



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Ανάπτυξη Δομών Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO) για Παραγωγή και Ανίχνευση Φωτός

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κινικλής Σταύρος

Επιβλέπων: Εμμανουήλ Χουρδάκης

Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούλιος 2025



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

Τομέας Ηλεκτρομαγνητικών Εφαρμογών, Ηλεκτροοπτικής και
Ηλεκτρονικών Υλικών

Ανάπτυξη Δομών Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO) για Παραγωγή και Ανίχνευση Φωτός

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κινικλής Σταύρος

Επιβλέπων: Εμμανουήλ Χουρδάκης

Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 01/07/2025.

.....
Εμμανουήλ Χουρδάκης
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....
Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....
Γεώργιος Παναγόπουλος
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούλιος 2025

.....
Σταύρος Κινικλής

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Σταύρος Κινικλής, 2025.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

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

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη, ανάπτυξη και χαρακτηρισμό νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με στόχο την αξιοποίησή τους σε διατάξεις παραγωγής και ανίχνευσης φωτός. Συγκεκριμένα, οι δομές ZnO αναπτύχθηκαν μέσω μιας ολοκληρωμένης μεθοδολογίας, η οποία περιλάμβανε τη δημιουργία στρώματος πυρήνωσης (seed layer) με τεχνική φυγοκέντρισης (spin coating), ακολουθούμενη από υδροθερμική ανάπτυξη (hydrothermal growth). Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε εκτενής διερεύνηση της επίδρασης κρίσιμων παραμέτρων, όπως ο χρόνος ανάπτυξης του υλικού και ο εναποθεθειμένος αριθμός των στρώσεων πυρήνωσης, τόσο στην μορφολογία όσο και στις οπτικές ιδιότητες των παραγόμενων νανοδομών. Η αξιολόγηση των οπτικών ιδιοτήτων των δομών πραγματοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας (Photoluminescence, PL), η οποία ανέδειξε χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής τόσο στην υπεριώδη όσο και στην ορατή περιοχή του φάσματος. Οι κορυφές αυτές συσχετίστηκαν με θεωρητικά υπόβαθρα για την αναμενόμενη συμπεριφορά του ZnO υπό διέγερση, καθώς και με συγκεκριμένα είδη εγγενών πλεγματικών ατελειών, προσφέροντας πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς εκπομπής του ZnO. Επιπλέον, διερευνήθηκε ο συνδυασμός ZnO με νανοτελείες άνθρακα (Carbon Dots – CDs) και πορώδες πυρίτιο (Porous Silicon – pSi) για την ενίσχυση της έντασης φωταύγειας, την πλήρη κάλυψη όλου του ορατού φάσματος εκπομπής και τη βελτίωση της ευαισθησίας των διατάξεων φωτοανίχνευσης. Τα αποτελέσματα της εργασίας υπογραμμίζουν τις δυνατότητες των υβριδικών δομών ZnO-pSi-CDs σε εφαρμογές σε καινοτόμων οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, ανοίγοντας δρόμο για περαιτέρω ερευνητικές και τεχνολογικές εξελίξεις.

Λέξεις κλειδιά: Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO), Φωτοφωταύγεια, Φωτοανιχνευτές, Υδροθερμική Ανάπτυξη, Πορώδες Πυρίτιο (pSi), Νανοτελείες Άνθρακα (CDs)

Abstract

The present thesis aims to investigate, develop, and characterize zinc oxide (ZnO) nanostructures for potential applications in light-emitting and detection devices. Specifically, the ZnO structures were developed through a comprehensive methodology that included the creation of a seed layer via the spin-coating technique, followed by hydrothermal growth. Throughout the experimental process, an extensive examination of the effect of critical parameters, such as material growth time and the number of nucleation layers deposited, on both the morphology and optical properties of the produced nanostructures was conducted. The evaluation of the structures' optical properties was performed using photoluminescence (PL) spectroscopy, which revealed characteristic emission peaks in both the ultraviolet and visible regions of the spectrum. These peaks were correlated with theoretical frameworks regarding the expected behavior of ZnO under excitation, as well as specific types of intrinsic lattice defects, thereby providing valuable insights into the emission mechanisms of ZnO. Additionally, the combination of ZnO with carbon dots (CDs) and porous silicon (pSi) was explored to enhance luminescence intensity, achieve full coverage of the visible emission spectrum, and improve the sensitivity of photodetection devices. The findings underscore the potential of ZnO-pSi-CDs hybrid structures for application in advanced optoelectronic devices, thereby paving the way for further research and technological advancements.

Keywords: Zinc Oxide (ZnO), Photoluminescence, Photodetectors, Hydrothermal Growth, Porous Silicon (pSi), Carbon Dots (CDs)

Ευχαριστίες

Με το πέρας της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Εμμανουήλ Χουρδάκη, της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την εξαιρετική καθοδήγηση και αστείρευτη υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της ενασχόλησής μου με το συγκεκριμένο ερευνητικό αντικείμενο. Ακόμη, ευχαριστώ θερμά τον Διευθυντή Έρευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) «Δημόκριτος», κ. Χρήστο Τσάμη, όχι μόνο για την φιλοξενία στις εγκαταστάσεις του ινστιτούτου και την παροχή πόρων για την διεκπεραίωση της μελέτης μου, αλλά και για την μεντορική σχέση που καλλιεργήθηκε και διατηρήθηκε κατά την παραμονή μου στον Δημόκριτο. Θα ήθελα να εκφράσω την βαθύτατη εκτίμηση και σεβασμό που έχω προς τα άτομά τους, ως καθοδηγητές, συνεργάτες, αλλά πάνω απ' όλα ως άνθρωποι.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω όλο το ερευνητικό προσωπικό που συμμετείχε με κάθε τρόπο στην ολοκλήρωση της διατριβής μου, αλλά και όλα τα πρόσωπα τα οποία γνώρισα ως συνεργάτες και μπορώ πλέον να αποκαλώ φίλους.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους υποψήφιους διδάκτορες Νίκη Καγιάρα, για την παρασκευή και προμήθεια πορώδους πυριτίου, και Σπύρο Κατσαντώνη, για την παραγωγή και προμήθεια carbon dots. Η συνεισφορά τής τεχνογνωσίας τους συνέβαλε ουσιαστικά στην ολοκλήρωση και διεκπεραίωση τής διπλωματικής μου εργασίας.

Ένα ξεχωριστό και τεράστιο ευχαριστώ στην Κατερίνα Πετρούλια, η οποία υπήρξε πηγή ανεξάντλητης ψυχολογικής - και όχι μόνο - υποστήριξης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την συνεχή υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια και να αφιερώσω την συγκεκριμένη εργασία στον καθένα τους ξεχωριστά.

Στον Γιώργο, Κατερίνα και Κωνσταντίνα.

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες και μελέτες της παρούσας διπλωματικής εργασίας διεξήχθησαν στο εργαστήριο Συλλογής Ενέργειας και Αυτόνομων Αισθητήρων του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Για τον οπτικό χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκε διάταξη φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας στις εργαστηριακές εγκαταστάσεις του τμήματος Φυσικής στο ΕΚΠΑ.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	5
Abstract.....	7
Ευχαριστίες.....	9
Ευρετήριο Εικόνων.....	13
1. Εισαγωγή.....	15
1.1 Αισθητήρες Φωτός - Photodetectors.....	15
1.1.1 Μαθηματικά Μοντέλα Χαρακτηρισμού.....	18
1.2 Φωτοφωταύγεια (Photoluminescence PL).....	20
1.2.1 Ποσοτικές Παράμετροι της Φωτοφωταύγειας.....	23
1.2.2 Ηλεκτροφωταύγεια (Electroluminescence EL).....	24
2. Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	26
2.1 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) - Δομή και Χαρακτηριστικά.....	26
2.2 Οπτικές και Ηλεκτρικές Ιδιότητες του ZnO.....	28
2.3 Μέθοδοι Ανάπτυξης Νανοδομών ZnO.....	30
2.3.1 Φυγοκέντριση (Spin Coating).....	31
2.3.2 Υδροθερμική Μέθοδος Ανάπτυξης – Hydrothermal Growth.....	32
2.3.3 Ιοντοβολή (Sputtering).....	32
2.4 Carbon Dots (CDs) – Νανοτελείες Άνθρακα.....	35
2.4.1 Ιδιότητες και Μέθοδοι Σύνθεσης.....	36
2.4.2 Εφαρμογές και Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις.....	39
2.5 Πορώδες Πυρίτιο – Porous Silicon (pSi).....	40
2.5.1 Ιδιότητες και Τρόποι Παρασκευής του pSi.....	41
2.5.2 Εφαρμογές και Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις.....	45
3. Πειραματικές Διαδικασίες.....	46
3.1 Προετοιμασία Υποστρωμάτων.....	46
3.2 Δημιουργία και Επίστρωση Στρώματος Πυρήνωσης (Seed Layer).....	47
3.3 Διαδικασία Υδροθερμικής Ανάπτυξης Νανοδομών ZnO.....	53
3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	61
3.5 Πειραματική Διάταξη Μετρήσεων Φωτοφωταύγειας (PL).....	64
4. Αποτελέσματα.....	66
4.1 Γραφικές Φωτοφωταύγειας (PL) Δειγμάτων ZnO.....	67
4.2 Σύγκριση Γραφικών PL ανά περίπτωση.....	70
4.3 Συνδυασμός ZnO με CDs και pSi.....	73

5. Συμπεράσματα και Προοπτικές	79
6. Publications	81
7. Βιβλιογραφία	82

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Μεταπήδηση διεγερμένου ηλεκτρονίου [3]	16
Εικόνα 2: Απλοϊκή αναπαράσταση φωτοαγωγιμότητας [4]	16
Εικόνα 3: Διάταξη photoconductor [4]	16
Εικόνα 4: Περιοχή απογύμνωσης p-n junction [5]	17
Εικόνα 5: Τρόπος λειτουργίας φωτοδιόδου pn [6]	17
Εικόνα 6: Φωτοβολταϊκό φαινόμενο [4]	18
Εικόνα 7: Διάταξη φωτοδιόδου pn [7]	18
Εικόνα 8: Διαδικασία επανασύνδεσης e-h [10]	20
Εικόνα 9: Διάγραμμα Jablonski [11]	21
Εικόνα 10: Καταστάσεις βάσει των spin [11]	21
Εικόνα 11: Καταστάσεις διαγράμματος Jablonski [12]	23
Εικόνα 12: Φαινόμενο Ηλεκτροφωταύγειας [16]	25
Εικόνα 13: Λειτουργία ενός LED βάσει ηλεκτροφωταύγειας [17]	25
Εικόνα 14: Οι 3 δομές του ZnO [18]	26
Εικόνα 15: Εξαγωνική δομή ZnO wurtzite [19]	27
Εικόνα 16: Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό διάκενο [21]	28
Εικόνα 17: Καμπύλη PL του ZnO και band diagram εκπομπής [23], [25]	29
Εικόνα 18: Band Diagram της PL εκπομπής ZnO βάσει ατελειών [24]	30
Εικόνα 19: Διαδικασία Φυγοκέντρισης [29]	31
Εικόνα 20: Διαδικασία sputtering [28]	33
Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος RF sputtering [28]	34
Εικόνα 22: Δομή ενός Carbon Dot [32]	35
Εικόνα 23: Μηχανισμοί ενεργοποίησης επιφάνειας CDs (A) τροποποίηση με λειτουργικές ομάδες (B) passivation (C) doping [33]	36
Εικόνα 24: Μηχανισμός απορρόφησης και φθορισμού [32]	37
Εικόνα 25: Laser ablation [34]	38
Εικόνα 26: Arc discharge [35]	38
Εικόνα 27: CVD διάταξη για σύνθεση CDs [36]	39
Εικόνα 28: Εφαρμογές των CDs σε διάφορα πεδία [37]	39
Εικόνα 29: Μορφολογία πόρων pSi μέσω SEM. (a) top-view (b) cross-section [39]	41
Εικόνα 30: Κορυφές PL pSi διαφορετικών πυκνοτήτων ρεύματος [40]	42
Εικόνα 31: Διάταξη ηλεκτροχημικής διαδικασίας [41]	43
Εικόνα 32: Διπλό cell [42]	45
Εικόνα 33: Σκεύη και υλικά για την παρασκευή του τζελ	47
Εικόνα 34: Ζύγισμα του Zinc Acetate Dehydrate	48
Εικόνα 35: Διαδικασία ανάδευσης του τζελ	49
Εικόνα 36: Πειραματική διάταξη sin-coating (1)	50
Εικόνα 37: Πειραματική διάταξη spin-coating (2)	50
Εικόνα 38: Καθαρό και ομοιόμορφο επιστρωμένο seed layer που έχει σχηματιστεί με 10 επαναλήψεις επιστρώσεων	52
Εικόνα 39: Σχετικώς βρόμικο δείγμα με εμφανείς ρύπους	52
Εικόνα 40: Δείγμα με αμφίβολη διασπορά και ρύπους	52
Εικόνα 41: Δείγμα με αμφίβολη διασπορά και ρύπους (2)	53
Εικόνα 42: Διαδικασία προσθήκης 700mL DIW στο beaker	55
Εικόνα 43: Ζύγισμα ZNH και HMTA για το διάλυμα ανάπτυξης	55
Εικόνα 44: Δείγματα στον δειγματοφορέα πριν βυθιστούν στον διάλυμα	56

Εικόνα 45: Πειραματική διάταξη υδροθερμικής μεθόδου ανάπτυξης ZnO.....	57
Εικόνα 46: Βύθισμα δειγμάτων σε DIW αμέσως μετά την ανάπτυξη ZnO.....	58
Εικόνα 47: Δείγμα με ανεπτυγμένο ZnO αμέσως μετά την διαδικασία ανάπτυξης και καθαρισμού με DIW	58
Εικόνα 48: Διαδικασία απομάκρυνσης απομένουσας υγρασίας από ανεπτυγμένα ZnO δείγματα στο hot plate	59
Εικόνα 49: Σχετικώς καθαρό δείγμα ZnO, χρόνου ανάπτυξης 30 λεπτά.....	59
Εικόνα 50: Αμφιβόλως καθαρό δείγμα ZnO, χρόνου ανάπτυξης 2 ώρες	60
Εικόνα 51: Αμφιβόλως καθαρό δείγμα ZnO, χρόνου ανάπτυξης 2 ώρες (2)	60
Εικόνα 52: Ακρως ρυπαρό δείγμα ZnO, χρόνου ανάπτυξης 1 ώρα.....	60
Εικόνα 53: Top-down SEM, δείγμα ZnO 60 λεπτά growth 10.000 φορές μεγέθυνση	61
Εικόνα 54: Top-down SEM, δείγμα ZnO 60 λεπτά growth 30.000 φορές μεγέθυνση	61
Εικόνα 55: Top-down SEM, δείγμα ZnO 60 λεπτά growth 50.000 φορές μεγέθυνση	61
Εικόνα 56: Cross-section SEM, δείγμα ZnO 60 λεπτά growth 50.000 φορές μεγέθυνση	62
Εικόνα 57: Top-down SEM, δείγμα ZnO 120 λεπτά growth 10.000 φορές μεγέθυνση (2).....	62
Εικόνα 58: Top-down SEM, δείγμα ZnO 120 λεπτά growth 30.000 φορές μεγέθυνση (2).....	62
Εικόνα 59: Top-down SEM, δείγμα ZnO 120 λεπτά growth 50.000 φορές μεγέθυνση (2).....	63
Εικόνα 60: Cross-section SEM, δείγμα ZnO 120 λεπτά growth 20.000 φορές μεγέθυνση	63
Εικόνα 61: Διάταξη μετρήσεων.....	64
Εικόνα 62: Διάταξη μετρήσεων, εστίαση στο δείγμα.....	64
Εικόνα 63: PL δείγματος $A_{1/1}$	67
Εικόνα 64: PL δείγματος $A_{1/9}$	67
Εικόνα 65: PL δείγματος $A_{1/7}$	68
Εικόνα 66: PL δείγματος $A_{1/5}$	68
Εικόνα 67: PL δείγματος $A_{1/11}$	69
Εικόνα 68: Σύγκριση PL δειγμάτων $A_{1/1}$ και $A_{1/9}$ βάσει το seeding	70
Εικόνα 69: Σύγκριση PL δειγμάτων $A_{1/7}$ και $A_{1/5}$ βάσει το seeding	70
Εικόνα 70: Σύγκριση PL δειγμάτων $A_{1/5}$, $A_{1/9}$ και $A_{1/11}$ βάσει του χρόνου ανάπτυξης	71
Εικόνα 71: Μεγέθυνση στην δεύτερη κορυφή ZnO	72
Εικόνα 72: Μεγαλύτερη μεγέθυνση στην δεύτερη κορυφή ZnO	72
Εικόνα 73: Κανονικοποιημένη γραφική SiO_2/ZnO 30 λεπτών/CDs	74
Εικόνα 74: Κανονικοποιημένη γραφική SiO_2/ZnO 60 λεπτών/CDs.....	75
Εικόνα 75: Κανονικοποιημένη γραφική SiO_2/ZnO 60 λεπτών/CDs - μεγέθυνση στα 380nm	76
Εικόνα 76: Κανονικοποιημένη γραφική pSi/ZnO 30 λεπτών.....	77
Εικόνα 77: Κανονικοποιημένη γραφική pSi/ZnO 60 λεπτών.....	78

1. Εισαγωγή

1.1 Αισθητήρες Φωτός - Photodetectors

Η βασική λειτουργία αισθητήρων ανίχνευσης φωτός εκμεταλλεύεται την απορρόφηση εκπεμπόμενου φωτός, μετατρέποντάς το σε ηλεκτρικό σήμα. Η μετατροπή του προσπίπτοντος φωτονίου σε ηλεκτρικό σήμα γίνεται εφικτή μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου και της φωτοαγωγιμότητας (photoconductivity). Στην περίπτωση της φωτοαγωγιμότητας, όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού διακένου του υλικού έρχεται σε επαφή με το υλικό, ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους απορροφούν τα φωτόνια και περνούν στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (electron-hole pair).

$$E_{\text{photon}} \geq E_g$$

Οι παραγόμενοι ελεύθεροι φορείς μειώνουν την αντίσταση του ημιαγωγού αυξάνοντας την αγωγιμότητα. Υπό επιβαλλόμενη τάση, η κίνηση των φορέων προς τα ηλεκτρόδια αυξάνει το ρεύμα. Το ρεύμα που συλλέγεται και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα εξόδου, είναι ανάλογο της έντασης των προσπιπτόντων φωτονίων [1].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού αποτελείται από το άθροισμα όρων των δύο φορέων του υλικού ως [2]:

$$\sigma = nq_e\mu_n + pq_e\mu_p$$

Όπου,

n: αριθμός ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου στην ζώνη σθένους

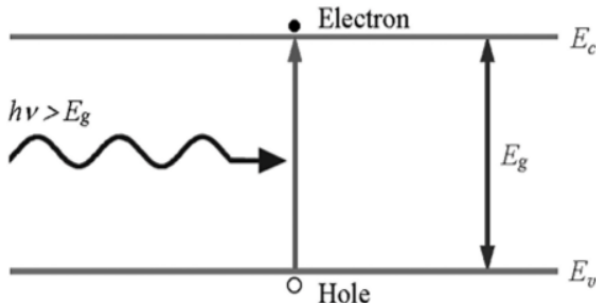
p: αριθμός οπών ανά μονάδα όγκου στην ζώνη σθένους

μ_n : κινητικότητα ηλεκτρονίων

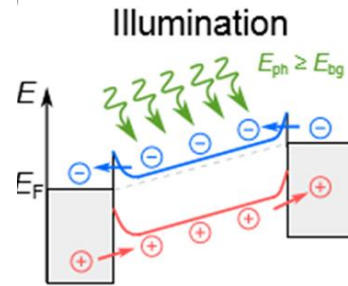
μ_p : κινητικότητα οπών

q_e : φορτίο ηλεκτρονίου

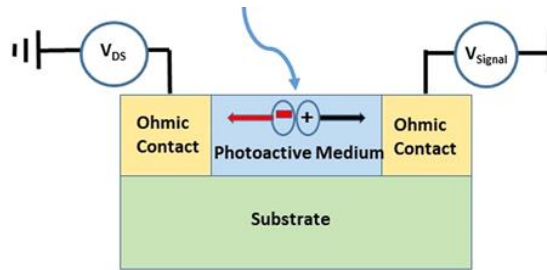
Στην εικόνα 1, απεικονίζεται η διέγερση του ηλεκτρονίου από το προσπίπτον φωτόνιο, ενώ στην εικόνα 2 παρουσιάζεται το φαινόμενο της φωτοαγωγιμότητας. Στην εικόνα 3 φαίνεται η διάταξη ενός photoconductor.



