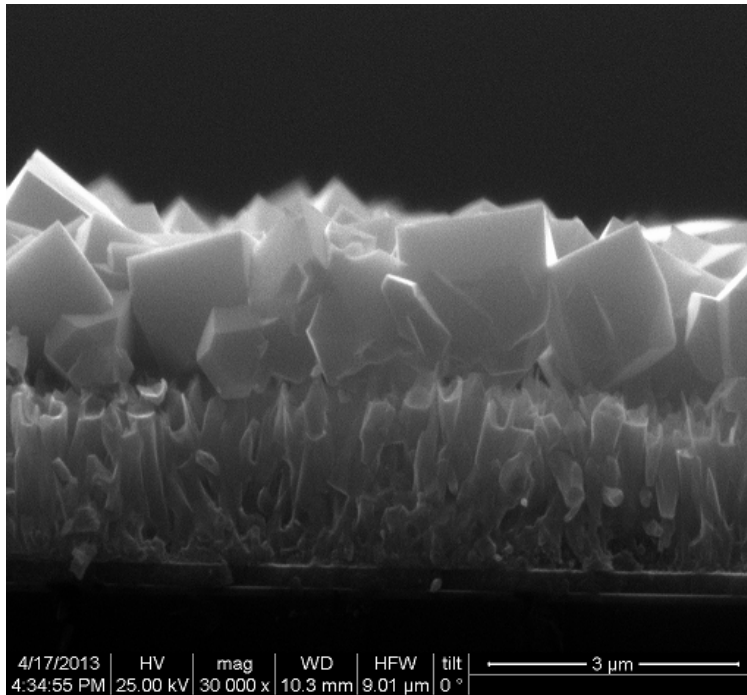


Διάγραμμα 4.20. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ δείγματος Cu<sub>2</sub>O/ZnO με διάλυμα φορμαμίδιου 0,1% v/v

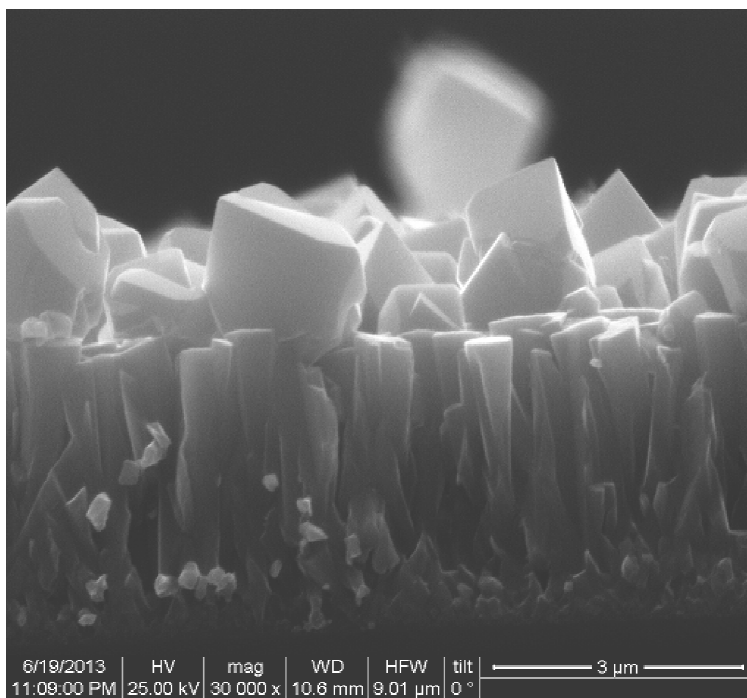


### **ΣΧΟΛΙΟ 3**

Κατά τη διάρκεια ανάπτυξης  $\text{Cu}_2\text{O}$  πάνω στα νανοραβδία  $\text{ZnO}$  παρατηρήθηκε "διάβρωση" των νανοραβδίων όταν χρησιμοποιούσαμε φορμαμίδιο χωρίς προϋπάρχοντα σύμπλοκα  $\text{Zn}^{2+}$ . Γι' αυτό το λόγο αποφασίστηκε να δοκιμάσουμε φορμαμίδιο με σύμπλοκα  $\text{Zn}^{2+}$ . Στις εικόνες SEM εγκάρσιας τομής 4.24 και 4.25 φαίνονται τα νανοραβδία  $\text{ZnO}$  μετά την ανάπτυξη του  $\text{Cu}_2\text{O}$  με απλό και κορεσμένο σε σύμπλοκα  $\text{Zn}^{2+}$  φορμαμίδιο αντίστοιχα. Είναι εμφανής η διάβρωση των νανοραβδίων προς νανοσωλήνες  $\text{ZnO}$  στο απλό φορμαμίδιο, η οποία δεν εμφανίζεται στο κορεσμένο σε σύμπλοκα  $\text{Zn}^{2+}$  φορμαμίδιο. Η χρήση φορμαμιδίου κορεσμένου σε σύμπλοκα  $\text{Zn}^{2+}$  είχε ως αποτέλεσμα να μην αποσπώνται ιόντα ψευδαργύρου από τα νανοραβδία κατά την διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης μικροκρυσταλλιτών  $\text{Cu}_2\text{O}$  και κατά συνέπεια να μην παρατηρείται διάβρωση των νανοραβδίων  $\text{ZnO}$ .