Εικόνα 1: Μεταπήδηση διεγερμένου ηλεκτρονίου [3]



Εικόνα 2: Απλοϊκή αναπαράσταση φωτοαγωγιμότητας [4]



Εικόνα 3: Διάταξη photoconductor [4]

Παρομοίως λειτουργούν και φωτοδιόδοι μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου, με την διαφορά ότι η απομάκρυνση των ελεύθερων φορέων, για την αποφυγή της επανασύνδεσής τους, εξαρτάται από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται από μία p-n junction ή ένα Schottky barrier, και όχι από επιβολή εξωτερικής τάσης [4]. Ο σχηματισμός μίας p-n junction προέρχεται από τον συνδυασμό δύο τύπων ημιαγωγών, p-type και n-type, σε έναν κρύσταλλο, με αποτέλεσμα την δημιουργία μίας περιοχής απογύμνωσης και ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, λόγω της διάχυσης φορέων στην επαφή. Έτσι, αποτρέπεται η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων με τις οπές, απομακρύνονται προς αντίθετες κατευθύνσεις και δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα. Η φωτοβολταϊκή τάση V_p που παράγεται στα άκρα της φωτοδιόδου και μεταβάλλεται σύμφωνα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία P_D , εκφράζεται μαθηματικά ως [2]:

$$V_p = \frac{kT}{q_e} \ln \left(\frac{\eta P_D A q_e \lambda}{h c i_0} \right)$$

Όπου,

η : η πιθανότητα ενός φωτονίου να απορροφηθεί

A : η ενεργός περιοχή της φωτοδιόδου

i_0 : το ρεύμα σκότους (dark current) λόγω θερμικής κίνησης των φορέων

h : σταθερά Planck

k : σταθερά Boltzmann

T : απόλυτη θερμοκρασία (K)

q_e : φορτίο ηλεκτρονίου

Για την βελτίωση της απόδοσης της απόκρισης και της απορροφητικότητας φωτός, σε μία PN φωτοδίοδο μπορεί να τοποθετηθεί μία ευρεία, μη νοθευμένη, εγγενής ζώνη ημιαγωγού (intrinsic) μεταξύ των p-type και n-type περιοχών. Έτσι, αυξάνεται το πάχος της περιοχής απογύμνωσης και επισπεύδεται η συλλογή των φορτίων, καθώς μειώνεται και η χωρητικότητα, βελτιώνοντας την απόκριση του συστήματος. Μία τέτοια φωτοδίοδος ονομάζεται PIN photodiode και είναι αρκετά σημαντική για εφαρμογές οπτικών επικοινωνιών.

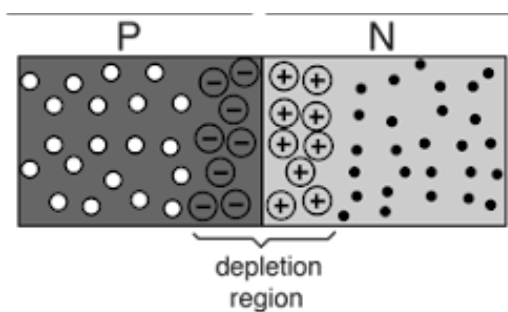
Φωτοδιόδοι βασισμένοι στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο απαιτούν πολύ υψηλή ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας, προκειμένου να υπάρξει αρκετά μεγάλη αλλαγή στην τάση ώστε να ανιχνευθεί από τον αισθητήρα. Έτσι, καθίστανται μη ιδανικές για εφαρμογές ανίχνευσης χαμηλού επιπέδου φωτός [1].

Φωτοαγώγιμη λειτουργία με φωτοδίοδο επιτυγχάνεται με εφαρμογή ανάστροφης τάσης πόλωσης. Έτσι, το ανάστροφο ρεύμα που δημιουργείται σε συνάρτηση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία, είναι [2]:

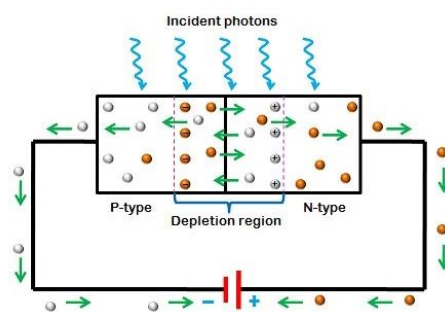
$$i_p = \frac{\eta P_D A q_e \lambda}{hc}$$

Η λειτουργία αυτή προσφέρει απότομη αύξηση του ρεύματος σε απότομες μεταβολές της ακτινοβολίας.

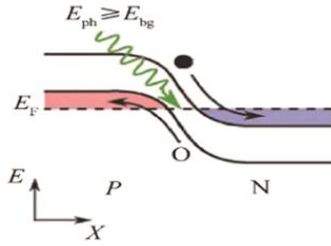
Στις εικόνες 4 και 5 φαίνονται σχεδιαστικά η δημιουργία περιοχής απογύμνωσης και ο τρόπος λειτουργίας μίας φωτοδίοδου με p-n junction, ενώ στις εικόνες 6 και 7 φαίνονται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και η διάταξη μίας φωτοδίοδου με p-n junction.



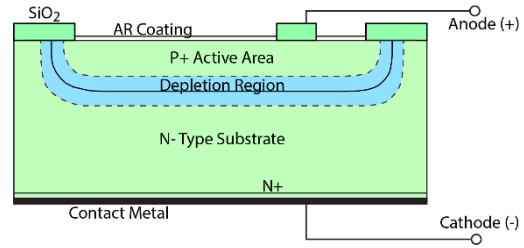
Εικόνα 4: Περιοχή απογύμνωσης p-n junction [5]



Εικόνα 5: Τρόπος λειτουργίας φωτοδίοδου pn [6]



Εικόνα 6: Φωτοβολταϊκό φαινόμενο [4]



Εικόνα 7: Διάταξη φωτοδιόδου pn [7]

1.1.1 Μαθηματικά Μοντέλα Χαρακτηρισμού

Προκειμένου να ερμηνευθεί ποσοτικά, αλλά και ποιοτικά, ένας αισθητήρας ανίχνευσης φωτός, αξιοποιούνται, κατ' εξοχήν, τα παρακάτω μαθηματικά εργαλεία [1], [8]:

- **Photocurrent**

$$i_{ph} = \eta \Phi_e A q_e g$$

Όπου,

Φ_e : πυκνότητα ροής φωτονίων

g : κέρδος photocurrent

Το ρεύμα που παράγεται από την απορρόφηση φωτονίων και την δημιουργία ελεύθερων φορέων. Είναι ανάλογο της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

- **Quantum efficiency** (πιθανότητα απορρόφησης)

$$\eta = \frac{\frac{i_{ph}}{q}}{\frac{P_{opt}}{h\nu}}$$

Όπου,

P_{opt} : οπτική ισχύς σε Watts

$h\nu$: ενέργεια ανά φωτόνιο σε Joules

ν : συχνότητα

Η πιθανότητα απορρόφησης ορίζεται ως ο αριθμός των φορέων που δημιουργούνται ανά προσπίπτον φωτόνιο σε έναν photodetector. Διακρίνεται σε εσωτερική και εξωτερική. Η εσωτερική πιθανότητα απορρόφησης η_i είναι ο αριθμός των ζευγών που δημιουργούνται δια τον αριθμό των φωτονίων που απορροφήθηκαν και είναι, επίσης, πολύ υψηλή σε

defect-free υλικά. Η εξωτερική πιθανότητα απορρόφησης σχετίζεται αποκλειστικά με τους παραγόμενους φορείς που συλλέγονται, ως αποτέλεσμα της απορροφώμενης

ακτινοβολίας. Επειδή, η εξωτερική πιθανότητα απορρόφησης συμπεριλαμβάνει πολύτιμη πληροφορία για τον χαρακτηρισμό ενός photodetector και αντικατοπτρίζει ένα σημαντικό μέρος του λαμβανόμενου σήματος, προερχόμενο από την αλληλεπίδραση φωτός και φωτοαισθητήρα, είναι και αυτό που, εν τέλει, χρησιμοποιείται. Η παραπάνω εξίσωση αντιπροσωπεύει την εξωτερική πιθανότητα απορρόφησης.

- **Responsivity** (απόκριση)

$$R = \frac{i_{ph}}{P_{opt}} = \frac{\eta q}{h\nu}$$

Η απόκριση ενός photodetector μετράει το ηλεκτρικό σήμα εξόδου ανά οπτική ισχύ εισόδου. Παρατηρείται μία αρκετά στενή συσχέτιση της εξίσωσης απόκρισης με την εξίσωση πιθανότητας απορρόφησης, μέσω του παράγοντα $h\nu/q$.

$$\eta = \frac{i_{ph} h\nu}{P_{opt} q} \Rightarrow i_{ph} = \frac{\eta P_{opt}}{h\nu}$$

Άρα

$$R = \frac{i_{ph}}{P_{opt}} = \frac{\eta q}{h\nu}$$

Γίνεται, λοιπόν, κατανοητό ότι εξαρτάται άμεσα από την εξωτερική πιθανότητα απορρόφησης.

- **Noise Equivalent Power – NEP** (ισοδύναμη ισχύς θορύβου)

$$NEP = \frac{I_n}{R}$$

Όπου,

I_n : RMS ρεύμα θορύβου

R: απόκριση

Η ισοδύναμη ισχύς θορύβου ορίζεται ως η απαιτούμενη ποσότητα φωτός που χρειάζεται για να συλληχθεί σήμα, ισοδύναμο σε ισχύ με τον θόρυβο στον photodetector. Εναλλακτικά, είναι η απαιτούμενη ποσότητα φωτός ώστε $SNR=1$ (Signal-to-Noise-Ratio). Μετρίεται σε Watts.

- **Detectivity** (ανιχνευσιμότητα)

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP}$$

Η ανιχνευσιμότητα παρέχει πληροφορία για τα επίπεδα θορύβου στον photodetector. Η NEP είναι ανάλογη της ρίζας της ενεργού επιφάνειας του αισθητήρα, ενώ η D^* αντιστρόφως ανάλογη.

1.2 Φωτοφωταύγεια (Photoluminescence PL)

Η φωτοφωταύγεια ορίζεται ως το φαινόμενο κατά το οποίο, ένα υλικό που απορρόφησε φωτόνια, επανεκπέμπει φως. Σύμφωνα με ό,τι έχει συζητηθεί στο κεφάλαιο 1.1, όταν ένα φωτόνιο ενέργειας μεγαλύτερης της ενέργειας του ενεργειακού χάσματος ενός υλικού πέσει πάνω στο υλικό αυτό, τότε, το φωτόνιο απορροφάται προάγοντας ένα ηλεκτρόνιο σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη [9].

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Όπου,

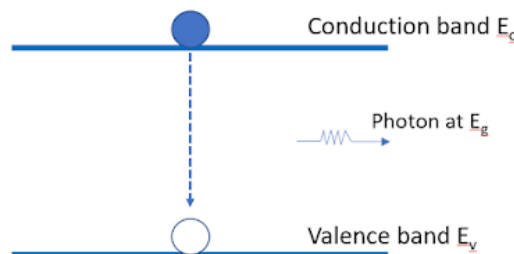
h: σταθερά Planck

c: ταχύτητα φωτός

λ: μήκος κύματος

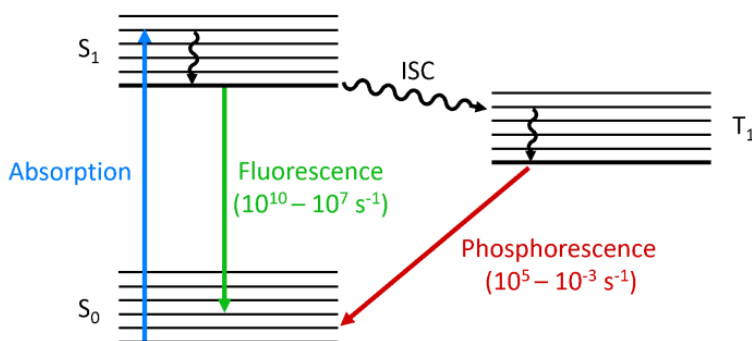
ν: συχνότητα

Η διαδικασία αυτή προκαλεί την δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής (e-h pair), το οποίο, εάν δεν παρεμποδιστεί με κάποιο τρόπο, σπεύδει να επανασυνδεθεί, καθώς το ηλεκτρόνιο αποδιεγείρεται προς την ζώνη σθένους. Κατά την επανασύνδεση και μεταπήδηση του ηλεκτρονίου σε μία άδεια θέση της ζώνης σθένους, εκπέμπεται ενέργεια σε μορφή φωτονίου, ίση με την ενέργεια του ενεργειακού διακένου του υλικού. Η διαδικασία αυτή, φαίνεται στην εικόνα 8.



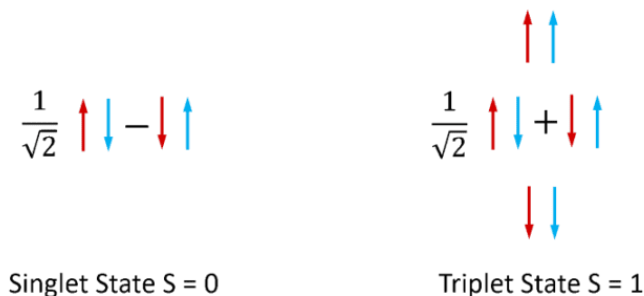
Εικόνα 8: Διαδικασία επανασύνδεσης e-h [10]

Η φωτοφωταύγεια διακρίνεται σε φθορισμό και φωσφορισμό. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο είναι ότι στην πρώτη περίπτωση η εκπομπή του φωτός γίνεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (περίπου $10^{-9} - 10^{-6}$ sec) μετά την απορρόφηση, ενώ στην δεύτερη περίπτωση, η εκπομπή φωτός μπορεί να διαρκέσει από χιλιοστά του δευτερολέπτου έως ώρες. Οι ενεργειακές μεταβατικές διαδικασίες μεταξύ διαφορετικών καταστάσεων περιγράφονται από το διάγραμμα Jablonski, το οποίο απεικονίζεται στην εικόνα 9.



Εικόνα 9: Διάγραμμα Jablonski [11]

Τα ηλεκτρόνια σε σταθερά μόρια υπάρχουν πάντοτε σε ζεύγη και διαθέτουν μία έμφυτη στροφορμή γνωστή ως spin. Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, ανάλογα με την συμμετρία των spin, μπορεί να βρίσκεται σε μία από δύο καταστάσεις. Αν τα spin βρίσκονται σε αντισυμμετρική διαμόρφωση, τότε το συνολικό spin του ζεύγους ηλεκτρονίων είναι μηδέν ($S=0$), αλλιώς αν βρίσκονται σε συμμετρική διαμόρφωση, το συνολικό spin είναι ένα ($S=1$). Έτσι, υπάρχει ένας μοναδικός αντισυμμετρικός συνδυασμός καταστάσεων ζεύγους spin ηλεκτρονίων και τρεις συμμετρικοί συνδυασμοί. Για τον λόγο αυτό, η κατάσταση $S=0$ ονομάζεται singlet, ενώ η κατάσταση $S=1$ ονομάζεται triplet (εικόνα 10).

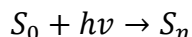


Εικόνα 10: Καταστάσεις βάσει των spin [11]

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το διάγραμμα Jablonski είναι μια γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών μεταβάσεων που συμβαίνουν σε ένα μόριο κατά τη φωτοφωταύγεια. Παρουσιάζει τις βασικές ενεργειακές στάθμες ενός μορίου και τους πιθανούς μηχανισμούς χαλάρωσης. Περιλαμβάνει τρία κύρια σύνολα ενεργειακών καταστάσεων:

- **Ground State S_0** (Θεμελιώδης κατάσταση): Είναι η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας στην οποία βρίσκεται το μόριο σε ισορροπία. Είναι σχεδόν πάντα singlet state.
- **Photoexcited State $S_1, S_2, \dots, S_n$** (Φωτοδιεγερμένη κατάσταση): Το μόριο μπορεί να απορροφήσει ένα φωτόνιο και να μεταφερθεί σε μία από αυτές τις καταστάσεις. Λόγω διατήρησης της στροφορμής είναι, επίσης, singlet state.
- **Excited Triplet State T_1** (Τριπλή διεγερμένη κατάσταση): Προκύπτει μέσω του Intersystem Crossing – ISC, από μία singlet διεγερμένη κατάσταση.

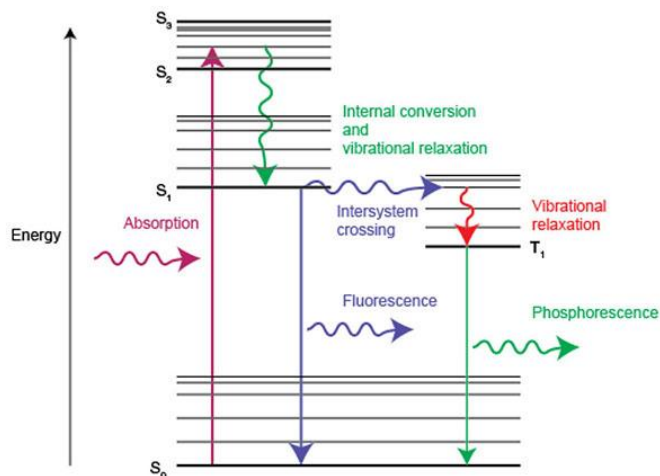
Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται από το μόριο, ένα από τα ηλεκτρόνια προάγεται από την θεμελιώδη κατάσταση S_0 σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο και το μόριο βρίσκεται πλέον σε διεγερμένη κατάσταση S_n , στην περίπτωση της εικόνας στην S_1 . Η διαδικασία αυτή είναι πολύ γρήγορη (περίπου 10^{-15} sec) και ακολουθεί τον κανόνα Franck-Condon, σύμφωνα με τον οποίο μία ηλεκτρονική μεταβολή γίνεται σχεδόν ακαριαία, χωρίς να υφίσταται σημαντική αλλαγή η πυρηνική διαμόρφωση του μορίου [11].



Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι το μόριο μπορεί να χαλαρώσει από μία υψηλή διεγερμένη κατάσταση S_n σε μία χαμηλότερη μέσω μη ακτινοβολικών διεγέρσεων (π.χ. απώλεια ενέργειας μέσω δονήσεων). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται Internal Conversion – IC (εσωτερική μετατροπή) και συμβαίνει σε εξαιρετικά μικρούς χρόνους (picoseconds).

Η αποδιέγερση της κατάστασης S_1 πίσω στην S_0 είναι μία επιτρεπτή μετάβαση, καθώς και οι δύο καταστάσεις έχουν την ίδια πολλαπλότητα spin. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την άμεση φωτοφωταύγεια ($10^{-10} - 10^{-6}$ sec), η οποία ονομάζεται φθορισμός.

Εναλλακτικά, το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδήσει από singlet σε triplet state μέσω αλλαγής spin. Η μετάβαση αυτή συμβαίνει συνήθως σε μόρια με υψηλό βαθμό spin-orbit coupling, το οποίο επιτρέπει την μετάβαση από singlet σε triplet. Η αποδιέγερση της κατάστασης T_1 πίσω στην S_0 είναι spin-forbidden, καθώς οι καταστάσεις έχουν διαφορετική πολλαπλότητα spin, λόγω της διατήρησης της στροφορμής. Ωστόσο, το spin-orbit coupling χαλαρώνει αυτόν τον περιορισμό και καθιστά δυνατή την μετάβαση από T_1 σε S_0 . Λόγω του ότι η μετάβαση είναι spin-forbidden, η φωτοφωταύγεια που εκπέμπεται είναι πολύ αργή και μπορεί να διαρκέσει από χιλιοστά του δευτερολέπτου μέχρι ώρες. Η φωτοφωταύγεια αυτή ονομάζεται φωσφορισμός.



Εικόνα 11: Καταστάσεις διαγράμματος Jablonski [12]

Ένα πιο γενικευμένο διάγραμμα Jablonski παρουσιάζεται στην εικόνα 11 [13].

1.2.1 Ποσοτικές Παράμετροι της Φωτοφωταύγειας

Προκειμένου να χαρακτηριστεί η εκπεμπόμενη φωτοφωταύγεια, γίνεται χρήση των παρακάτω μαθηματικών σχέσεων [13], [14].

- **Quantum Yield** (κβαντική απόδοση)

$$\eta_{PL} = \frac{\text{εκπεμπόμενα φωτόνια}}{\text{απορροφώμενα φωτόνια}}$$

Η κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας, εκφράζει την αποτελεσματικότητα της εκπομπής φωτονίων σε σχέση με τα φωτόνια που έχουν απορροφηθεί. Μπορεί, επίσης, να εκφραστεί βάσει τους ρυθμούς των ακτινοβόλων (k_r) και μη ακτινοβόλων (k_{nr}) αποδιεγέρσεων.

$$\eta_{PL} = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}}$$

Κατά την ακτινοβολούμενη διαδικασία επανασύνδεσης η ενέργεια που απελευθερώνεται, εκπέμπεται ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, σε μορφή φωτονίων. Στην μη ακτινοβολούμενη επανασύνδεση, η ενέργεια απελευθερώνεται σε μορφή φωνονίων και μετατρέπεται σε θερμότητα μέσω ταλαντώσεων.

Όταν $\Phi=1$, το σύστημα χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά αποδοτικό, υποδηλώνοντας ότι κάθε φωτόνιο που απορροφάται οδηγεί σε εκπομπή. Ενώ, όταν $\Phi \approx 0$, η αποδιέγερση γίνεται σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα μέσω μη ακτινοβόλων διαδικασιών.

- **Μετατόπιση Stokes**

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{emission}} - \lambda_{\text{excitation}}$$

Η μετατόπιση Stokes περιγράφει την διαφορά μεταξύ του μήκους κύματος απορρόφησης και του μήκους κύματος εκπομπής. Προκαλείται λόγω μη ακτινοβολικών απωλειών, καθώς πάντοτε ένα τμήμα της ενέργειας που αρχικά δόθηκε, χάνεται κατά την εσωτερική μετατροπή (IC) και αποδίδεται στο περιβάλλον ως θερμότητα.

- **Χρόνος ζωής διεγερμένης κατάστασης**

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

Όπου,

$\tau_r = \frac{1}{k_r}$, ο ακτινοβόλος χρόνος ζωής

$\tau_{nr} = \frac{1}{k_{nr}}$, μη ακτινοβόλος χρόνος ζωής

Ο χρόνος ζωής μίας διεγερμένης κατάστασης είναι ο μέσος χρόνος παραμονής ενός μορίου στην διεγερμένη κατάσταση πριν την εκπομπή φωτονίου. Στην περίπτωση που $k_r \ll k_{nr}$ μειώνεται η διάρκεια ζωής και κατ' επέκταση η απόδοση της φωτοφωταύγειας.

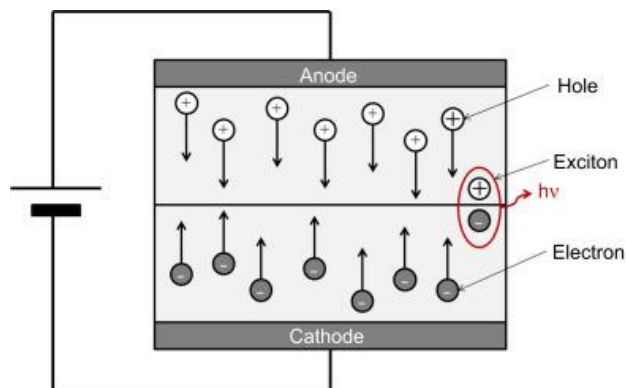
1.2.2 Ηλεκτροφωταύγεια (Electroluminescence EL)

Η ηλεκτροφωταύγεια αποτελεί μία διαφορετική μορφή φωταύγειας από την φωτοφωταύγεια, σύμφωνα με την οποία ένα υλικό εκπέμπει φως ως αποτέλεσμα της διέγερσής του από ένα ηλεκτρικό πεδίο ή ρεύμα. Αποτελεί μία από τις βασικές αρχές λειτουργίας πολλών σύγχρονων τεχνολογιών φωτισμού και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, όπως οι οργανικές/ανόργανες δίοδοι εκπομπής φωτός (OLED/LED) και συμβαίνει κυρίως σε ημιαγωγούς, όπου η επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών προκαλεί εκπομπή φωτός.

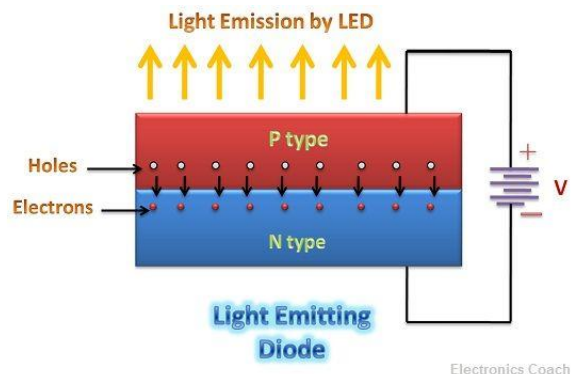
Ένα παράδειγμα λειτουργίας της ηλεκτροφωταύγειας είναι το Light Emitting Diode (LED). Η δομή ενός LED είναι παρόμοια με εκείνη μίας φωτοδιόδου, με την διαφορά, όμως, ότι αντί για

ανάστροφη πόλωση, υποβάλλεται σε ορθή πόλωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων με τις οπές και την εκπομπή φωτονίων [15].

Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ηλεκτροφωταύγειας, καθώς και ενός LED, παρουσιάζονται στις εικόνες 12 και 13 αντίστοιχα [16], [17].



Εικόνα 12: Φαινόμενο Ηλεκτροφωταύγειας [16]



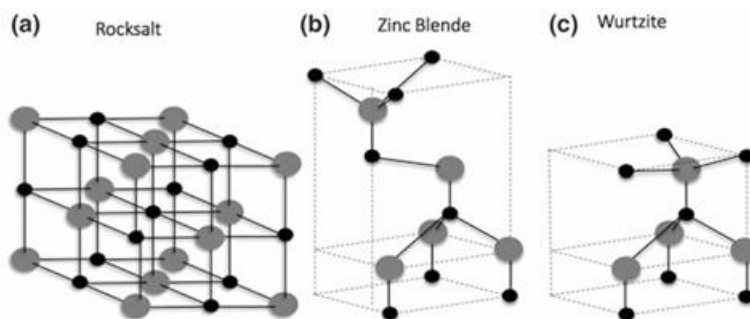
Εικόνα 13: Λειτουργία ενός LED βάσει ηλεκτροφωταύγειας [17]

2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

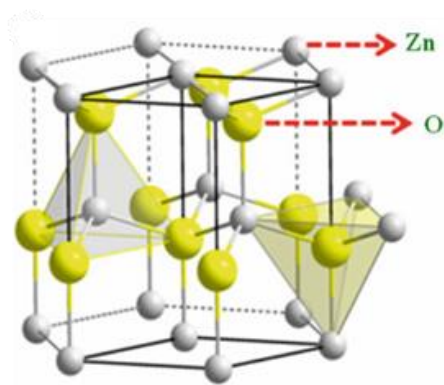
2.1 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) - Δομή και Χαρακτηριστικά

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι ένα από τα πιο πολυσυζητημένα και λειτουργικά ανόργανα υλικά της τελευταίας εικοσαετίας. Πρόκειται για ημιαγωγίμο υλικό ευρέως ενεργειακού χάσματος ($\sim 3.3\text{--}3.4$ eV), που ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων διαφανούς αγωγιμότητας (TCOs - Transparent Conductive Oxides). Η ελκυστικότητα του ZnO οφείλεται στο συνδυασμό μοναδικών φυσικοχημικών, οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, στην αφθονία και μη τοξικότητά του, καθώς και στην ευκολία σύνθεσης του σε διάφορες μορφές, όπως bulk κρυστάλλους, λεπτά υμένα και νανοδομές [18], [19].

Η κρυσταλλική του δομή μπορεί να έχει 3 διαφορετικές μορφές, την wurtzite (B4), zinc blende (B3) και rocksalt (B1). Στις περιπτώσεις B4 και B3, κάθε ανιόν είναι περικυκλωμένο από 4 κατιόντα και το αντίστροφο, κάτι που είναι ευρέως γνωστό για τους ημιαγωγούς ομάδων II-VI, αλλά και για στοιχεία ομάδας IV όπως το πυρίτιο. Από τις 3 αυτές δομές, η εξαγωνική wurtzite αποτελεί την πιο θερμοδυναμικά σταθερή, ενώ υπό συνθήκες όπως υψηλή πίεση, μπορεί να εμφανιστεί η κυβική δομή rocksalt (B1). Η zinc blende (B3) μπορεί να σταθεροποιηθεί και να εμφανιστεί, υπό ανάπτυξη σε κυβικές δομές υποστρωμάτων όπως MgO και Pt/SiO₂/Si. Στην εικόνα 14 φαίνονται οι 3 δομές, ενώ στην εικόνα 15 φαίνεται η εξαγωνική δομή ZnO wurtzite, καθώς και η τετράεδρη γεωμετρία των εναλλασσόμενων επιπέδων Zn και O ατόμων, στο κρυσταλλικό πλέγμα [20].



Εικόνα 14: Οι 3 δομές του ZnO [18]



Εικόνα 15: Εξαγωνική δομή ZnO wurtzite [19]

Συγκρίνοντας με τις δομές zinc blende (B3) και rocksalt (B1), η δομή wurtzite ZnO έχει αποδείξει ότι διαθέτει ενδιαφέροντα οπτικά, ηλεκτρικά και οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά σε μορφές λεπτών φιλμ και νανοδομών.

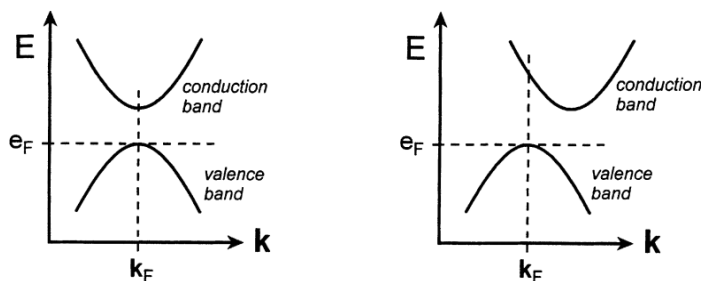
Ηλεκτρονικά, το ZnO παρουσιάζει άμεσο ενεργειακό χάσμα (direct bandgap), το οποίο καθιστά δυνατές τις αποτελεσματικές μεταπτώσεις μεταξύ ζώνης αγωγιμότητας και ζώνης σθένους, χωρίς την ανάγκη πρόσθετης ενέργειας από φωτόνια. Η ενέργεια δέσμευσης εξιτονίων (exciton-binding energy) του ZnO είναι περίπου 60 meV, σημαντικά μεγαλύτερη από άλλων ημιαγωγών όπως του GaN (~25 meV). Αυτό σημαίνει ότι οι εξιτονικές καταστάσεις του ZnO μπορούν να είναι σταθερές και να επιτρέπουν εκπομπή φωτός σε θερμοκρασία δωματίου και άνω [18], [19].

Είναι, επίσης, γνωστό για τις εξαιρετικές μηχανικές και χημικές του ιδιότητες. Διαθέτει σημείο τήξης 1975°C, ενώ είναι αδιάλυτο σε νερό και αλκοόλη, με εξαίρεση την δυνατότητα διάλυσής του σε αραιά οξέα. Παρουσιάζει, επίσης, μεγάλη σκληρότητα (~5 Mohs), υψηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή αντοχή στην ακτινοβολία. Επιπλέον, είναι βιοσυμβατό, τοξικολογικά ασφαλές και οικονομικά βιώσιμο. Αξίζει να αναφερθεί ότι, το ZnO εμφανίζει φαινόμενα μαγνητισμού όταν ντοπάρεται με μεταλλικά ιόντα όπως Μαγγάνιο (Mn) ή Κοβάλτιο (Co), γεγονός που το εντάσσει και στη σφαίρα των μαγνητικών ημιαγωγών για εφαρμογές spintronics. Ολοκληρώνοντας, λόγω της συμβατότητάς του με συμβατικές τεχνολογίες ημιαγωγών και της ευκολίας ενσωμάτωσής του σε διατάξεις πυριτίου (Si), αποτελεί ελκυστικό υλικό για ετεροεπαφές (heterojunctions) και νέες αρχιτεκτονικές αισθητήρων [19].

Τα προαναφερθέντα, λοιπόν, το καθιστούν υποψήφιο για πρωτοκαθεδρία στην βιομηχανία ημιαγωγών, καθώς και κατάλληλο για χρήση, όχι μόνο σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, αλλά και σε ιατρικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές. Οι φωτοανιχνευτές, τα φωτοβολταϊκά, οι πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες, το targeted drug delivery, και το bioimaging, αποτελούν μερικά παραδείγματα από το ευρύ πεδίο αξιοποίησης του ZnO στην σύγχρονη επιστήμη [20].

2.2 Οπτικές και Ηλεκτρικές Ιδιότητες του ZnO

Οι οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO είναι θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση και εφαρμογή του σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Το ZnO είναι ένα υλικό με άμεσο ενεργειακό χάσμα (direct bandgap), γεγονός που σημαίνει ότι η μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους δεν απαιτεί επιπρόσθετη ενέργεια από φωνόνια (κβάντων δόνησης του κρυσταλλικού πλέγματος) και συμβαίνει χωρίς να μεταβληθεί σημαντικά η ορμή (το κυματόνυσμα k) του ηλεκτρονίου. Με άλλα λόγια, τα ελάχιστα ενεργειακά σημεία των δύο ζωνών βρίσκονται ευθυγραμμισμένα στο διάγραμμα ενεργειακής δομής του υλικού. Αυτό οδηγεί σε υψηλή απόδοση εκπομπής φωτός, καθιστώντας το ZnO ιδανικό για LEDs και laser διόδους στην περιοχή UV-ορατού. Αντίθετα, σε περιπτώσεις υλικών έμμεσων ενεργειακών διακένων, όπως το πυρίτιο (Si), η κορυφή της ζώνης σθένους και ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας δεν βρίσκονται στο ίδιο σημείο στον χώρο των κυματορρυθμών (k -space). Δηλαδή, βρίσκονται σε διαφορετικά σημεία του διαγράμματος των ενεργειακών ζωνών. Έτσι, απαιτείται αλλαγή στην ορμή του ηλεκτρονίου μέσω συνεισφοράς φωνονίων για την μετάβαση, με αποτέλεσμα να μειώνεται δραματικά η πιθανότητα εκπομπής. Στο σχήμα 16 φαίνονται οι δύο περιπτώσεις άμεσου και έμμεσου ενεργειακού διακένου [21].