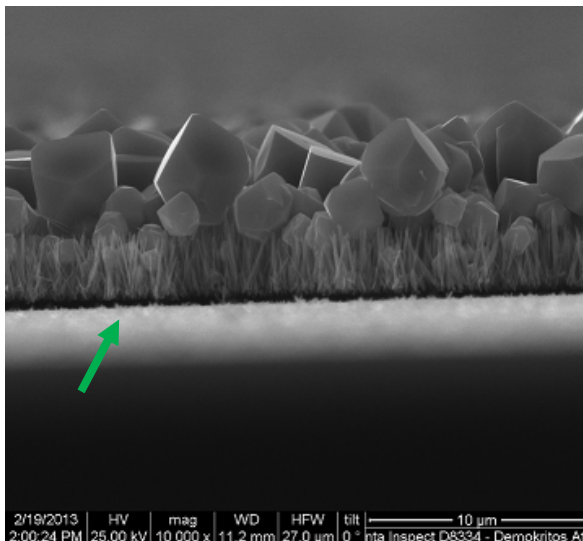
**Εικόνα 4.24.** Μικρογραφία SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων ZnO/ σωματιδίων Cu<sub>2</sub>O πάνω σε φαρδιά νανοραβδία όπου το διάλυμα φορμαμιδίου 0,1% v/v έχει "διαβρώσει" τα νανοραβδία, μεγέθυνση x30000



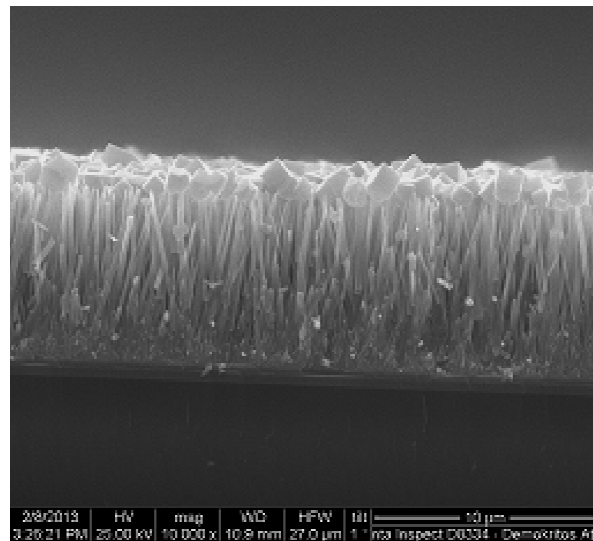
**Εικόνα 4.25.** Μικρογραφία SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων ZnO/ σωματιδίων Cu<sub>2</sub>O πάνω σε φαρδιά νανοραβδία όπου το διάλυμα φορμαμιδίου με σύμπλοκα ιόντων Zn<sup>2+</sup> 0,1% v/v δεν έχει επηρεάσει τα νανοραβδία, μεγέθυνση x30000

#### **ΣΧΟΛΙΟ 4**

Ακόμα ένα πρόβλημα που αντιμετωπίστηκε με επιτυχία ήταν η "αποκόλληση" υμενίου ZnO/Cu<sub>2</sub>O από το υπόστρωμα. Μία αιτία αυτού του προβλήματος ήταν το μεγάλο μέγεθος των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O που είχε ως συνέπεια την ανάπτυξη μεγάλων μηχανικών τάσεων στα νανοραβδία ZnO(ειδικά όταν αυτά ήταν λεπτά) με αποτέλεσμα την "αποκόλληση". Με τη μείωση του μεγέθους των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O και την αύξηση του πάχους των νανοραβδίων ZnO το πρόβλημα αυτό επιλύθηκε. Ενδεικτικές, είναι οι εικόνες SEM εγκάρσιας τομής 4.26 και 4.27 για δείγματα με παραπλήσιες ώρες ανάπτυξης αλλά με διαφορά στη συγκέντρωση του φορμαμιδίου κατά την ανάπτυξη Cu<sub>2</sub>O και το πάχος των νανοραβδίων ( όλες οι άλλες παράμετροι ανάπτυξης είναι ίδιες).Είναι εμφανής η αποκόλληση του υμενίου ZnO/Cu<sub>2</sub>O από το υπόστρωμα στην εικόνα 4.26 που αντιστοιχεί σε μικροκρυσταλλίτες Cu<sub>2</sub>O μεγέθους ~4.5 μm, η οποία δεν παρατηρείται στην εικόνα 4.27 με μικροκρυσταλλίτες Cu<sub>2</sub>O μεγέθους ~2 μm



**Εικόνα 4.26. Μικρογραφία SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων ZnO/ σωματιδίων Cu<sub>2</sub>O. Ανεπτυγμένοι μικροκρύσταλλοι Cu<sub>2</sub>O διαστάσεων 4,5 μm πάνω σε λεπτά νανοραβδία πάχους 120nm όπου το δείγμα έχει αποκολληθεί, x10000**

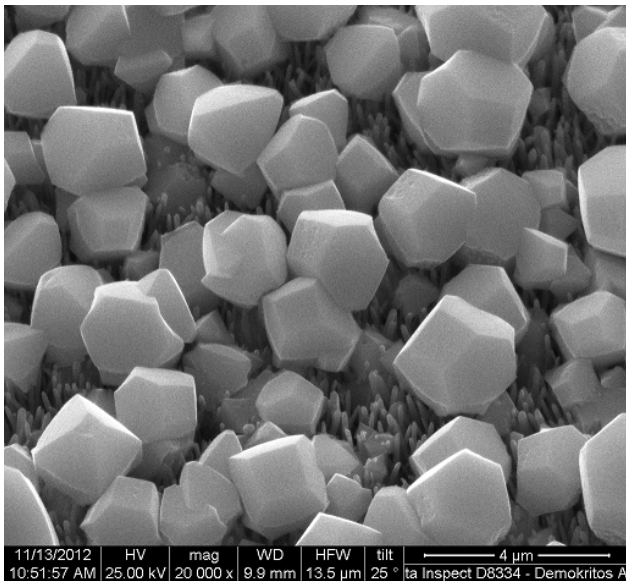


**Εικόνα 4.27. Μικρογραφία SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων ZnO/ σωματιδίων Cu<sub>2</sub>O. Ανεπτυγμένοι μικροκρύσταλλοι Cu<sub>2</sub>O διαστάσεων 2 μm πάνω σε φαρδύτερα νανοραβδία πάχους 200nm όπου το δείγμα δεν αποκολλάται, x10000**