Εικόνα 16: Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό διάκενο [21]

Η τυπική τιμή του ενεργειακού χάσματος του ZnO σε θερμοκρασία δωματίου είναι ~ 3.37 eV, που αντιστοιχεί σε εκπομπή στην υπεριώδη περιοχή. Λόγω της υψηλής ενέργειας δέσμευσης εξιτονίων (~ 60 meV), οι εξιτονικές μεταπτώσεις παρατηρούνται εύκολα ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, σε αντίθεση με άλλους ημιαγωγούς όπως νιτρίδιο του Γαλλίου (Gallium Nitride – GaN).

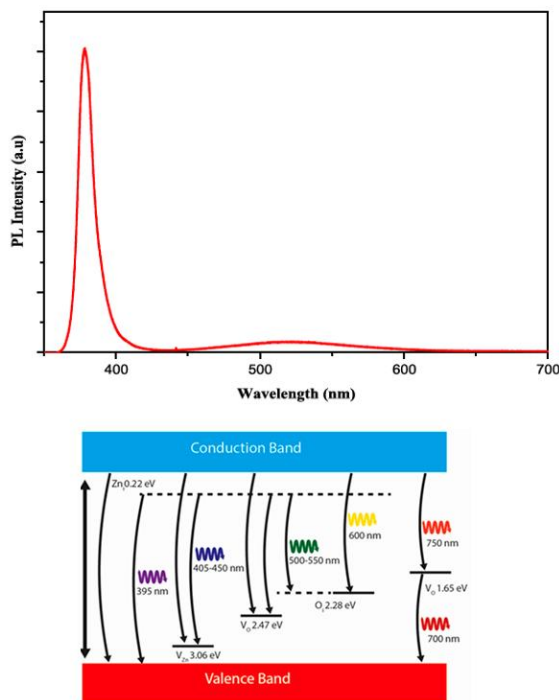
Η φωτοφωταύγεια του ZnO αποτυπώνεται σε δύο περιοχές, την UV (3.1-3.4 eV), λόγω άμεσης επανασύνδεσης ηλεκτρονίων με οπές (εξιτονικές μεταπτώσεις) και στο ορατό (1.9-2.8 eV). Η φωτοφωταύγεια στο ορατό φάσμα είναι ένα από τα πιο χαρακτηριστικά και μελετημένα φαινόμενα του υλικού, και σχετίζεται κυρίως με παρουσία κέντρων παγίδευσης φορτίων που οφείλονται σε ελαττώματα του πλέγματος. Τα πλεγματικά ελαττώματα είναι ατέλειες στο

κρυσταλλικό πλέγμα. Κάθε είδος ατέλειας παγιδεύει φορτία και δημιουργεί ενεργειακές στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου. Οι παγίδες αυτές, επιτρέπουν ακτινοβόλες και μη ακτινοβόλες επανασυνδέσεις, οι οποίες καταλήγουν σε εκπομπή φωτονίων μικρότερης ενέργειας, δηλαδή στο ορατό φάσμα. Τα 4 κυριότερα, εγγενή, ελαττώματα τα οποία προκαλούν ορατή εκπομπή είναι:

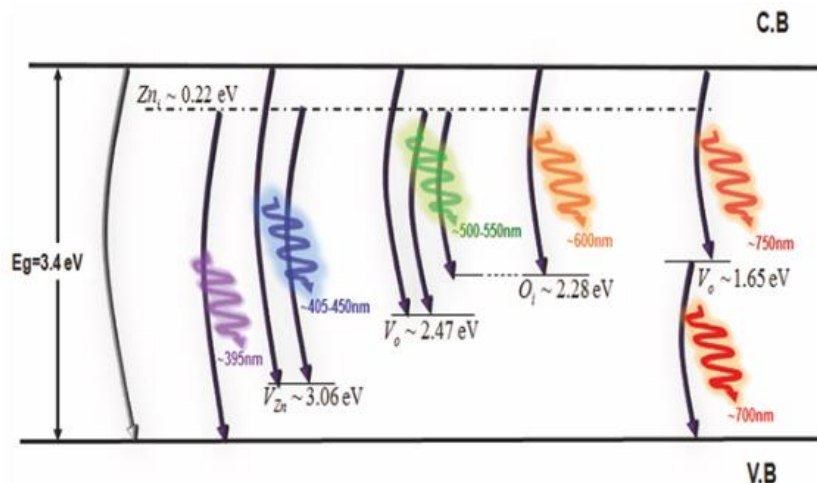
- **Πλεγματικά Κενά Οξυγόνου (Oxygen Vacancies - V_o):** πρόκειται για απουσία ατόμου οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Είναι από τις πιο κοινές κρυσταλλικές ατέλειες και σε αυτές οφείλεται η εκπομπή στο πράσινο (~500-550nm).
- **Πλεγματικά Κενά Ψευδαργύρου (Zinc Vacancies - V_{Zn}):** πρόκειται για απουσία ατόμου Zn στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σχετίζεται με την κίτρινη-πορτοκαλί εκπομπή (~560-620nm).
- **Ενδοπλεγματικά άτομα Zinc (Zinc Interstitials - Zn_i):** πρόκειται για άτομο Zn σε ενδοπλεγματικό σημείο του πλέγματος. Υπεύθυνο για την μπλε εκπομπή (~450-480nm).
- **Ενδοπλεγματικά άτομα Οξυγόνου (Oxygen Interstitials - O_i):** πρόκειται για άτομο O σε ενδοπλεγματικό σημείο του πλέγματος. Υπεύθυνο για την κίτρινη-πορτοκαλί εκπομπή (~550-650nm).

Η ύπαρξη των ατελειών αυτών, προκαλείται από τις συνθήκες κατεργασίας/σύνθεσης τού υλικού, όπως θερμοκρασία, ατμόσφαιρα και χρόνος [18], [20], [22].

Στην εικόνα 17 σχηματίζεται μία τυπική καμπύλη έντασης φωτοφωταύγειας (PL) του ZnO μαζί με ένα σχεδιάγραμμα των διαφόρων ατελειών, ενώ στην εικόνα 18 φαίνονται λίγο πιο καθαρά οι στάθμες και η συσχέτισή τους με τα μήκη κύματος/ενέργειες και την εκπομπή [23], [24], [25], [26], [27].



Εικόνα 17: Καμπύλη PL του ZnO και band diagram εκπομπής [23], [25]



Εικόνα 18: Band Diagram της PL εκπομπής ZnO βάσει ατελειών [24]

Ηλεκτρικά, το ZnO είναι τυπικά n-τύπου ημιαγωγός, λόγω των φυσικών ελαττωμάτων του – τα οποία συζητήθηκαν παραπάνω – καθώς δημιουργούνται ελεύθεροι φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια) και η αγωγιμότητά του οφείλεται κυρίως στους αρνητικά φορτισμένους, αυτούς, φορείς πλειονότητας. Οι χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις αυτών είναι $\sim 10^{17}$ – 10^{20} cm $^{-3}$. Το ZnO εμφανίζει υψηλή ειδική αγωγιμότητα για ημιαγωγό με μεγάλο bandgap, ακριβώς λόγω των ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η n-type φύση του μπορεί να ενισχυθεί με εξωτερική νοθεία (doping), εισάγοντας άτομα ομάδας III (Al, Ga, In για ενίσχυση αγωγιμότητας ή Mn, Co για ενίσχυση μαγνητικών ιδιοτήτων) που λειτουργούν ως δότες. Αυτά τα άτομα, αντικαθιστούν άτομα Zn και προσφέρουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο στο πλέγμα, αυξάνοντας δραστικά την αγωγιμότητα.

Η χρησιμότητα και το επιχείρημα μελέτης και εκμετάλλευσης, λοιπόν, του ZnO για ενεργές διατάξεις φωτοεκπομπής και ανίχνευσης φωτονίων σε φάσμα UV-ορατού, επιβεβαιώνεται και ενισχύεται ακόμη περισσότερο στα μάτια της επιστημονικής κοινότητας.

2.3 Μέθοδοι Ανάπτυξης Νανοδομών ZnO

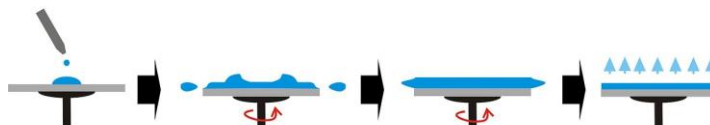
Η ανάπτυξη νανοδομών ZnO αποτελεί έναν από τους πιο ενεργούς ερευνητικούς τομείς στον χώρο των ημιαγωγών και της νανοτεχνολογίας. Η δυνατότητα κατασκευής του ZnO σε διαφορετικές μορφές καθιστά το φάσμα των συνθετικών μεθόδων ιδιαίτερα πλούσιο. Κάθε μέθοδος χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένα πλεονεκτήματα όσον αφορά την καθαρότητα, τον έλεγχο μορφολογίας και την κρυσταλλικότητα του παραγόμενου υλικού.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομές λεπτών υμενίων ZnO, καθώς και οι νανοδομές μορφών νανοσυρμάτων (nanowires-

nanorods). Αυτές επιτυγχάνονται μέσω διαφορετικών μεθόδων εναπόθεσης και ανάπτυξης υλικών πάνω στα επιθυμητά υποστρώματα, όπως η φυγοκέντριση, ο θρυμματισμός και η υδροθερμική μέθοδος.

2.3.1 Φυγοκέντριση (Spin Coating)

Η τεχνική της φυγοκέντρισης (spin coating) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απόθεσης λεπτών υμενίων (thin films) σε υποστρώματα, κυρίως λόγω της απλότητας, της ταχύτητας και της δυνατότητας για ομοιόμορφη επίστρωση. Η διαδικασία ξεκινά με την απόθεση μιας μικρής ποσότητας παχύρρευστης ουσίας διαλυτή στο κέντρο ενός επίπεδου υποστρώματος, συνήθως σε μορφή πλακιδίου. Στη συνέχεια, το υπόστρωμα περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα. Κατά τη διάρκεια της περιστροφής, το διάλυμα διαχέεται φυγόκεντρα και σχηματίζει μια λεπτή στρώση επάνω στο υπόστρωμα. Ταυτόχρονα, ένα μέρος του διαλύτη αρχίζει να εξατμίζεται λόγω της ταχείας κίνησης και της λεπτής μορφής της στρώσης. Για να επιτευχθεί πλήρης στερεοποίηση της εναποτεθειμένης ουσίας, το υπόστρωμα υφίσταται συχνά ανόπτηση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως γύρω στους 100°C, προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του οργανικού διαλύτη. Το τελικό πάχος της στρώσης εξαρτάται από τις επιφανειακές δυνάμεις και την υγροφιλία του υποστρώματος, το ιξώδες του διαλύματος, την ταχύτητα και τον χρόνο περιστροφής, αλλά και τον ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη. Ενδεικτικά, για ένα wafer διαμέτρου τεσσάρων ιντσών (100 mm), χρησιμοποιείται περίπου 3-4 mL όγκου διαλύματος. Στην εικόνα 19 απεικονίζονται σχηματικά τα βήματα της διαδικασίας φυγοκέντρισης [28].



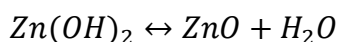
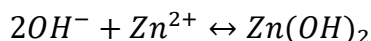
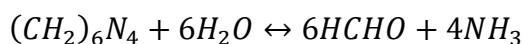
Εικόνα 19: Διαδικασία Φυγοκέντρισης [29]

Στην περίπτωση ανάπτυξης του ZnO, πρέπει πρώτα να εναποτεθεί στρώμα πυρήνωσης (seeding layer) μέσω φυγοκέντρισης, ενός διαλύματος κολλοειδούς-πηκτώματος (sol-gel), φτιαγμένο από ένυδρο οξικό Ψευδάργυρο (Zinc Acetate Dehydrate) και αιθανόλη, το οποίο θα ενισχύσει τον έλεγχο της ανάπτυξης των νανοδομών, με αποτέλεσμα καλύτερη μορφολογία.

2.3.2 Υδροθερμική Μέθοδος Ανάπτυξης – Hydrothermal Growth

Η υδροθερμική μέθοδος ανάπτυξης (hydrothermal growth) είναι μια τεχνική, κατά την οποία χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα ως μέσο ανάπτυξης. Πρόκειται για μια χαμηλού κόστους και απλή στη χρήση μέθοδο, που δεν απαιτεί πολύπλοκο ή ακριβό εξοπλισμό. Η διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως σε κλειστό δοχείο, όπου το διάλυμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και πίεση, επιτρέποντας την ανάπτυξη κρυσταλλικών δομών επάνω σε ένα υπόστρωμα. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ευελιξία στον έλεγχο της μορφολογίας των παραγόμενων δομών, ρυθμίζοντας την θερμοκρασία της κατεργασίας και τον χρόνο ανάπτυξης. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί ποικιλία δομών. Η μέθοδος αυτή, είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη για την ανάπτυξη νανοδομών ZnO, λόγω της ευκολίας σύνθεσης, του χαμηλού ενεργειακού κόστους και της δυνατότητας κάθετης ανάπτυξης πάνω σε υποστρώματα πυριτίου (Si) [30].

Προκειμένου να υπάρξει ελεγχόμενος προσανατολισμός στην κατανομή και την γεωμετρία των σχηματιζόμενων κρυστάλλων και να ενισχυθεί σημαντικά η πυκνότητα και η ομοιομορφία των αναπτυσσόμενων δομών, απαιτείται να έχει προηγηθεί εναπόθεση ZnO seed layers (επιστρώσεις σπόρων), μέσω φυγοκέντρισης ή θρυμματισμού (sputtering). Η παρασκευή του διαλύματος ανάπτυξης, πραγματοποιείται μέσω ανάμειξης και αντίδρασης ένυδρου Νιτρικού Ψευδάργυρου (Zinc Nitrate Hexahydrate) και εξαμεθυλενοτετραμίνης (Hexamethylenetetramine – HMTA), με διαλύτη απιονισμένο νερό (DI water). Το HMTA συμβάλλει στην ανάπτυξη των νανοδομών και δρα ως ρυθμιστής pH. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάπτυξη του ZnO είναι οι εξής [31]:

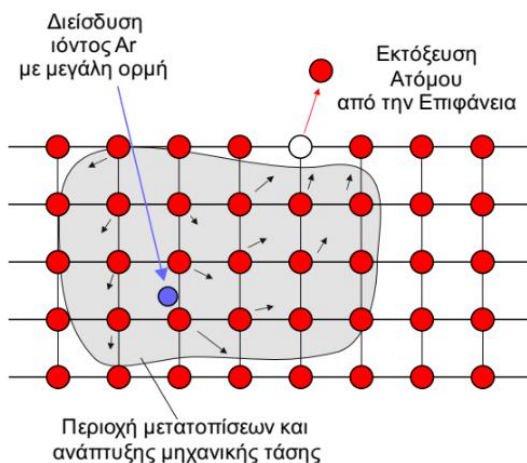


2.3.3 Ιοντοβολή (Sputtering)

Η ιοντοβολή (sputtering) αποτελεί μια φυσική μέθοδο απόθεσης υλικού πάνω σε ένα υπόστρωμα και ανήκει στις τεχνικές φυσικής απόθεσης ατμών (PVD – Physical Vapor Deposition), όπως και η εξάχνωση. Το χαρακτηριστικό αυτών των μεθόδων είναι ότι το υλικό μεταφέρεται στην αέρια φάση και αποτίθεται στο υπόστρωμα χωρίς να πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις, δηλαδή χωρίς τη δημιουργία νέων χημικών δεσμών. Η βασική διαφορά της ιοντοβολής από την εξάχνωση έγκειται στον τρόπο με τον οποίο τα άτομα του υλικού εισέρχονται στην αέρια φάση. Ενώ στην

εξάχνωση αυτό συμβαίνει μέσω θερμικής διέγερσης, στον θρυμματισμό τα άτομα αποκολλώνται από μια συμπαγή επιφάνεια με τη βοήθεια ιονισμένων σωματιδίων [28].

Συγκεκριμένα, στην ιοντοβολή, το υλικό προς απόθεση βρίσκεται σε μορφή συμπαγούς δίσκου ή πλάκας, που ονομάζεται στόχος (target), και τοποθετείται απέναντι από το υπόστρωμα σε έναν θάλαμο κενού, με ένα βαρύ αδρανές αέριο, συνήθως αργό (Ar). Εφαρμόζεται ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο συνεχούς ρεύματος (DC), τάξης μεγέθους 1 kV/cm, το οποίο προκαλεί ιονισμό των ατόμων του αερίου και δημιουργία πλάσματος. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται προς τον αρνητικά φορτισμένο στόχο, όπου προσκρούουν με υψηλή κινητική ενέργεια. Κατά τη σύγκρουση, μέρος της ενέργειας μεταφέρεται στα άτομα της επιφάνειας του στόχου, προκαλώντας διαδοχικές μετατοπίσεις εντός της ατομικής δομής. Αν η ενέργεια είναι επαρκής, κάποια άτομα αποκολλώνται από την επιφάνεια και ταξιδεύουν διαμέσου του θαλάμου, καταλήγοντας στο υπόστρωμα ή σε άλλα σημεία του θαλάμου, όπου και αποτίθενται. Η διαδικασία αυτή, παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 20.

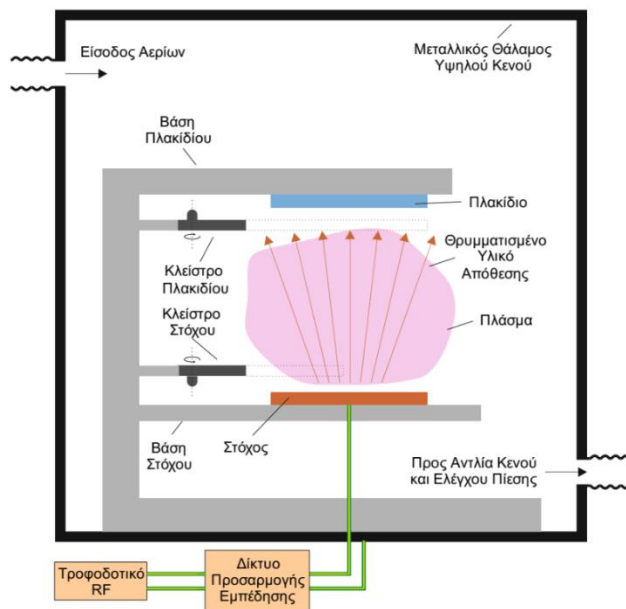


Εικόνα 20: Διαδικασία sputtering [28]

Η διαδικασία αυτή, όταν βασίζεται στη χρήση συνεχούς ηλεκτρικού πεδίου, ονομάζεται θρυμματισμός συνεχούς ρεύματος (DC sputtering) και εφαρμόζεται κυρίως σε αγωγικά υλικά. Στην πράξη, για να αυξηθεί η απόδοση της διαδικασίας, ο θρυμματισμός συνδυάζεται με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, είτε μέσω μόνιμων μαγνητών είτε μέσω ηλεκτρομαγνητών, κοντά στην επιφάνεια του στόχου. Το μαγνητικό πεδίο προκαλεί την παγίδευση των ηλεκτρονίων κοντά στον στόχο και την κυκλική κίνηση αυτών, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα ιονισμού του αερίου και ενισχύει τη σταθερότητα και πυκνότητα του πλάσματος. Έτσι, μειώνεται η απαίτηση για υψηλό ηλεκτρικό ρεύμα και αυξάνεται ο ρυθμός απόθεσης. Αυτή η παραλλαγή της τεχνικής είναι γνωστή ως θρυμματισμός μαγνητρονίου (magnetron sputtering) και είναι από τις πιο διαδεδομένες στην κατασκευή λεπτών στρώσεων υλικών.

Για την απόθεση μονωτικών ή μη αγωγίμων υλικών, όπως το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ή το οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3), χρησιμοποιείται η τεχνική του θρυμματισμού ραδιοσυχνοτήτων (RF sputtering). Σε αυτή την περίπτωση, η δημιουργία του πλάσματος δεν γίνεται με συνεχές αλλά με εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο υψηλής συχνότητας, συνήθως 13.56 MHz, με ένταση περίπου 0.1 kV/cm. Για τη σωστή λειτουργία της διάταξης και την αποτελεσματική μεταφορά ισχύος στο πλάσμα, χρησιμοποιούνται κυκλώματα προσαρμογής εμπέδησης (impedance matching), τα οποία μειώνουν την απαιτούμενη ένταση ρεύματος και βελτιώνουν τη σταθερότητα της διαδικασίας. Επιπλέον, το ηλεκτρικό κύκλωμα περιλαμβάνει έναν πυκνωτή φραγμού (blocking capacitor), ο οποίος επιτρέπει τη συσσώρευση αρνητικού δυναμικού στον στόχο. Αυτό οδηγεί σε επιτάχυνση των θετικών ιόντων προς τον στόχο, επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία θρυμματισμού όπως και στην περίπτωση του DC sputtering [28].

Μία επιπλέον δυνατότητα που προσφέρει η διάταξη RF είναι η αντιστροφή της κατεύθυνσης του πλάσματος. Αντί να επιταχύνονται τα ιόντα προς τον στόχο, αυτά μπορούν να κατευθυνθούν προς το υπόστρωμα, προκαλώντας επιφανειακή εγχάραξη (etching). Αυτή η ιδιότητα αξιοποιείται για τον προκαταρκτικό καθαρισμό των υποστρωμάτων ακριβώς πριν από την έναρξη της απόθεσης, χωρίς να απαιτείται η απομάκρυνσή τους από το θάλαμο. Έτσι, αποφεύγεται η επαφή με τον αέρα και τυχόν ρύπους, γεγονός που αυξάνει σημαντικά την καθαρότητα και την ποιότητα της τελικής στρώσης. Στην εικόνα 21 φαίνεται, σχεδιαστικά, ένα σύστημα RF sputtering.



Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος RF sputtering [28]

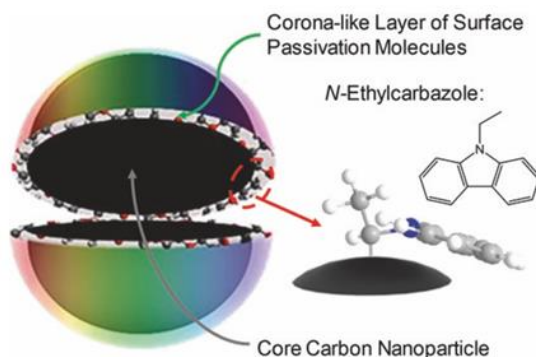
Ο θρυμματισμός, συνολικά, είναι μία ιδιαίτερα ευέλικτη και αξιόπιστη μέθοδος φυσικής απόθεσης ατμών. Παρέχει τη δυνατότητα για ακριβή έλεγχο του πάχους και της σύστασης των παραγόμενων

στρώσεων, είναι κατάλληλη για ευρύ φάσμα υλικών, και απαιτεί σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες διεργασίας, καθιστώντας την κατάλληλη για ευαίσθητα υποστρώματα ή σύνθετες δομές μικροηλεκτρονικής.

2.4 Carbon Dots (CDs) – Νανοτελείες Άνθρακα

Τα Carbon Dots (CDots), αποτελούν μια ιδιαίτερα υποσχόμενη κατηγορία νανοϋλικών με σημαντικές εφαρμογές στις επιστήμες των υλικών, της ενέργειας και της βιοϊατρικής. Ο όρος “carbon dots” αναφέρεται σε νανοσωματίδια άνθρακα, τα οποία διαθέτουν οργανικές ή ανόργανες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά τους, συνήθως μέσω διαδικασιών παθητικοποίησης (passivation).

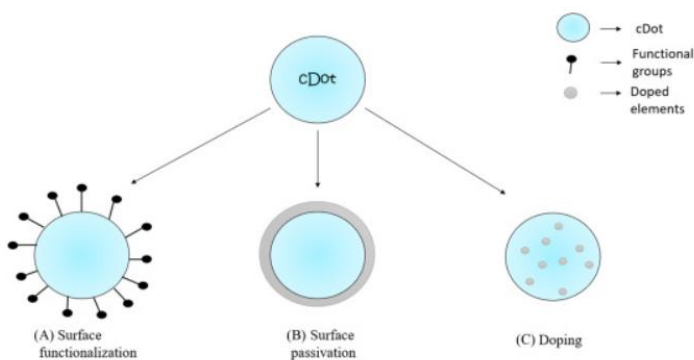
Η αρχική ανακάλυψή τους έγινε το 2006, όταν η ομάδα του Sun εντόπισε φωταυγείς προσμίξεις κατά τη διάρκεια καθαρισμού λειτουργικών νανοσωλήνων άνθρακα. Οι προσμίξεις αυτές, που αρχικά θεωρήθηκαν ανεπιθύμητες, αποδείχτηκαν νανοσωματίδια άνθρακα με εξαιρετικά οπτικά χαρακτηριστικά. Η απόδοση φωταύγειας τους ήταν τόσο εντυπωσιακή ώστε γρήγορα καθιερώθηκαν ως ξεχωριστή κατηγορία υλικών [32].



Εικόνα 22: Δομή ενός Carbon Dot [32]

Αυτά που ξεχωρίζουν τα CDots από άλλα νανοϋλικά είναι η υψηλή φωτοφωταύγεια, η εξαιρετική χημική και φωτοχημική σταθερότητα, η χαμηλή τοξικότητα που τους καθιστά κατάλληλους για βιολογικές εφαρμογές, καθώς και η ευελιξία τροποποίησης των ιδιοτήτων τους. Η επιφανειακή παθητικοποίηση (surface passivation) είναι κρίσιμη για την ενίσχυση των ιδιοτήτων τους. Μέσω κατάλληλης χημικής τροποποίησης, παθητικοποιούνται τα επιφανειακά ελαττώματα, ενισχύοντας τις φωτονικές ιδιότητες και σταθεροποιώντας τις παγίδες φορτίου.

Η παθητικοποίηση της επιφάνειας είναι μια διαδικασία που προσφέρει σταθερότητα στην επιφάνεια των CDots και αυξάνει τη διάρκεια ζωής τους. Η γυμνή επιφάνειά τους είναι επιρρεπής σε ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε εξασθένηση των οπτοηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων. Η παθητικοποίηση της επιφάνειας μπορεί να σχηματίσει ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα, το οποίο τα απομονώνει από την άμεση έκθεση σε προσμείξεις, καθώς και βελτιώνει την ένταση του φθορισμού τους. Πολλών ειδών πολυμερή και οργανικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παράγοντες παθητικοποίησης. Οι παράγοντες παθητικοποίησης της επιφάνειας δεν πρέπει να περιέχουν chromophores για το ορατό ή το κοντινό υπεριώδες φάσμα, ώστε να μην εκπέμπουν στο ορατό μήκος κύματος, επιβεβαιώνοντας έτσι τη φαινόμενη φωταύγεια των παθητικοποιημένων νανοτελειών άνθρακα [33].



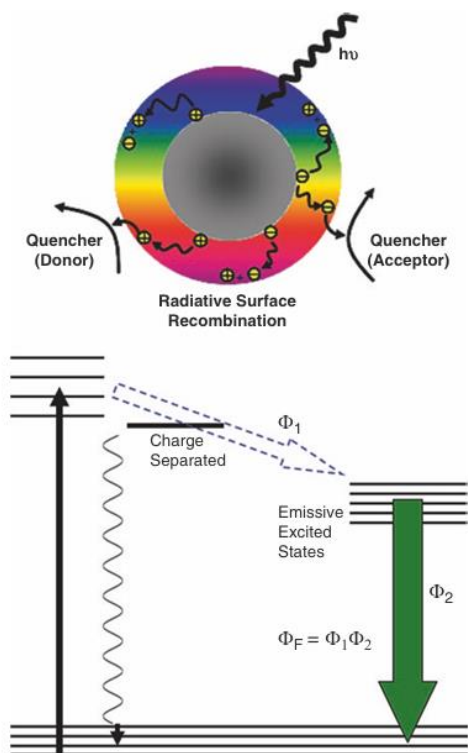
Εικόνα 23: Μηχανισμοί ενεργοποίησης επιφάνειας CDs (A) τροποποίηση με λειτουργικές ομάδες (B) passivation (C) doping [33]

2.4.1 Ιδιότητες και Μέθοδοι Σύνθεσης

Τα CDots εμφανίζουν πληθώρα φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Το μέγεθός τους κυμαίνεται συνήθως από 2 έως 10 nm και έχει καθοριστική σημασία για τις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιοτητές τους, καθώς όσο μειώνεται το μέγεθος, τόσο ενισχύεται ο κβαντικός περιορισμός (quantum confinement). Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά των CDots είναι η φωτοφωταύγεια, δηλαδή η εκπομπή φωτός μετά από φωτεινή διέγερση. Αυτή η ιδιότητα τα καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικά για εφαρμογές που απαιτούν φωταύγεια, όπως η βιοαπεικόνιση και οι φωτοαισθητήρες.

Η φωτοφωταύγεια των CDots οφείλεται στην παγίδευση ηλεκτρονίων και οπών σε ενεργειακές καταστάσεις επιφανείας, οι οποίες σχηματίζονται, λόγω δομικών ατελειών και λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Μετά την απορρόφηση φωτονίου και τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, η επιστροφή στην θεμελιώδη κατάσταση συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου, δηλαδή από φθορισμό. Η απόδοση αυτής της εκπομπής (quantum yield) επηρεάζεται από την ποιότητα της παθητικοποίησης. Επιφανειακές ομάδες όπως

πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), αμίνες ή πολυηλεκτρολύτες έχουν αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματικές στην παθητικοποίηση επιφανειακών παγίδων και στην ενίσχυση της εκπομπής.

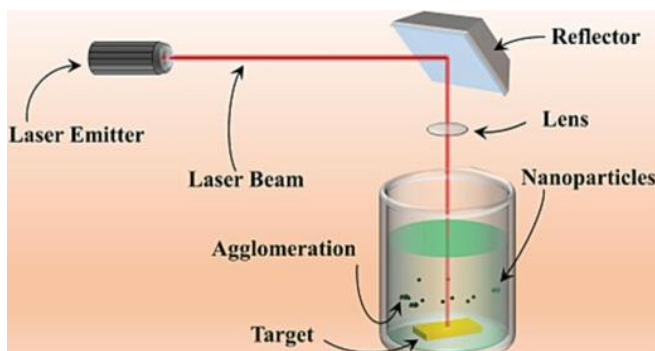


Εικόνα 24: Μηχανισμός απορρόφησης και φθορισμού [32]

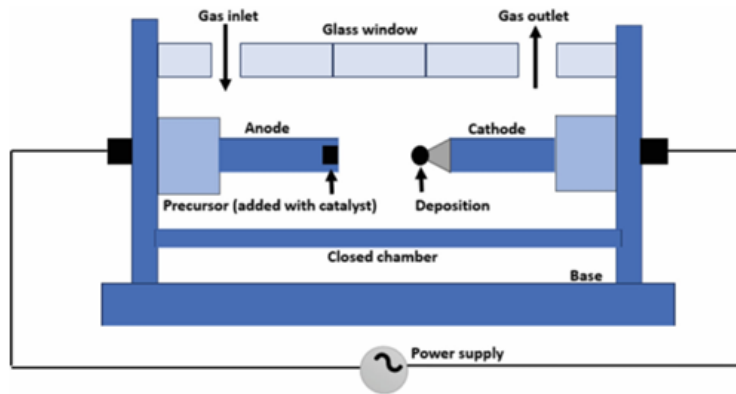
Η εκπομπή φωτός από τα CDots είναι συχνά εξαρτώμενη από το μήκος κύματος της διέγερσης, κάτι που σχετίζεται με το μέγεθος και την δομή τους. Παρότι αυτό το φαινόμενο μπορεί να περιορίζει την μονοχρωματικότητα της εκπομπής, προσφέρει ευελιξία για πολύχρωμες ή ρυθμιζόμενες εφαρμογές. Η φωτοφωταύγεια μπορεί επίσης να τροποποιηθεί μέσω doping ή μέσω τροποποιήσεων στην επιφάνεια. Επίσης, εμφανίζουν εξαιρετική χημική και φωτοχημική σταθερότητα. Είναι ανθεκτικά σε οξειδωτικά και όξινα περιβάλλοντα, παρουσιάζουν σταθερή συμπεριφορά υπό συνεχή ακτινοβολία και δεν αποσυντίθενται εύκολα, ακόμα και υπό έντονη φωτοδιέγερση. Αυτές οι ιδιότητες προκύπτουν από τη σταθερή τους δομή και την αποτελεσματική παθητικοποίηση της επιφάνειας.

Η σύνθεση των CDots γίνεται με δύο κύριες προσεγγίσεις: top-down και bottom-up. Οι top-down μέθοδοι βασίζονται στη διάσπαση μεγαλύτερων δομών άνθρακα, όπως με laser ablation, arc discharge ή οξείδωση άνθρακα. Η μέθοδος laser ablation επιτυγχάνει υψηλή καθαρότητα αλλά είναι δαπανηρή. Η arc discharge είναι πιο προσιτή και επιτρέπει τροποποιήσεις με προσμίξεις, όπως μέταλλα. Η οξείδωση μέσω ισχυρών οξέων δημιουργεί νανοσωματίδια με ενεργές

επιφανειακές ομάδες. Στις εικόνες 25 και 26 φαίνονται οι διατάξεις των μεθόδων laser ablation και arc discharge αντίστοιχα.

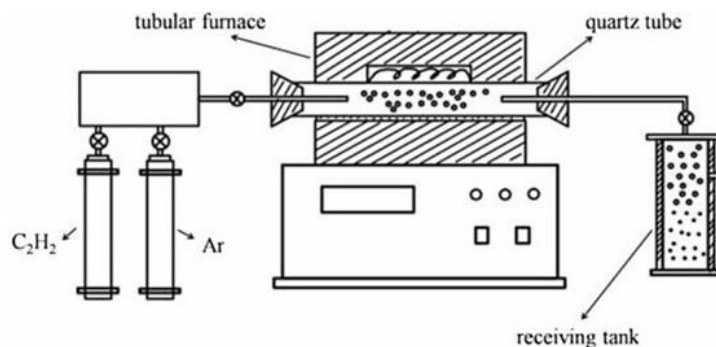


Εικόνα 25: Laser ablation [34]



Εικόνα 26: Arc discharge [35]

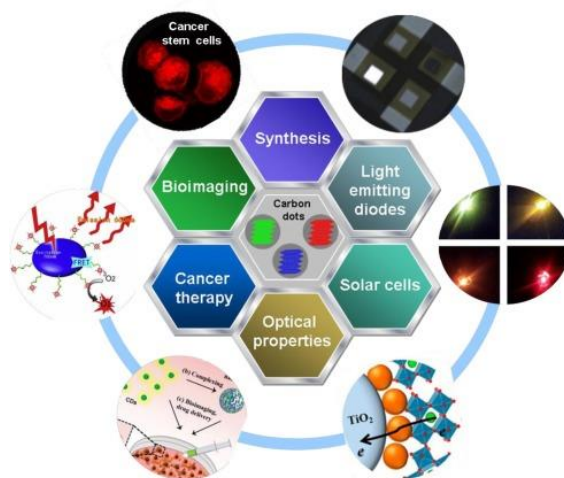
Οι bottom-up μέθοδοι περιλαμβάνουν την ανθρακοποίηση οργανικών μορίων ή πολυμερών, είτε μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας (π.χ. κιτρικό οξύ) είτε με θερμική πυρόλυση. Οι μέθοδοι μικροκυμάτων είναι γρήγορες αλλά συχνά οδηγούν σε προϊόντα με ανεπαρκή βαθμό ανθρακοποίησης. Η επιλογή του πρόδρομου υλικού, η θερμοκρασία επεξεργασίας και η παρουσία επιπρόσθετων μορίων παίζουν καθοριστικό ρόλο στο τελικό προϊόν. Στην εικόνα 27 φαίνεται σχηματική απεικόνιση CVD διάταξης για σύνθεση CDots από αέριο ακετυλένιο [36].



Εικόνα 27: CVD διάταξη για σύνθεση CDs [36]

2.4.2 Εφαρμογές και Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις

Οι εφαρμογές των CDots είναι εκτενείς και αγγίζουν πολλούς τομείς της τεχνολογίας. Στον τομέα της βιοϊατρικής, τα CDots χρησιμοποιούνται στην κυτταρική και *in vivo* απεικόνιση, καθώς λόγω της εξαιρετικής τους βιοσυμβατότητας μπορούν να εισαχθούν σε έμβια συστήματα χωρίς τοξικές επιδράσεις. Η υψηλή φωτοφωταύγεια τους επιτρέπει την εύκολη εντοπισιμότητα ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ η σταθερότητά τους διασφαλίζει διαρκή σήματα [32].



Εικόνα 28: Εφαρμογές των CDs σε διάφορα πεδία [37]

Σε διατάξεις αισθητήρων, τα CDots χρησιμοποιούνται ως φθορίζοντα μέσα ανίχνευσης μεταβολών στο περιβάλλον, όπως αλλαγές pH, παρουσία βαρέων μετάλλων ή βιομορίων. Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν την εκπομπή φωτός και καταγράφονται με φασματοφωτομετρικές ή

μικροσκοπικές τεχνικές. Λόγω της ευαισθησίας τους, έχουν προταθεί για χρήση σε ιατρικά διαγνωστικά, ανάλυση νερού και τροφίμων, αλλά και ως βάση για wearable τεχνολογίες αισθητήρων.