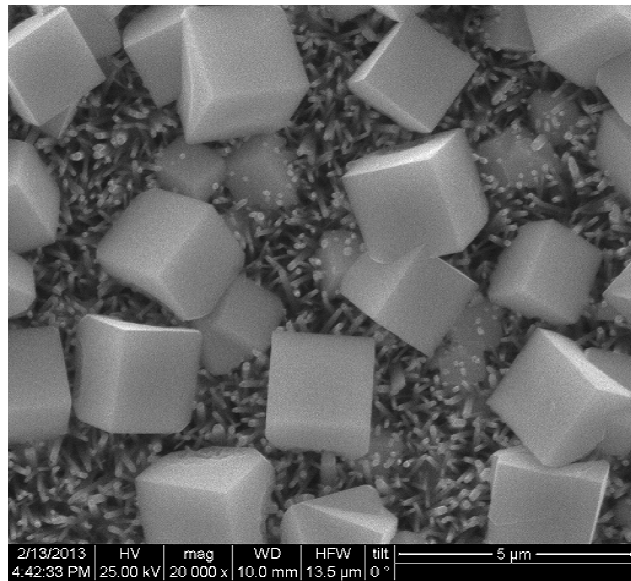
#### **4.2.1.7 Μέγεθος διατομής νανοραβδίων**

Το μέγεθος της διατομής των νανοραβδίων φάνηκε από τα πειράματα ότι παίζει ρόλο στη μορφολογία των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O που θα εναποτεθούν κατά την ηλεκτροεναπόθεση. Πιο συγκεκριμένα σε πολύ λεπτές κορυφές νανοραβδίων ZnO της τάξεως των 50 nm αναπτύσσονται κρύσταλλοι Cu<sub>2</sub>O που στην βιβλιογραφία ονομάζονται ως "truncated" οκτάεδρα και κυβοκτάεδρα<sup>[4.11]</sup>. Ενώ σε πιο πλατιές κορυφές νανοραβδίων 150nm-500nm, φαίνεται να αναπτύσσονται κρύσταλλοι Cu<sub>2</sub>O με τη μορφή κύβων ή

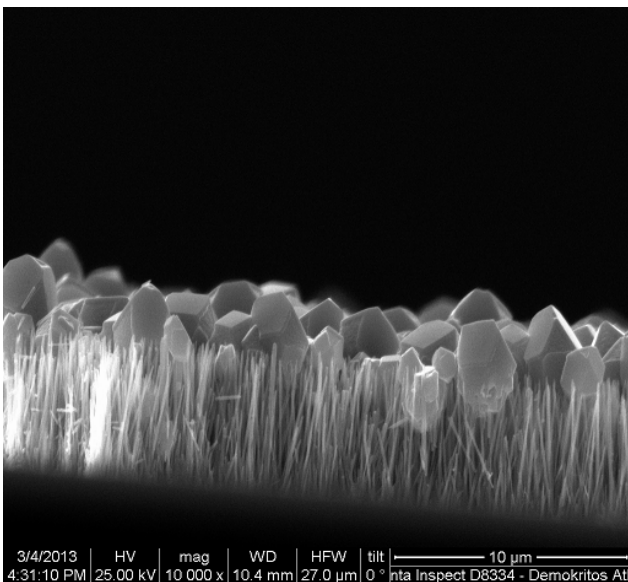
truncated κύβων. Τα παραπάνω φαίνονται στις επόμενες εικόνες SEM 4.28 , 4.29 , 4.30 και 4.31 .



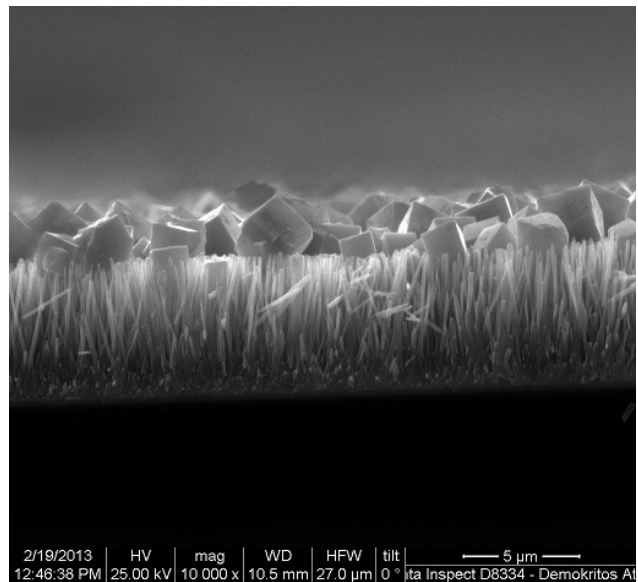
**Εικόνα 4.28.** Μικρογραφία SEM πλάγιας όψης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  γωνίας  $25^\circ$ . Ανεπτυγμένοι μικροκρύσταλλοι truncated πολύεδρα  $\text{Cu}_2\text{O}$  πάνω σε νανοραβδία με διάμετρο κορυφής  $50\text{nm}$ , μεγέθυνση  $\times 20000$



**Εικόνα 4.29.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ανεπτυγμένοι κύβοι  $\text{Cu}_2\text{O}$  πάνω σε νανοραβδία με διάμετρο κορυφής  $150\text{nm}$ , μεγέθυνση  $\times 20000$

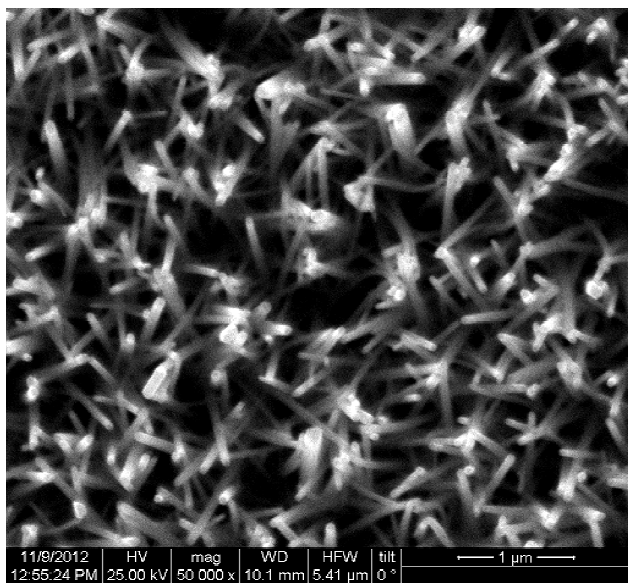


**Εικόνα 4.30 .** Μικρογραφία SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων  $\text{ZnO}$ / σωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι truncated πολύεδρα  $\text{Cu}_2\text{O}$  πάνω σε νανοραβδία με διάμετρο κορυφής  $50\text{nm}$ ,  $\times 10000$

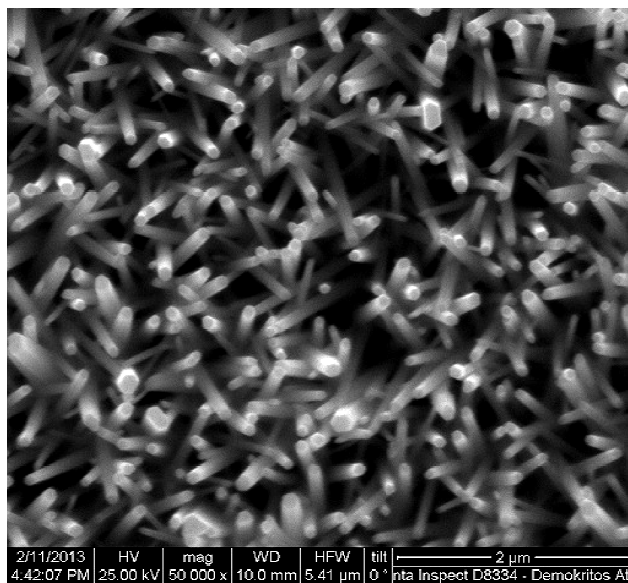


**Εικόνα 4.31.** Μικρογραφία SEM εγκάρσιας τομής νανοραβδίων  $\text{ZnO}$ / σωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ανεπτυγμένοι κύβοι  $\text{Cu}_2\text{O}$  πάνω σε νανοραβδία με διάμετρο κορυφής  $150\text{nm}$ ,  $\times 10000$

Στις εικόνες SEM 4.32 και 4.33 φαίνονται οι όψεις των νανοραβδίων όπου αναπτύχθηκαν οι παραπάνω μικροκρύσταλλοι  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

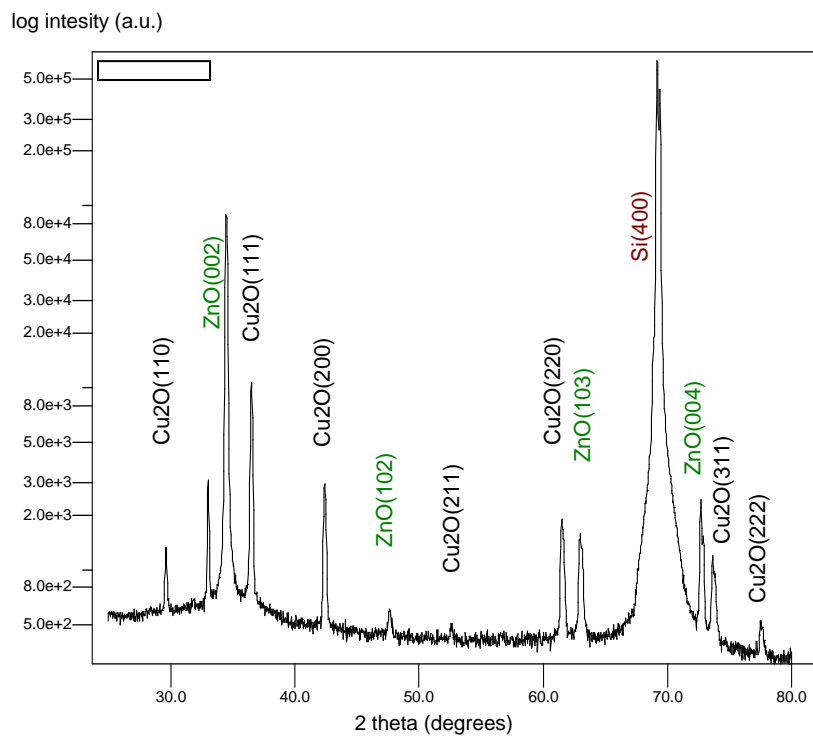


**Εικόνα 4.32. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων  $\text{ZnO}$  πάχους περίπου 50nm όπου αναπτύχθηκαν truncated πολύεδρα  $\text{Cu}_2\text{O}$ , μεγέθυνση x50000**

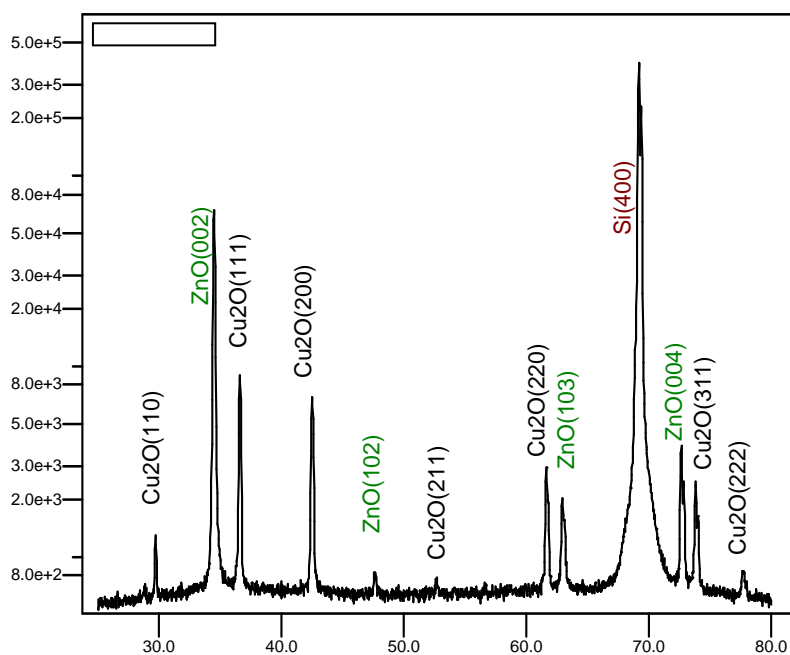


**Εικόνα 4.33. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης νανοραβδίων  $\text{ZnO}$  πάχους περίπου 150nm όπου αναπτύχθηκαν κύβοι  $\text{Cu}_2\text{O}$ , μεγέθυνση x50000**