Σε εφαρμογές φωτοδυναμικής θεραπείας, οι CDots μπορούν να δημιουργούν αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS) όταν ακτινοβολούνται με φως συγκεκριμένου μήκους κύματος. Αυτή η ιδιότητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη θεραπεία καρκινικών κυττάρων και μικροβιακών λοιμώξεων, καθώς επιτρέπει την τοπική και ελεγχόμενη δράση χωρίς γενικευμένες παρενέργειες.

Στον τομέα της φωτοκατάλυσης, τα CDots δρουν ως ενεργοποιητές ή υποβοηθητικά υλικά για την αποδόμηση οργανικών ρύπων ή για την παραγωγή υδρογόνου μέσω διαχωρισμού του νερού. Ο συνδυασμός CDots με TiO_2 ή ZnO έχει δείξει ενισχυμένη αποδοτικότητα, κυρίως λόγω της αυξημένης απορρόφησης στο ορατό φάσμα και της ταχείας μεταφοράς φορτίων. Για τον λόγο αυτό, ο συνδυασμός αυτός έχει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον και για διατάξεις αισθητήρων ανίχνευσης φωτός.

Οι οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές των CDots είναι από τις πιο ελπιδοφόρες. Στις φωτεινές διόδους (LEDs), τα CDots χρησιμοποιούνται ως ενεργά υλικά εκπομπής, ενσωματωμένα σε πολυμερικά φιλμ ή υβριδικές διατάξεις. Η δυνατότητα ρύθμισης της εκπομπής από μπλε έως κόκκινο καθιστά τα CDots ιδανικούς για RGB συστήματα φωτισμού και οθόνες. Στα φωτοβολταϊκά, μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως απορροφητικά υλικά είτε ως ενδιάμεσα στρώματα που διευκολύνουν τη μεταφορά φορτίων. Συνδυασμοί με οργανικά πολυμερή έχουν δείξει υποσχόμενα αποτελέσματα ως προς την ενεργειακή απόδοση και τη σταθερότητα [32].

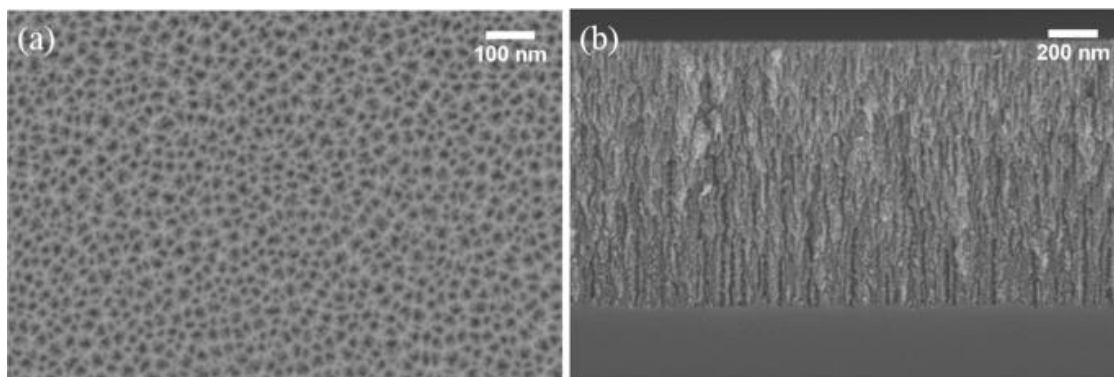
2.5 Πορώδες Πυρίτιο – Porous Silicon (pSi)

Το πορώδες πυρίτιο (porous silicon, pSi) αποτελεί μία ιδιαίτερη μορφή του πυριτίου, στην οποία η στερεή φάση του ημιαγωγού εμπεριέχει ένα πολύπλοκο και ελεγχόμενο δίκτυο πόρων σε νανοκλίμακα. Η ανακάλυψή του άλλαξε ριζικά την αντίληψη για τις ιδιότητες και τις δυνατότητες του κρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο παραδοσιακά χρησιμοποιείται ως βασικό υλικό στην κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων. Η ύπαρξη των πόρων οδηγεί σε θεμελιώδεις αλλαγές τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές ιδιότητες του υλικού, επιτρέποντας τη χρήση του σε εφαρμογές που κυμαίνονται από τη βιοϊατρική και τις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, έως την αποθήκευση ενέργειας [38].

Η πρώτη εμφάνιση του πορώδους πυριτίου στη βιβλιογραφία ανάγεται στη δεκαετία του 1950, όταν ο Arthur Uhler ανέπτυξε την τεχνική της ηλεκτροχημικής διάβρωσης πυριτίου σε διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF). Παρά το γεγονός ότι η τεχνική αυτή καταγράφηκε ως εργαλείο για τη μικροδιαμόρφωση επιφανειών, δεν αναγνωρίστηκε αμέσως η ευρύτερη σημασία του φαινομένου της πορογένεσης. Μόνο μετά από τέσσερις δεκαετίες, όταν διαπιστώθηκε ότι το πορώδες πυρίτιο

μπορεί να εκπέμπει έντονο ορατό φως σε θερμοκρασία δωματίου, πυροδοτήθηκε εκτενές επιστημονικό ενδιαφέρον. Η παρατήρηση της φωτοφωταύγειας αποτέλεσε σημείο καμπής, καθώς το συμπαγές πυρίτιο είναι έμμεσος ημιαγωγός και συνεπώς εξαιρετικά αναποτελεσματικό ως υλικό εκπομπής φωτός. Η νέα αυτή συμπεριφορά του πορώδους πυριτίου, η οποία αποδίδεται στη νανοδομημένη φύση του και στα φαινόμενα περιορισμού κβαντικού μεγέθους (quantum confinement), προσέφερε τη δυνατότητα ανάπτυξης φωτονικών διατάξεων βασισμένων στο πυρίτιο, κάτι που θεωρούνταν ανέφικτο με τα έως τότε δεδομένα [38].

Η φυσική μορφή του πορώδους πυριτίου χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ενός δικτύου πόρων με ελεγχόμενο μέγεθος και γεωμετρία. Οι πόροι μπορεί να είναι μικροσκοπικοί, διαστάσεων μερικών νανομέτρων, ή μεγαλύτεροι, ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης και την αρχική δομή του πυριτίου. Στη βιβλιογραφία γίνεται διάκριση μεταξύ μικροπορώδους (με διάμετρο πόρων μικρότερη από 2 nm), μεσοπορώδους (με διαμέτρους μεταξύ 2 και 50 nm), και μακροπορώδους πυριτίου (με πόρους άνω των 50 nm). Η δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους των πόρων καθώς και της τοπολογίας και της κανονικότητάς τους είναι κρίσιμη, καθώς επηρεάζει άμεσα τις μηχανικές, ηλεκτρικές, οπτικές και χημικές ιδιότητες του τελικού υλικού. Στην εικόνα 29 φαίνεται μία τυπική μορφολογία του pSi με χρήση SEM, αριστερά top-view, δεξιά cross-sectional view [39].



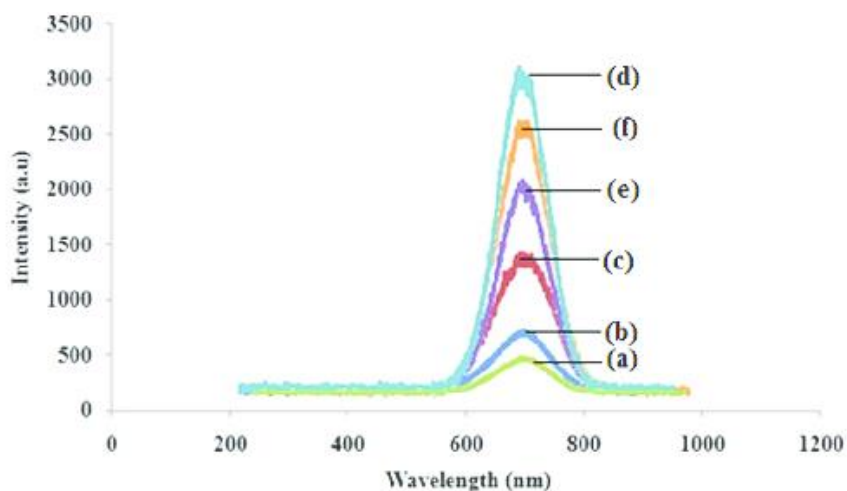
Εικόνα 29: Μορφολογία πόρων pSi μέσω SEM. (a) top-view (b) cross-section [39]

2.5.1 Ιδιότητες και Τρόποι Παρασκευής του pSi

Το πορώδες πυρίτιο διακρίνεται για τον πλούτο και την πολυπλοκότητα των ιδιοτήτων του, οι οποίες αποκλίνουν σημαντικά από εκείνες του συμπαγούς πυριτίου. Οι ιδιότητες αυτές δεν είναι μόνο αποτέλεσμα της παρουσίας των πόρων, αλλά προκύπτουν από τη συνδυαστική επίδραση παραμέτρων όπως το ποσοστό πορώδους, το πάχος των τοιχωμάτων του δικτύου, η κρυσταλλική δομή των νανοκρυστάλλων, η χημεία της επιφάνειας και ο τρόπος παρασκευής. Η δυνατότητα προσαρμογής των ιδιοτήτων μέσω ελέγχου των παραμέτρων αυτών αποτελεί τη βάση για την

τεχνολογική αξιοποίηση του υλικού σε εφαρμογές όπου απαιτούνται ειδικά οπτικά, ηλεκτρικά ή βιοχημικά χαρακτηριστικά [38].

Η πιο εντυπωσιακή οπτική ιδιότητα του πορώδους πυριτίου είναι η φωτοφωταύγεια, δηλαδή η ικανότητά του να εκπέμπει φως ύστερα από διέγερση με υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται από τον νανομετρικό περιορισμό των φορέων φόρτισης εντός των τοιχωμάτων του πλέγματος, καθώς και από τις επιφανειακές καταστάσεις και τις χημικές ομάδες που καλύπτουν το πορώδες. Το μήκος κύματος της εκπομπής εξαρτάται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Όσο μικρότερη η δομή, τόσο μεγαλύτερη η ενεργειακή διαφορά και συνεπώς τόσο περισσότερο μεταβάλλεται η εκπεμπόμενη ακτινοβολία. Επιπλέον, η οξείδωση, η παθητικοποίηση με υδρογόνο, η προσθήκη οργανικών ομάδων ή ο συνδυασμός τους επηρεάζουν την ένταση, τη διάρκεια ζωής και τη φασματική κατανομή της εκπεμπόμενης φωταύγειας. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι η ατελής παθητικοποίηση επιτρέπει την ύπαρξη παγίδων επιφανειακών καταστάσεων που δρουν ως κέντρα μη ακτινοβόλας επανασύνδεσης (non-radiative recombination). Η φωτοφωταύγεια του pSi μπορεί να εμφανιστεί ως ευρύ φάσμα εκπομπής, ανάλογα με τη δομή και τον τρόπο παρασκευής. Στην εικόνα 30 φαίνεται ένα τυπικό γράφημα έντασης φωτοφωταύγειας pSi (~700nm), όπου οι διαφορές στην ένταση των κορυφών οφείλονται στις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των πόρων [40].



Εικόνα 30: Κορυφές PL pSi διαφορετικών πυκνοτήτων ρεύματος [40]

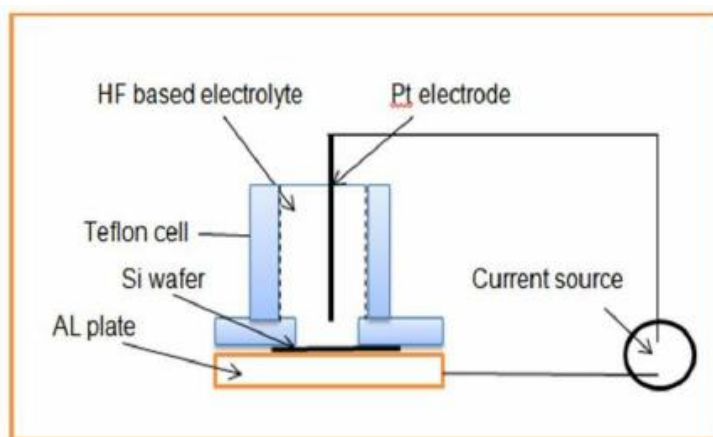
Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, η εισαγωγή πορογενών δομών στο πυρίτιο οδηγεί σε σημαντικές μεταβολές στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Καθώς οι νανοκρυσταλλίτες διαχωρίζονται από κενό ή οξείδιο, η ροή ρεύματος εξαρτάται κυρίως από μηχανισμούς σήραγγας (tunneling) και θερμοενεργοποιούμενης μεταφοράς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικότητας των φορέων, τη μη γραμμικότητα στα χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης και την εμφάνιση φαινομένων όπως ο αρνητικός συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας. Ανάλογα με την εφαρμογή, οι ιδιότητες

αυτές μπορεί να είναι είτε ευνοϊκές (π.χ. σε θερμοηλεκτρικές διατάξεις) είτε περιοριστικές (π.χ. σε αισθητήρες τάσης). Σε δομικό επίπεδο, το pSi μπορεί να χαρακτηριστεί από την κρυσταλλικότητα των τοιχωμάτων του, το πάχος αυτών, την τοπολογία των πόρων και την κατανομή του πορώδους κατά το πάχος. Η διατήρηση της κρυσταλλικής φύσης του πλέγματος αποτελεί πλεονέκτημα για ηλεκτρονικές εφαρμογές, ενώ σε άλλες περιπτώσεις η μερική ή πλήρης άμορφη δομή μπορεί να είναι επιθυμητή, όπως για καταλυτικές ή φωτοκαταλυτικές διεργασίες [38].

Η θερμική αγωγιμότητα του pSi είναι δραστικά μειωμένη σε σχέση με το συμπαγές υλικό, λόγω της παρουσίας πόρων και της διακοπής της συνέχειας του πλέγματος. Η τιμή αυτή μπορεί να μειωθεί κατά δύο ή τρεις τάξεις μεγέθους, καθιστώντας το υλικό ελκυστικό για εφαρμογές θερμομονωτικών επικαλύψεων ή θερμικής απομόνωσης σε μικροσυστήματα (MEMS). Παρόμοια μείωση παρουσιάζεται και στις ελαστικές σταθερές, καθιστώντας το pSi πιο εύθραυστο αλλά και πιο ευπροσάρμοστο σε μικρομηχανικές εφαρμογές με απαιτήσεις ευκαμψίας ή χαμηλού βάρους.

Η χημική δραστηριότητα του πορώδους πυριτίου οφείλεται κυρίως στην τεράστια ειδική επιφάνεια και την παρουσία επιφανειακών δεσμών πυριτίου-υδρογόνου ή πυριτίου-οξυγόνου. Το υλικό μπορεί να τροποποιηθεί χημικά ώστε να φέρει λειτουργικές ομάδες (π.χ. καρβοξύλια, αμίνες, αλκυλικές αλυσίδες), γεγονός που το καθιστά ιδανικό υπόστρωμα για τη σύνδεση βιομορίων, φαρμακευτικών ενώσεων ή πολυμερών. Η δυνατότητα αυτή είναι θεμελιώδης για βιοαισθητήρες, κατευθυνόμενη αποδέσμευση φαρμάκων ή συστήματα στοχευμένης μεταφοράς [38].

Η πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για τη σύνθεση πορώδους πυριτίου είναι η ηλεκτροχημική ανοδίωση, κατά την οποία ένα υπόστρωμα πυριτίου διαβρώνεται σε διάλυμα HF παρουσία εξωτερικής εφαρμογής τάσης. Η μέθοδος επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο του ποσοστού πορώδους, του πάχους της πορώδους στρώσης, της γεωμετρίας των πόρων και της κανονικότητας της διάταξης. Στην εικόνα 31 παρουσιάζεται σχηματικά η διάταξη της ηλεκτροχημικής διαδικασίας [41].



Εικόνα 31: Διάταξη ηλεκτροχημικής διαδικασίας [41]

Η ανοδίσωση ξεκινά με την τοποθέτηση ενός υποστρώματος πυριτίου (συνήθως μονοκρυσταλλικού) σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα που βασίζεται σε υδροφθορικό οξύ (HF). Το πυρίτιο πολώνεται θετικά (ως άνοδος), ενώ ως κάθοδος χρησιμοποιείται συνήθως αδρανές ηλεκτρόδιο. Το HF επιλέγεται γιατί διασπά το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), το οποίο σχηματίζεται στιγμιαία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, διατηρώντας έτσι ενεργή την ηλεκτροχημική διάβρωση της επιφάνειας [42].

Η φύση και το πάχος του πορώδους στρώματος εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες. Πρώτος και κυριότερος είναι ο τύπος (p-τύπου ή n-τύπου) του Si και η πυκνότητα προσμίξεων. Τα p-τύπου υποστρώματα, ιδιαίτερα όταν είναι ελαφρώς προσμειγμένα, μπορούν να δώσουν μικρο-, μεσο- ή μακροπορώδη δομές, ανάλογα με τις συνθήκες. Στην περίπτωση των n-τύπου υποστρωμάτων, απαιτείται επιπλέον φωτοδιέγερση, ώστε να δημιουργηθούν οπές που συμμετέχουν στην ανοδική αντίδραση. Η φωτεινή διέγερση οδηγεί στη δημιουργία e-h pairs, με τις οπές να διευκολύνουν τη διάβρωση του πυριτίου.

Το δεύτερο κρίσιμο στοιχείο είναι η ρύθμιση του ρεύματος ή της τάσης κατά την ανοδίσωση. Η διαδικασία γίνεται συνήθως υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος, και η τιμή αυτής επηρεάζει τη διαμόρφωση των πόρων και το ποσοστό πορωσιμότητας. Υψηλές πυκνότητες ρεύματος αυξάνουν τη διάλυση του πυριτίου, οδηγώντας σε υψηλότερη πορωσιμότητα και μεγαλύτερη διάμετρο πόρων. Ο χρόνος της ανοδίσωσης καθορίζει το πάχος του παραγόμενου πορώδους στρώματος [43].

Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο. Εκτός από το HF, μπορεί να περιέχει αλκοόλες, όπως μεθανόλη ή αιθανόλη, για να βελτιωθεί η διείσδυση του διαλύματος στην επιφάνεια και να αποτραπεί η προσκόλληση φυσαλίδων H_2 , καθώς και διάφορα πρόσθετα όπως οξειδωτικά (π.χ. CrO_3 ή KMnO_4), τα οποία μεταβάλλουν τη μορφολογία των πόρων.