Αυτή η προτίμηση των κρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  επιβεβαιώνεται και από τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD 4.21 και 4.22. Στο ένα δείγμα ο λόγος των κορυφών των εντάσεων στις κορυφές (111) προς (200) είναι μεγαλύτερος σε σχέση με την αντίστοιχη αναλογία ενός πολυκρυσταλλικού  $\text{Cu}_2\text{O}$  και γι' αυτό εμφανίζονται truncated πολύεδρα, ενώ στο δεύτερο δείγμα ο λόγος των κορυφών των εντάσεων στις κορυφές (111) προς (200) είναι μικρότερος σε σχέση με την αντίστοιχη αναλογία ενός πολυκρυσταλλικού  $\text{Cu}_2\text{O}$  και γι' αυτό εμφανίζονται περισσότερο κύβοι. Τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων μας για το  $\text{Cu}_2\text{O}$  συγκρίθηκαν με πρότυπο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύμφωνα με τη καρτέλα JCPDS 75-1531 Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

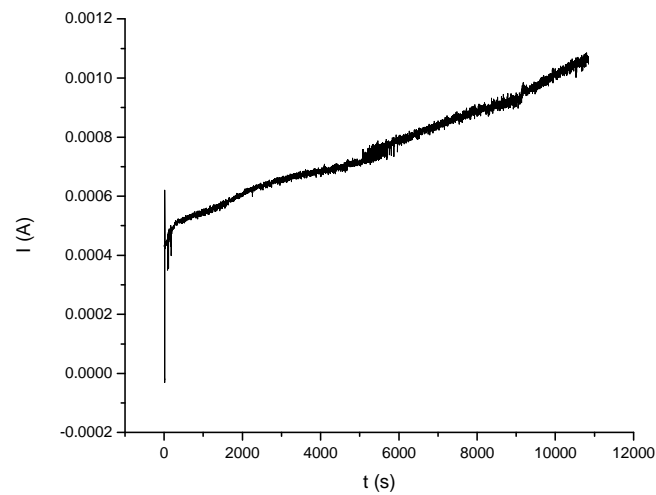


**Διάγραμμα 4.21.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ δείγματος Cu<sub>2</sub>O/ZnO δείγματος με truncated μικροκρυστάλλους Cu<sub>2</sub>O

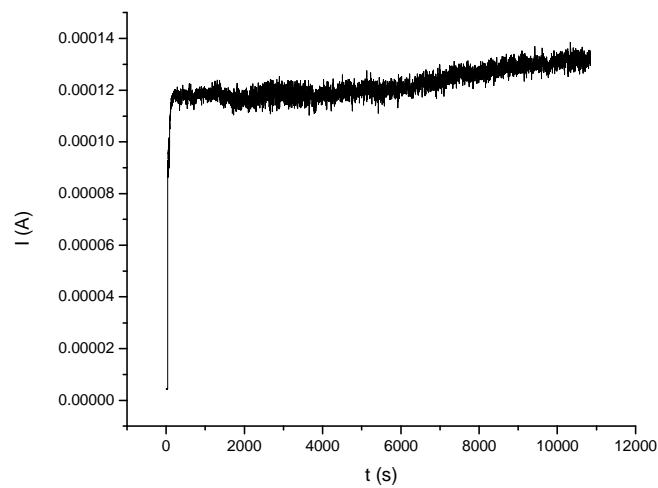


**Διάγραμμα 4.22.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ δείγματος Cu<sub>2</sub>O/ZnO δείγματος με κυβικούς κρυστάλλους Cu<sub>2</sub>O

Ακολουθούν τα διαγράμματα 4.23 και 4.24 από τα οποία μετρήθηκαν οι πυκνότητες φορτίων.



**Διάγραμμα 4.23.** Καμπύλη I-t ανάπτυξης truncated μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  πάνω σε νανοραβδία  $\text{ZnO}$  πάχους 50nm

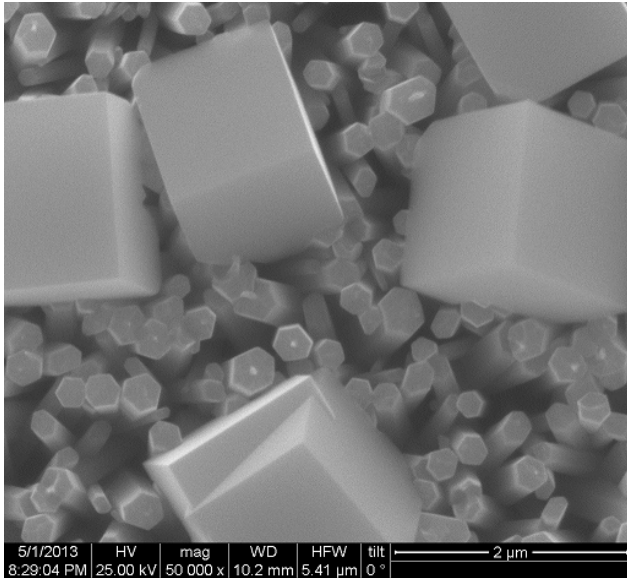


**Διάγραμμα 4.24.** Καμπύλη I-t ανάπτυξης κυβικών μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  πάνω σε νανοραβδία  $\text{ZnO}$  πάχους 150nm

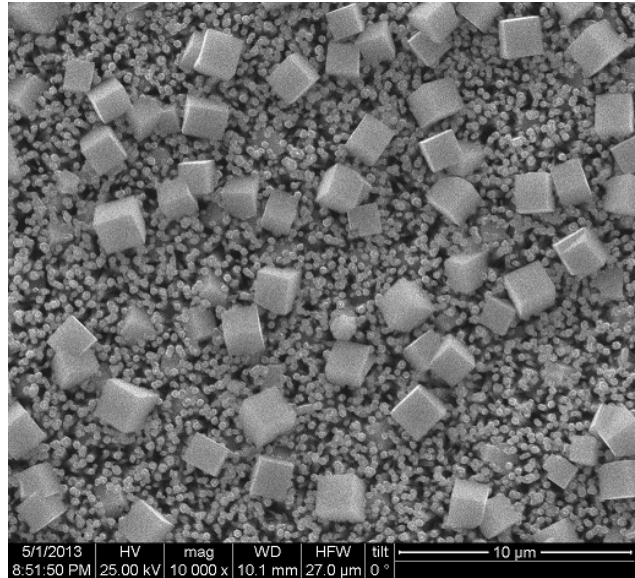
Η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου υπολογίστηκε, στην πρώτη περίπτωση  $2,65 \text{ C/cm}^2$  ενώ στη δεύτερη  $0,7 \text{ C/cm}^2$ .

## **ΣΧΟΛΙΟ 5**

Παρατηρήθηκε επιπλέον ότι όταν τα νανοραβδία είναι φαρδιά (150-500nm) και το φορμαμίδιο έχει συγκέντρωση 0,1% v/v τότε η μορφολογία των μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  είναι κύβοι. Ενδεικτικές είναι οι παρακάτω εικόνες SEM 4.34 και 4.35 για δείγμα με τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά.



**Εικόνα 4.34 . Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης κυβικών μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  και νανοραβδίων  $\text{ZnO}$  με διάμετρο κορυφής 380nm, x50000**

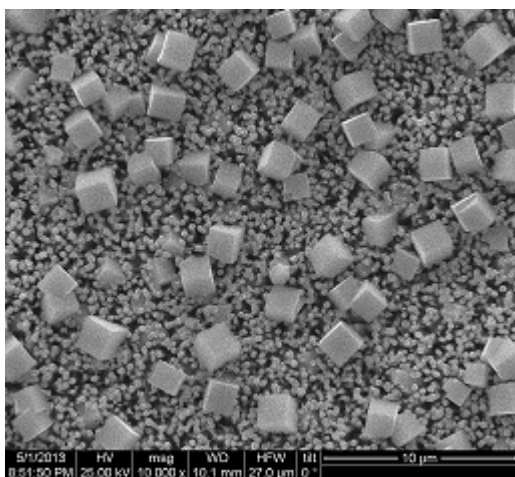


**Εικόνα 4.35. Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης κυβικών μικροκρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{O}$  και νανοραβδίων  $\text{ZnO}$  με διάμετρο κορυφής 380nm, x10000**

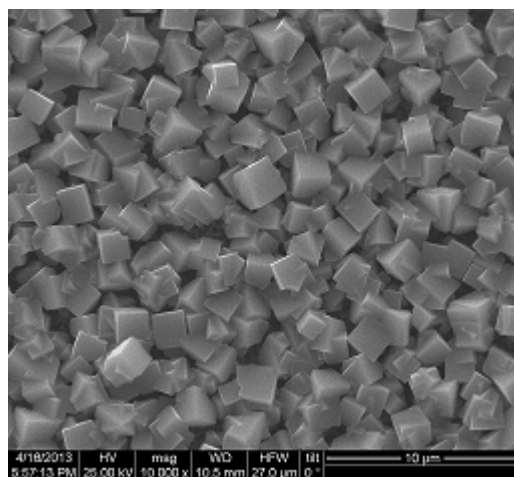


## ΣΧΟΛΙΟ 6

Το μέγεθος της διατομής καθώς και η πυκνότητα των νανοραβδίων ZnO παίζει σημαντικό ρόλο στο ποσοστό κάλυψης του δείγματος από κρυστάλλους Cu<sub>2</sub>O. Παρατηρήθηκε ότι για τον ίδιο χρόνο ανάπτυξης κρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O η κάλυψη του υποστρώματος, είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση που τα νανοραβδία είναι πιο πυκνά και φαρδύα. Αυτό, μπορεί να εξηγηθεί καθώς στα πυκνά και φαρδύα νανοραβδία ZnO, είναι δυνατόν να ξεκινήσουν να αναπτύσσονται κρύσταλλοι Cu<sub>2</sub>O σε σχετικά κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους. Στη συνέχεια αυτοί οι κρύσταλλοι θα λειτουργήσουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης όπου θα αναπτυχθούν μεγαλύτεροι μικροκρύσταλλοι Cu<sub>2</sub>O, με αποτέλεσμα την πυκνότερη κάλυψη του δείγματος. Στις εικόνες SEM 4.36 και 4.37 φαίνεται ένα τέτοιο χαρακτηριστικό παράδειγμα όπου έχουμε ηλεκτροεναπόθεση Cu<sub>2</sub>O με τις ίδιες συνθήκες ανάπτυξης πάνω στα νανοραβδία που παρουσιάστηκαν στις εικόνες 4.7 και 4.8.



**Εικόνα 4.36.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης κυβικών μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O και νανοραβδίων ZnO (εικόνα 4.7) με διάμετρο κορυφής 160nm, x10000



**Εικόνα 4.37.** Μικρογραφία SEM επίπεδης όψης κυβικών μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O που έχουν αναπτυχθεί σε νανοραβδία ZnO (εικόνα 4.8) με διάμετρο κορυφής 370nm, x10000