Η ίδια η διαδικασία ανοδίσωσης μπορεί να γίνει είτε σε απλά εργαστηριακά cells, είτε σε εξειδικευμένα συστήματα για μαζική παραγωγή. Στις πιο προηγμένες διατάξεις, χρησιμοποιούνται διπλά ή πολλαπλά cells, με συνεχή ροή ηλεκτρολύτη, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα υπερθέρμανσης, συγκέντρωσης φυσαλίδων και ανωμαλιών στη χημική σύσταση. Η ομοιόμορφη κατανομή του ρεύματος στην επιφάνεια του πυριτίου είναι καθοριστικής σημασίας για την επίτευξη ομοιομορφίας στο πορώδες στρώμα. Στην εικόνα 32 φαίνεται ένα διπλό cell.



Εικόνα 32: Διπλό cell [42]

2.5.2 Εφαρμογές και Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις

Η ιδιαίτερη μορφολογία και οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες του πορώδους πυριτίου το καθιστούν εξαιρετικά ευέλικτο υλικό για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, που εκτείνεται από τις παραδοσιακές μικροηλεκτρονικές έως τις αναδυόμενες τεχνολογίες βιοαισθητήρων, φωτοβολταϊκών και ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων. Η δυνατότητα ελέγχου του πορώδους, της χημείας της επιφάνειας και των ηλεκτροοπτικών χαρακτηριστικών επιτρέπει την εξατομικευμένη προσαρμογή του υλικού σύμφωνα με τις απαιτήσεις κάθε εφαρμογής. Στο πλαίσιο αυτό, οι οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές κατέχουν πρωταγωνιστικό ρόλο, καθώς εκμεταλλεύονται τόσο τη φωτοφωταύγεια όσο και τις μεταβαλλόμενες διαθλαστικές ιδιότητες του pSi. Η πιο φιλόδοξη και τεχνολογικά προκλητική εφαρμογή του πορώδους πυριτίου είναι η αξιοποίησή του ως ενεργό στοιχείο σε διατάξεις εκπομπής φωτός, όπως φωτοδιόδους και λείζερ. Η ηλεκτροφωταύγεια του pSi, αν και με χαμηλότερη απόδοση από τη φωτοφωταύγεια, παρέχει τη δυνατότητα ανάπτυξης πηγών φωτός, οι οποίες είναι συμβατές με CMOS τεχνολογίες [38].

Το pSi είναι, επίσης, ελκυστικό ως υλικό για απορροφητικές φωτοδιόδους. Λόγω της δυνατότητας ελέγχου της απορρόφησης μέσω της προσαρμογής του πορώδους και του μήκους κύματος της εκπομπής, παρέχει μια ενδιαφέρουσα πλατφόρμα για την κατασκευή ευαίσθητων φασματομετρικών αισθητήρων. Η ενσωμάτωσή του σε CMOS πλατφόρμες επιτρέπει τη συνύπαρξη οπτικών και ηλεκτρονικών στοιχείων στο ίδιο chip, ανοίγοντας τον δρόμο για ολοκληρωμένα οπτοηλεκτρονικά κυκλώματα [38].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση πορώδους πυριτίου σε οπτικά κυματοδηγούμενα στοιχεία. Η ρύθμιση του δείκτη διάθλασης μέσω του ποσοστού πορώδους καθιστά το pSi εξαιρετικό υλικό για την κατασκευή καθοδηγητικών δομών φωτός, όπως κυματοδηγούς, ζώνες φίλτρων και διατάξεις πολλαπλών ανακλάσεων.

3. Πειραματικές Διαδικασίες

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά όλες οι πειραματικές διεργασίες που διεξήχθησαν για τον σκοπό της παρούσας έρευνας. Οι πειραματικές διαδικασίες διεξήχθησαν στο εργαστήριο Energy Harvesting & Autonomous Systems του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Με επίκεντρο την ανάπτυξη νανοδομών, υμενίων ZnO, πραγματοποιήθηκε πληθώρα πειραμάτων και παρασκευάστηκε μεγάλη γκάμα δειγμάτων, με σκοπό την διεξοδική μελέτη και τον οπτικό χαρακτηρισμό του υλικού αυτού. Τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων του ZnO, οδηγούν στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς του υλικού υπό ελεγχόμενες συνθήκες κατά την διάρκεια της ανάπτυξής του, καθώς και ανοίγουν τον δρόμο για βελτιστοποίηση των οπτικών ιδιοτήτων του, για εφαρμογές αισθητήρων ανίχνευσης φωτός (photodetectors). Σε προχωρημένο στάδιο, παρασκευάστηκαν και συνδυαστικά δείγματα ZnO με πορώδες πυρίτιο (pSi) και Carbon Dots (CDs), με σκοπό την μελέτη των οπτικών μετρήσεων τού συνδυασμού τέτοιων υλικών για εφαρμογές φωτοανιχνευτών, το συνολικό φάσμα φωτοφωταύγειας των οποίων καλύπτει – βιβλιογραφικά τουλάχιστον – όλο το ορατό φάσμα. Οι συνδυαστικές αυτές δομές τείνουν να έχουν υψηλό variability αποτελεσμάτων, αναλόγως τις συνθήκες κατασκευής των υλικών, κάτι που θα προσπαθήσει να αναδείξει το τελευταίο κομμάτι των μετρήσεων. Τα CDs παράχθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

3.1 Προετοιμασία Υποστρωμάτων

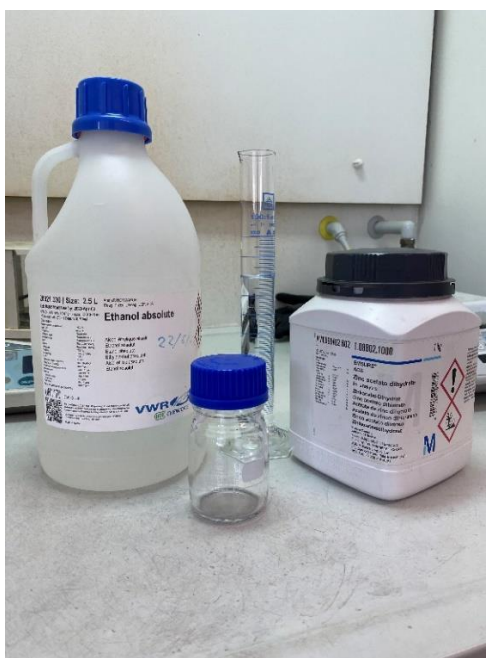
Όλα τα δείγματα ZnO, για τον μεμονωμένο οπτικό χαρακτηρισμό τους, αναπτύχθηκαν πάνω σε υποστρώματα πυριτίου (Si) τύπου n, στην επιφάνεια των οποίων είχε σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) πάχους 100nm. Πριν την χρήση τους και την δημιουργία του λεπτού υμενίου SiO₂ στην επιφάνειά τους, τα δισκία Si, υποβλήθηκαν σε καθαρισμό Piranha. Η μέθοδος καθαρισμού Piranha περιλαμβάνει τη χρήση ενός ισχυρού οξειδωτικού διαλύματος από θειικό οξύ (H₂SO₄) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), που απομακρύνει αποτελεσματικά οργανικά υπολείμματα από υποστρώματα και τα καθιστά υδρόφιλα και έτοιμα για περαιτέρω επεξεργασία σε συνθήκες καθαρού χώρου (clean room) [44]. Στους τομείς της μικροηλεκτρονικής και της νανοτεχνολογίας, οι καθαροί χώροι είναι χώροι με αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες καθαριότητας, θερμοκρασίας, υγρασίας και πίεσης αέρα, ώστε να ελαχιστοποιείται η παρουσία σωματιδίων και μικροοργανισμών στον αέρα, προς αποφυγή μόλυνσης των εκάστοτε πειραματικών διεργασιών. Αποτελούν χώρους για την παραγωγή και επεξεργασία ευαίσθητων υλικών ή συσκευών. Έπειτα από τον καθαρισμό Piranha, τα δισκία Si κόπηκαν σε τετράγωνα

κομμάτια 2x2 cm² με την μέθοδο dicing saw και αποθηκεύτηκαν σε ονοματισμένα τρυβλία εντός του καθαρού χώρου. Πάνω στα κομμένα Si πραγματοποιήθηκαν όλες οι πειραματικές διεργασίες.

3.2 Δημιουργία και Επίστρωση Στρώματος Πυρήνωσης (Seed Layer)

Το στρώμα πυρήνωσης (seeding layer) ορίζεται ως ένα λεπτό στρώμα υμενίου, εναποθεθειμένο πάνω στο υπόστρωμα Si, το οποίο καθίσταται απαραίτητο για την ελεγχόμενη ανάπτυξη οποιουδήποτε τύπου νανοσωματιδίων ZnO (nanowires/nanorods/thin film). Το στρώμα αυτό, απαρτίζεται από «σπόρους» ZnO ή, αλλιώς, σημεία πυρήνωσης, μέσω των οποίων ξεκινάει η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων κατά την διάρκεια ανάπτυξης ZnO. Οι μέθοδοι εναπόθεσης του στρώματος πυρήνωσης είναι το sputtering και η φυγοκέντριση (spin coating), δύο μέθοδοι οι οποίες έχουν συζητηθεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 2. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φυγοκέντρισης για την δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης.

Για την επιτυχή επίστρωση του στρώματος προηγείται η δημιουργία ενός διαλύματος κολλοειδούς-πηκτώματος (sol-gel), φτιαγμένο από ένυδρο οξικό Ψευδάργυρο (Zinc Acetate Dehydrate – (CH₃COO)₂Zn·H₂O) της εταιρίας Merck και ως μέσο διασποράς αιθανόλη (Ethanol Absolute – H₃CCH₂OH) της εταιρίας VWR. Για τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης ερευνητικής απασχόλησης, παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης C = 40mM σε γυάλινο μπουκαλάκι DURAN 100mL, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 33.

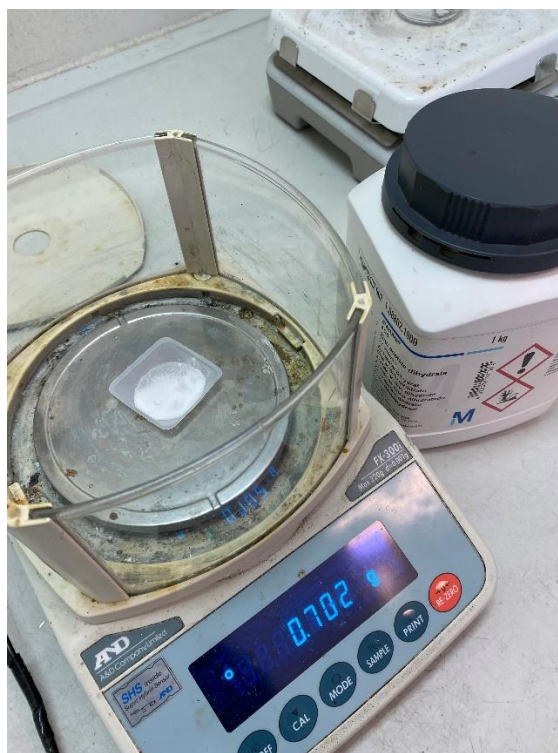


Εικόνα 33: Σκεύη και υλικά για την παρασκευή του τζελ

Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος επηρεάζει άμεσα την κατανομή μεγεθών των νανოსωματιδίων ZnO, τα οποία βρίσκονται διεσπαρμένα στο διάλυμα και δεν καταβυθίζονται.

Η διαδικασία ξεκινά πάντα με τον σχολαστικό καθαρισμό όλων των εξαρτημάτων που θα χρησιμοποιηθούν, για την εξασφάλιση ενός επιτυχημένου αποτελέσματος. Προηγήθηκε, λοιπόν, καθαρισμός με ακετόνη – προπανόλη – απιονισμένο νερό (ACE/IPA/DIW) του μπουκαλιού, ογκομετρικού σωλήνα και χημικής λαβίδας. Επακολούθησε στέγνωμα των ανωτέρω με πιστόλι αέριου αζώτου (N_2) και τοποθέτηση στην θερμαντική πλάκα (hot plate) για την εξάλειψη της υπολειπόμενης υγρασίας όπου κρίθηκε απαραίτητο. Η εξάλειψη της υγρασίας αποτελεί το πιο κρίσιμο στάδιο του καθαρισμού, καθώς η ύπαρξή της επηρεάζει σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα του διαλύματος.

Για συγκέντρωση διαλύματος $C = 40\text{mM}$, προστέθηκαν στο μπουκάλι 80ml αιθανόλης και – έπειτα από ζύγισμα της απαιτούμενης ποσότητας, όπως φαίνεται στην εικόνα 34 – προστέθηκαν 0.7024g ένυδρου οξικού ψευδαργύρου.



Εικόνα 34: Ζύγισμα του Zinc Acetate Dehydrate

Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας εντός του μπουκαλιού και το διάλυμα τέθηκε σε ανάδευση 400 rpm υπό θερμοκρασία 130°C πάνω στην θερμαντική πλάκα, ώστε να φτάσει η εσωτερική θερμοκρασία του διαλύματος 60°C σταθερά για μία (1) ώρα. Το καπάκι του

μπουκαλιού δεν πρέπει να είναι ερμητικά κλειστό, για να διαφεύγουν τυχόντες υδρατμοί αιθανόλης. Για την ολοκλήρωση της διαδικασίας παρασκευής του sol-gel, απαιτείται να αφεθεί για 24 ώρες πριν χρησιμοποιηθεί για την επίστρωση στρώματος πυρήνωσης, όπως και έγινε.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, προκειμένου η θερμοκρασία του διαλύματος, εντός του μπουκαλιού, να φτάσει τους 60°C, πρέπει πρώτα να θερμανθεί, υπό ανάδευση 400 rpm, πάνω στην θερμαντική πλάκα στους 130°C, για 75 λεπτά (1h15min). Έπειτα, ακολουθεί η ανάδευσή του (400 rpm) για 60 λεπτά στους 130°C, με σταθερή εσωτερική θερμοκρασία 60°C. Επομένως, ο συνολικός χρόνος του παρόντος βήματος είναι 2h15min.

Στιγμιότυπο της διαδικασίας θέρμανσης και ανάδευσης παρουσιάζεται στην εικόνα 35.

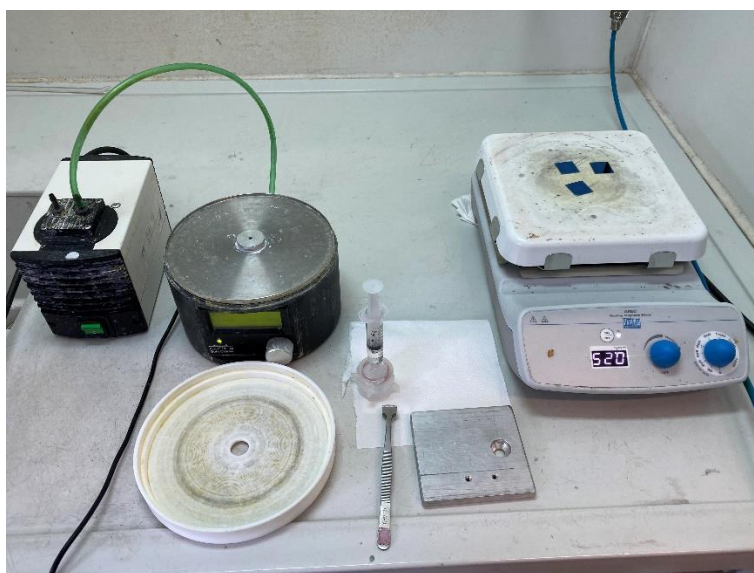


Εικόνα 35: Διαδικασία ανάδευσης του τζελ

Με την ολοκλήρωση του τζελ, γίνεται εφικτή πλέον η διαδικασία επίστρωσης του στρώματος πυρήνωσης πάνω στα δείγματα SiO₂. Η πειραματική διάταξη της φυγοκέντρισης που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται στις εικόνες 36 και 37.



Εικόνα 36: Πειραματική διάταξη sin-coating (1)



Εικόνα 37: Πειραματική διάταξη spin-coating (2)

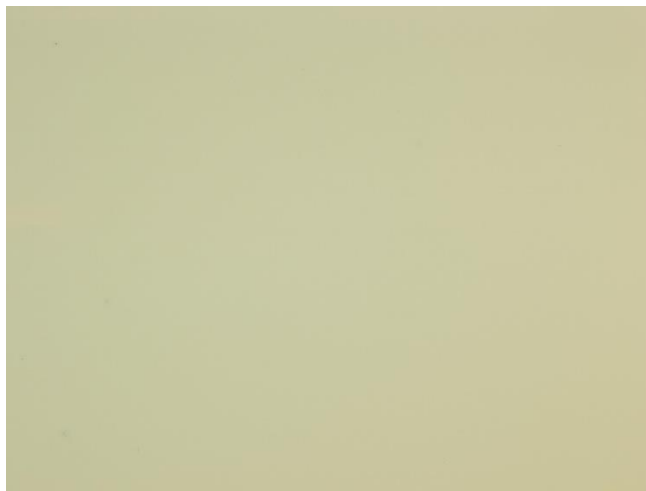
Ο spinner, μέσω του οποίου γίνεται η ομοιόμορφη επίστρωση της εναποθεθειμένης στρώσης τζελ στην επιφάνεια του υποστρώματος, συνδέεται με μία αντλία κενού (vacuum pump) για την σταθεροποίηση του δείγματος επάνω στην βάση και ρυθμίζεται στα 17rpm (1000rpm) για 30 δευτερόλεπτα με ramp time 3 δευτερόλεπτα. Παράλληλα, η θερμαντική πλάκα ρυθμίζεται στους 500-520°C (για αντιστάθμισμα της απόκλισης της θερμοκρασίας που δείχνει η θερμαντική πλάκα από αυτήν που ισχύει στην πραγματικότητα) και γίνεται συναρμολόγηση του φίλτρου πόρων 0.45μm και της σύριγγας με την οποία έχει συλλεχτεί ικανοποιητική ποσότητα τζελ.