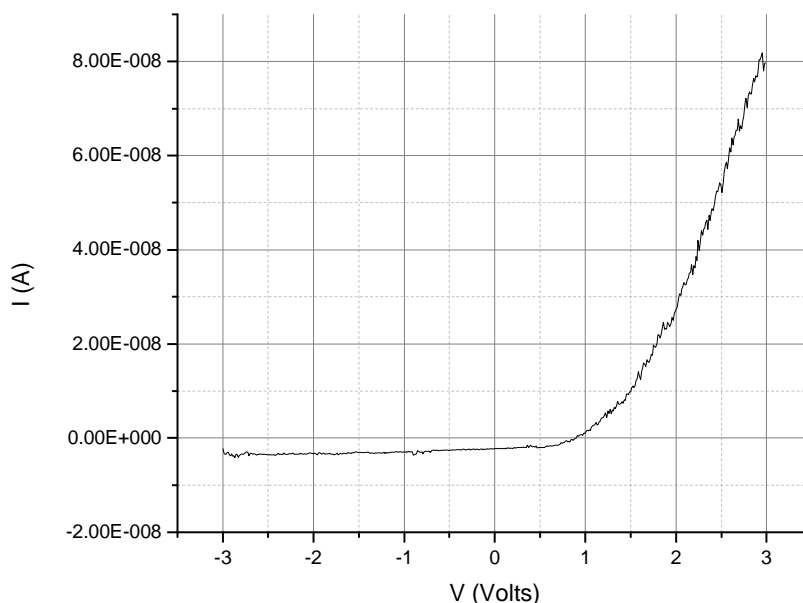
## ΣΧΟΛΙΟ 7

Από επεξεργασία όλων των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X που παρουσιάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, (καθώς και από αυτά των υπόλοιπων δειγμάτων) διαπιστώθηκε ότι η <111> διεύθυνση των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O είναι κατά 30% προτιμητέα, κάθετη στο υπόστρωμα, σε σχέση με τις υπόλοιπες διευθύνσεις ανάπτυξης.

#### 4.2.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις ZnO/Cu<sub>2</sub>O ετεροεπαφής

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (Conductive-AFM) έδειξαν ότι οι ετεροδομές που αναπτύχθηκαν έχουν όντως p-n χαρακτηριστικά. Οι μετρήσεις έγιναν με ακίδα AFM επικαλυμμένη με κράμα πλατίνας - ιριδίου (Pt-Ir). Παλαιότερες μετρήσεις έχουν δείξει ότι αυτή η ακίδα δεν σχηματίζει δίοδο Schottky με τους κρυστάλλους Cu<sub>2</sub>O αλλά ωμική επαφή. Η επαφή n-ZnO/Ti είναι επίσης ωμική [4.10]. Κατά συνέπεια η μορφή των μετρήσεων I-V είναι χαρακτηριστική της επαφής ZnO/Cu<sub>2</sub>O. Σημαντικά χαρακτηριστικά για μια δίοδο είναι το On-voltage, η τάση που η δίοδος αρχίζει να άγει (π.χ. V<sub>on</sub>=0.7 V για διόδους πυριτίου) και ο λόγος ανόρθωσης (Rectification Ratio) δηλαδή, ο λόγος του ορθού προς το ανάστροφο ρεύμα για την ίδια απόλυτη τιμή στην τάση.

Στο παρακάτω διάγραμμα 4.25 φαίνεται μια τυπική I-V, από την οποία είναι εμφανές ότι το σύστημα νανοραβδία ZnO/μικροκρυσταλλίτες Cu<sub>2</sub>O έχει χαρακτηριστικά n-p δίοδου.



Διάγραμμα 4.25 Χαρακτηριστική I-V ετεροεπαφής Cu<sub>2</sub>O/ ZnO.

Χαρακτηριστικά τα οποία μετρήθηκαν:

**On-voltage**  $\approx 1$  volt

**Rectification ratio:**  $I_{\text{ορθό}} = 2,29 \cdot 10^{-8}$  A,  $I_{\text{ανάστροφο}} = 2,9 \cdot 10^{-9}$  A, Rectification Ratio  $\approx 35$  για τάση  $|V| = 3$  volt. Η τιμή του λόγου ανόρθωσης είναι καλή δεδομένου ότι η εξεταζόμενη p-n δίοδος είναι μια πρωτότυπη ετεροεπαφή.

Συνολικά μπορεί να ειπωθεί ότι τα χαρακτηριστικά τα οποία μετρήθηκαν δεν είναι αυτά μιας ιδανικής διόδου. Ωστόσο είναι χαρακτηριστικά τα οποία είναι πολύ υποσχόμενα για μια πρωτότυπη p-n ετεροδομή  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ .

## Συνοπτικά συμπεράσματα

- Αναπτύχθηκαν νανοραβδία ZnO διαφόρων υψών και διατομών πάνω σε υπόστρωμα Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-ZnO .
- Τα νανοραβδία ZnO είναι μονοκρυσταλλικά και αναπτύσσονται περίπου κάθετα ως προς το υπόστρωμα, παράλληλα με τον άξονα c.
- Αναπτύχθηκαν αποκλειστικά μικροκρυσταλλίτες Cu<sub>2</sub>O με ομοιογενή κατανομή στο υπόστρωμα
- Διαπιστώθηκε ότι αύξηση της παροχής του οξυγόνου, αυξάνει το μέγεθος των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O.
- Η συγκέντρωση του φορμαμίδιου καθορίζει το μέγεθος και τη μορφολογία των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O.
- Η αύξηση του χρόνου ανάπτυξης των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O πάνω από τις 5 ώρες έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό συνεχούς υμενίου.
- Προσδιορίστηκε η επίδραση της διατομής των νανοραβδίων ZnO στην ανάπτυξη του Cu<sub>2</sub>O, όσον αφορά τη μορφολογία των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O και της κάλυψης του δείγματος
- Η ανάλυση της περίθλασης ακτίνων X έδειξε ότι η <111> διεύθυνση των μικροκρυστάλλων Cu<sub>2</sub>O είναι κατά 30% προτιμητέα σε σχέση με τις υπόλοιπες διευθύνσεις ανάπτυξης.
- Πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις οι οποίες επιβεβαίωσαν τη δημιουργία ετεροεπαφής ZnO/Cu<sub>2</sub>O.

## 5 Βιβλιογραφία

- [2.1] Σημειώσεις εργαστηρίου οπτοηλεκτρονικής και laser Γ. Μήτσου, Στοιχεία θεωρίας ημιαγωγών
- [2.2] C. Kittel, "Εισαγωγή στη φυσική στερεάς κατάστασης".
- [2.3] Σημειώσεις οπτοηλεκτρονικής, πανεπιστήμιο Αιγαίου, τμήμα πληροφοριακών και επικοινωνιακών συστημάτων, Νικόλαος Κονοφάος, 2011
- [2.4] Sedra-Smith, "Microelectronic circuits".
- [2.5] C. Chandrinou et al., *Microelectronics Journal* 40 (2009) 296–298
- [2.6] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, *Journal of Applied Physics* 98, 041301 (2005)
- [2.7] H.J. Morales-Rodriguez, F. Espinosa-Magana, *Micron* 43 (2012) 177–182
- [2.8] D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2552.
- [2.9] N. Boukos, et al., *Thin Solid Films* (2011), doi:10.1016/j.tsf.2011.10.138
- [2.10] J. Sann, J. Stehr, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, A. Neumann, M. Lerch, U. Haboek, A. Hoffmann, C. Thomsen, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 195203.
- [2.11] A. Janotti, G. Van de Walle, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 58.
- [2.12] P. Erhart, K. Albe, A. Klein, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 205203.
- [2.13] C. Chandrinou et al., *Microelectronics Journal* 40 (2009) 296–298
- [2.14] S.S. Park, J.M. Lee, S.J. Kim, S.W. Kim, M.S. Yi, S.H. Kim, S. Maeng, S. Fujita, *Nanotechnology* 19 (2008) 245708.
- [2.15] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 943.
- [2.16] A. Zubiaga, J.A. Garcia, F. Plazaola, F. Tuomisto, K. Saarinen, J.Z. Pirez, V. Munoz-Sanjose, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 053516.
- [2.17] A. Travlos, N. Boukos, C. Chandrinou, Ho-Sang Kwack, L.S. Dang, *J. Appl. Phys.* 106, 104307 (2009); doi: 10.1063/1.3259413
- [2.18] Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices  
B. K. Meyer\*,<sup>1</sup>, A. Polity,<sup>1</sup>, D. Reppin,<sup>1</sup>, M. Becker,<sup>1</sup>, P. Hering,<sup>1</sup>, P. J. Klar,<sup>1</sup>, Th. Sander,<sup>1</sup>, C. Reindl,<sup>1</sup>, J. Benz,<sup>1</sup>, M. Eickhoff,<sup>1</sup>, C. Heiliger,<sup>1</sup>, M. Heinemann,<sup>1</sup>, J. Blasing,<sup>2</sup>, A. Krost,<sup>2</sup>, S. Shokovets,<sup>3</sup>, C. Müller,<sup>4</sup>, and C. Ronning,<sup>4</sup>, 2012
- [2.19] Electronic structure and properties of Cu<sub>2</sub>O, *Phys. Rev. B*, v.56 (1997), 7189-7196.
- [2.20] Francesco Biccari, "Defects and Doping in Cu<sub>2</sub>O", PhD thesis, Dec 2009
- [2.21] Keigo Suzuki, Nobuhiko Tanaka, Akira Ando, and Hiroshi Takagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [8] 2379–2385 (2011)
- [2.22] Y. L. Liu, Y. C. Liu, R. Mu, H. Yang, C. L. Shao, J. Y. Zhang, Y.M.Lu, D. Z. Shen and X.W.Fan *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 44–49
- [2.23] TAKAYUKI ITO, HIROYUKI YAMAGUCHI, KATSUYA OKABE, TAIZO MASUMI, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 33 (1998) 3555-3566.

- [2.24] H. Solache - Carranco, G. Juarez - Diaz, A. Esparza - Garcia, M. Briseno - Garcia, M. Galvan-Arellano, J. Martinez - Juarez, G. Romero - Paredes, R. Pena - Sierra, *Journal of Luminescence* 129(2009)1483–1487
- [4.1] N. Boukos, C. Chandrinou, C. Stogios, K. Giannakopoulos and A. Travlos, *Nanotechnology* 18 (2007) 275601 (6pp)
- [4.2] Y. L. Liu, Y. C. Liu, R. Mu, H. Yang, C. L. Shao, J. Y. Zhang, Y.M.Lu, D. Z. Shen and X.W.Fan *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 44–49
- [4.3] Wilman Septima, Shigeru Ikeda, M. Alam Khan, Takeshi Hirai, Takashi Harada, Michio Matsumura, Laurence M. Peter, *Electrochimica Acta* 56(2011) 4882-4888
- [4.4] HyungKuk Ju, Jae Kwang Lee, Jongmin Lee, Jaeyoung Lee, *Current Applied Physics* 12 (2012) 60-64
- [4.5] Fang Sun, Yupeng Guo, Yumei Tian, Jidong Zhang, Xiaotang Lv, Minggang Li, Yunhui Zhenga, Zichen Wang, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 318-323
- [4.6] Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu<sub>2</sub>O nanocrystals and the correlated adsorption ability† Dong-Feng Zhang,<sup>a</sup> Hua Zhang,<sup>a</sup> Lin Guo,<sup>\*a</sup> Kun Zheng,<sup>b</sup> Xiao-Dong Han<sup>\*b</sup> and Ze Zhang<sup>b</sup>, 2009
- [4.7] Elucidating the Effect of Additives on the Growth and Stability of Cu<sub>2</sub>O Surfaces via Shape Transformation of Pre-Grown Crystals  
Matthew J. Siegfried and Kyoung-Shin Choi<sup>\*</sup>, 2006
- [4.8] Morphological Evolution of Cu<sub>2</sub>O Nanocrystals in an Acid Solution: Stability of Different Crystal Planes : Qing Hua,<sup>†,‡,§</sup> Daili Shang,<sup>§</sup> Wenhua Zhang,<sup>‡,^</sup> Kai Chen,<sup>‡,^</sup> Sujie Chang,<sup>†,‡,§</sup> Yunsheng Ma,<sup>§</sup> Zhiquan Jiang,<sup>†</sup> Jinlong Yang,<sup>†,§</sup> and Weixin Huang<sup>\*,†,‡,§</sup>, 2010
- [4.9] Morphologically controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals and their properties  
Chun-Hong Kuo, Michael H. Huang, 2010
- [4.10] Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου και οξειδίου του χαλκού, διπλωματική εργασία Σιγιάβα Αμιναλραγιά Γιαμνί, (2012)
- [4.11] Chun-Hong Kuo, Michael H. Huang, *Nano Today* (2010) 5, 106–116