Προτού στάξει το τζελ επάνω στο υπόστρωμα, προηγείται επιπλέον σχολαστικός καθαρισμός του υποστρώματος με ACE/IPA/DIW μέσω υδροβολέων και στέγνωμα με αέριο άζωτο, για να εξασφαλιστεί πεντακάθαρη επιφάνεια υποστρώματος πριν την εναπόθεση και ανάπτυξη ZnO. Η παρουσία ξένων σωμάτων και μικροσωματιδίων επάνω στο δείγμα προμηνύει την διαταραχή της ομοιόμορφης ανάπτυξης του υλικού, καθώς και πιθανές επιπλοκές κατά την διάρκεια μετρήσεων και χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων του.

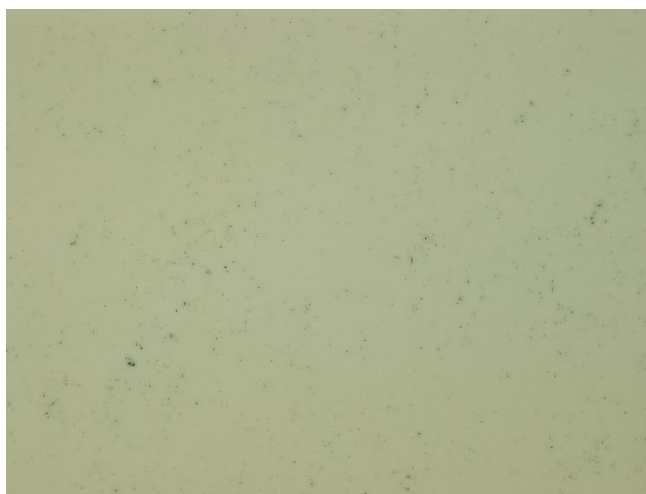
Εφόσον έχει καθαριστεί επαρκώς και στεγνώσει το δείγμα, τοποθετείται στον spinner, ενεργοποιείται η αντλία κενού και εναποτίθεται επαρκής ποσότητα του τζελ, αρκετή ώστε να καλυφθεί ολόκληρη η επιφάνειά του. Με την λήξη της περιστροφής, το δείγμα με το φρέσκο εναποτεθειμένο στρώμα πυρήνωσης ZnO, μεταφέρεται στην θερμαντική πλάκα όπου και θερμαίνεται για 10 λεπτά, με σκοπό την εξάτμιση ορισμένων οργανικών καταλοίπων της χημικής αντίδρασης του τζελ, για την δημιουργία καθαρού και σταθερού seeding layer. Επίσης, η θέρμανση βελτιώνει την πρόσφυση του στρώματος πυρήνωσης με το υπόστρωμα, μειώνοντας πιθανές ασυνέχειες ή αποκόλληση του στρώματος και προκαλεί κρυσταλλοποίηση του ZnO, σχηματίζοντας μια συνεκτική, ομοιόμορφη και κρυσταλλικά προσανατολισμένη δομή. Αυτό ενισχύει τις πυρηνικές θέσεις (nucleation sites) που είναι απαραίτητες για το επόμενο βήμα της υδροθερμικής ανάπτυξης, διασφαλίζοντας την κατευθυνόμενη και πυκνή ανάπτυξη του ZnO.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης, η διαδικασία επίστρωσης στρώματος πυρήνωσης επαναλήφθηκε 10 φορές, για την επίτευξη ενός σταθερού και ομοιόμορφου στρώματος, το οποίο ευνόησε την σταθερή ανάπτυξη του ZnO κατά την υδροθερμική μέθοδο.

Ένας σύντομος και επιφανειακός τρόπος για έλεγχο της καθαρότητας του δείγματος έπειτα από το συγκεκριμένο βήμα, αλλά και για επιβεβαίωση της ομοιόμορφης κατανομής και διασποράς του στρώματος πυρήνωσης επάνω στο δείγμα, αποτελεί η παρατήρηση του δείγματος στο οπτικό μικροσκόπιο εντός του καθαρού χώρου. Λειτουργεί με ορατό φως και ένα σύστημα φακών διαφορετικής εστίασης για την δημιουργία μεγεθυμένων εικόνων μικρών αντικειμένων. Αν και η παρούσα πρακτική δεν προσφέρει πλήρη εικόνα για την κατάσταση του δείγματος – ή περισσότερη ακρίβεια και λεπτομέρεια για την δομή και μορφολογία του, όπως το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) – στο παρόν στάδιο, είναι αρκετή για έναν επιφανειακό έλεγχο καθαρότητας και επαρκούς ομοιόμορφης διασποράς ώστε να επέλθει το στάδιο της υδροθερμικής ανάπτυξης. Παράδειγμα ενός καθαρού και ομοιόμορφου δείγματος παρατηρείται στην εικόνα 38, ενώ στις εικόνες 39, 40 και 41 φαίνονται περιπτώσεις σχετικά βρώμικων δειγμάτων, αλλά και με αμφίβολη/αμφισβητήσιμη διασπορά. Οι εικόνες 38, 39, 40, 41, σε αύξουσα σειρά, παρουσιάζουν ολοένα και πιο βρώμικα/με ανεπιθύμητη διασπορά δείγματα, ξεκινώντας από ένα επιθυμητό (εικόνα 38) και καταλήγοντας σε ένα αποτυχημένο δείγμα (εικόνα 41).



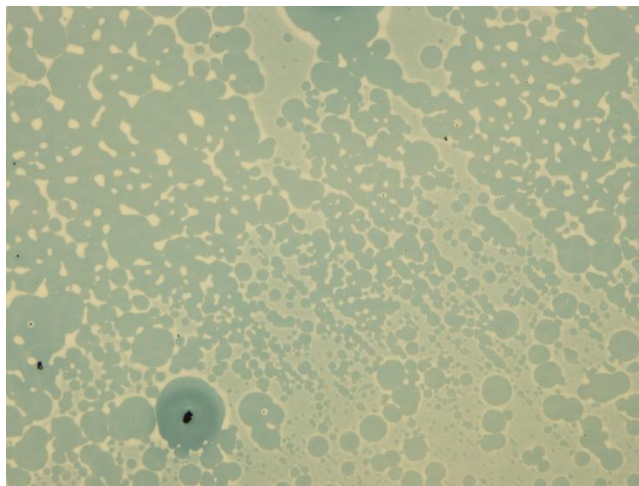
Εικόνα 38: Καθαρό και ομοιόμορφο επιστρωμένο seed layer που έχει σχηματιστεί με 10 επαναλήψεις επιστρώσεων



Εικόνα 39: Σχετικός βρόμικο δείγμα με εμφανούς ρύπους



Εικόνα 40: Δείγμα με αμφίβολη διασπορά και ρύπους



Εικόνα 41: Δείγμα με αμφίβολη διασπορά και ρύπους (2)

3.3 Διαδικασία Υδροθερμικής Ανάπτυξης Νανοδομών ZnO

Σε επόμενο στάδιο, τα δείγματα με το seeding layer είναι πλέον έτοιμα για το τελικό βήμα της υδροθερμικής ανάπτυξης υμενίων ZnO. Η μέθοδος αυτή, όντας χημική, προαπαιτεί την σύνθεση ενός διαλύματος, το οποίο ονομάζεται διάλυμα ανάπτυξης και παράγεται από ανάμειξη ισομοριακής αναλογίας ένυδρου Νιτρικού Ψευδάργυρου (Zinc Nitrate Hexahydrate) και εξαμεθυλενοτετραμίνης (Hexamethylenetetramine – HMTA), με διαλύτη απιονισμένο νερό (DI water), όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 2. Εντός αυτού, θα βυθιστούν τα δείγματα για την ανάπτυξη του υλικού.

Προκειμένου να επιτευχθεί ανάπτυξη λεπτού film και όχι άλλων δομών όπως νανοσύρματα, απαιτείται η παρασκευή διαλύματος ανάπτυξης συγκέντρωσης $C = 200\text{mM}$. Ο μαθηματικός τύπος που εκφράζει την συγκέντρωση C είναι:

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

Όπου,

C : συγκέντρωση σε Molarity και υποδηλώνει τον αριθμό των moles της διαλυμένης ουσίας σε 1L διαλύματος

V : όγκος του διαλύματος

n : mol της ουσίας

Για τον υπολογισμό των απαιτούμενων ποσοτήτων των μαζών ZNH και HMTA που χρειάζεται να συμπεριληφθούν, απαιτείται η γνώση του όγκου του διαλύματος, καθώς και τα mol των ουσιών.

Μέσω του παραπάνω μαθηματικού τύπου και γνωρίζοντας ότι, για την συγκεκριμένη έρευνα, ο όγκος του διαλύματος ισούται με $V = 700\text{mL}$, υπολογίζονται εύκολα τα mol:

$$n = C * V = 200 * 700 = 140000 \Rightarrow n = 140\text{mmol}$$

καθώς και οι μάζες:

$$n = \frac{m_{ZNH}}{M_r} \Rightarrow m_{ZNH} = n * M_r = 140\text{mmol} * 297.49 \frac{g}{mol} = 41.65g$$

$$n = \frac{m_{HMTA}}{M_r} \Rightarrow m_{HMTA} = n * M_r = 140\text{mmol} * 140.186 \frac{g}{mol} = 19.63g$$

Όπου,

m: μάζα σε γραμμάρια

M_r : μοριακό βάρος

Τα μοριακά βάρη των ZNH και HMTA είναι γνωστά από την βιβλιογραφία.

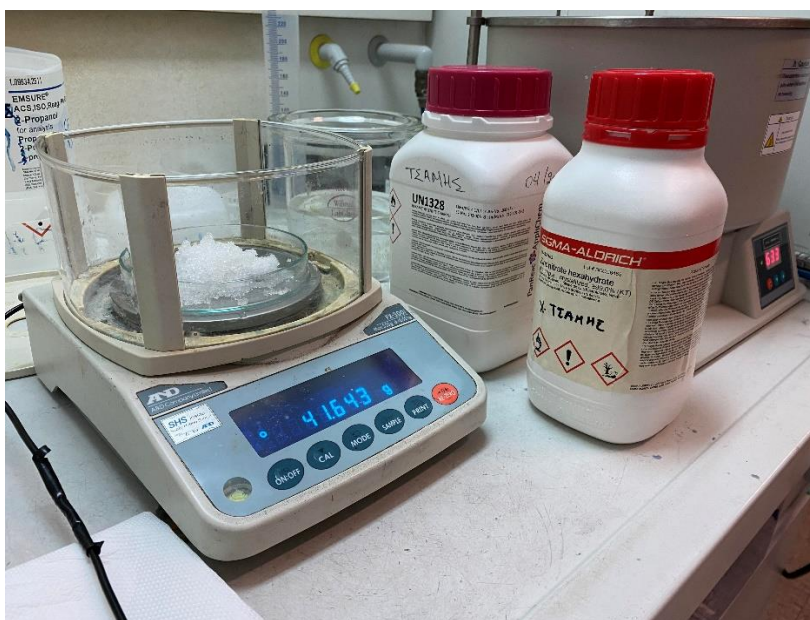
Γνωρίζοντας πλέον τις ποσότητες που απαιτούνται, επακολουθεί η πειραματική διαδικασία.

Αρχικά, όπως και στο προηγούμενο στάδιο παρασκευής του τζελ, προηγείται ο διεξοδικός καθαρισμός όλων των εξαρτημάτων προς χρήση. Έπειτα, προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα των 700mL DIW στο ποτήρι ζέσεως (beaker) με χρήση ογκομετρικού σωλήνα όπως απεικονίζεται στην εικόνα 42, όπου θα ετοιμαστεί το διάλυμα και θα γίνει η ανάπτυξη.



Εικόνα 42: Διαδικασία προσθήκης 700mL DIW στο beaker

Στην συνέχεια, ζυγίζονται οι ποσότητες των μαζών ZNH και HMTA που αναλογούν σε συνολική συγκέντρωση διαλύματος $C = 200\text{mM}$, όπως υπολογίστηκαν παραπάνω και προστίθενται στα 700mL νερού. Μετά από την προσθήκη κάθε ουσίας στο διάλυμα, πραγματοποιείται ανάδευση με γυάλινη ράβδο μέχρι την πλήρη διάλυσή της και προστίθεται μαγνητικός αναδευτήρας εντός του ποτηριού ζέσεως. Στην εικόνα 43, φαίνεται η διαδικασία ζυγίσματος.

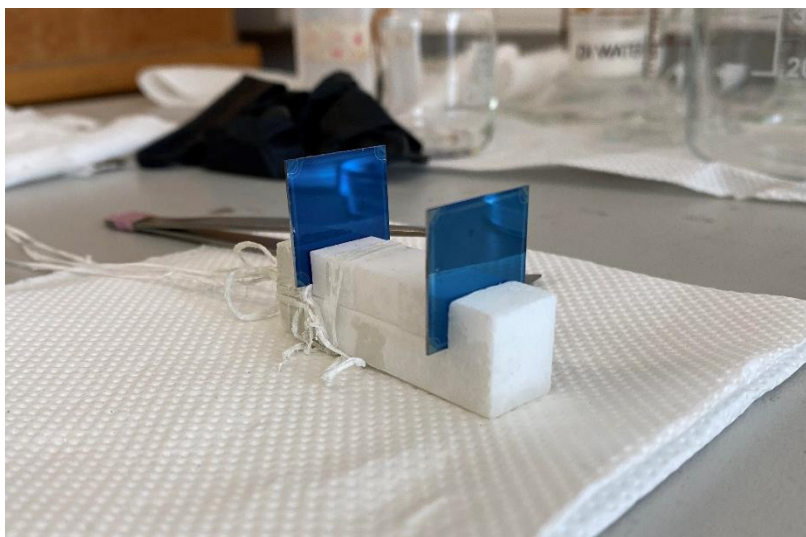


Εικόνα 43: Ζύγισμα ZNH και HMTA για το διάλυμα ανάπτυξης

Έπειτα, γίνεται ρύθμιση του λουτρού ανάπτυξης (chemical bath) στους 94.2-95.5°C, μέσα στο οποίο θα βυθιστεί το ποτήρι ζέσεως, το οποίο περιέχει το διάλυμα ανάπτυξης. Όταν φτάσει την θερμοκρασία αυτή, τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως εντός του λουτρού, μέχρι να αγγίξει εσωτερική θερμοκρασία διαλύματος ~87°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$), υπό ανάδευση 1rpm. Η θερμοκρασία παρατηρείται με θερμομετρητή συνδεδεμένο σε ένα θερμόμετρο που μετράει την θερμοκρασία του διαλύματος εντός του beaker. Η διαδικασία αυτή, παίρνει κατά μέσο όρο 30 λεπτά.

Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος φτάσει τους 87°C, βυθίζονται εντός τα δείγματα προς ανάπτυξη ZnO, με την επιστρωμένη μεριά των δειγμάτων να κοιτάζει στον πυθμένα του beaker. Τα δείγματα είναι τοποθετημένα σε συγκεκριμένο δειγματοφορέα από TEFLON. Το ποτήρι ζέσεως σκεπάζεται με πώμα, στο οποίο τοποθετείται μία κάθετη υάλινη ράβδος για χρήση αναρροής. Η θερμοκρασία συνεχίζει να ελέγχεται και να καταγράφεται από τον αισθητήρα θερμοκρασίας ο οποίος είναι συνδεδεμένος στο όλο σύστημα. Ο χρόνος ανάπτυξης του υλικού ποικίλει αναλόγως το πάχος και την ποιότητα του λεπτού film που απαιτεί το εκάστοτε πείραμα.

Στην εικόνα 44 φαίνεται η βάση από TEFLON με τοποθετημένα τα δείγματα προς ανάπτυξη, πριν μπουν στο διάλυμα, ενώ στην εικόνα 45 φαίνεται η όλη διάταξη της υδροθερμικής μεθόδου ανάπτυξης ZnO, κατά την διάρκεια ανάπτυξης.



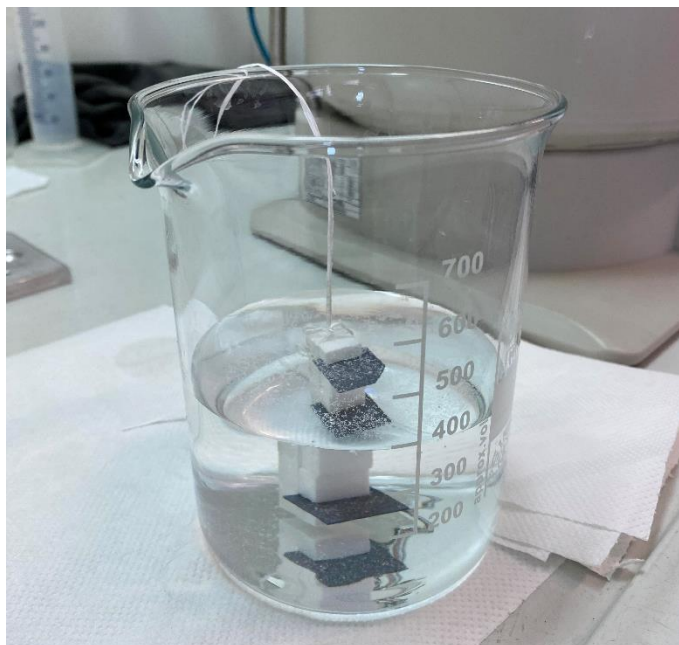
Εικόνα 44: Δείγματα στον δειγματοφορέα πριν βυθιστούν στον διάλυμα



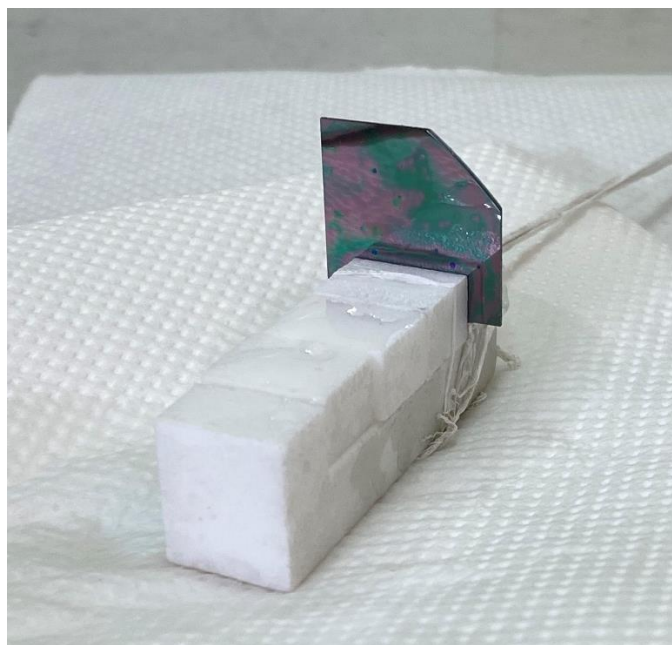
Εικόνα 45: Πειραματική διάταξη υδροθερμικής μεθόδου ανάπτυξης ZnO

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας ανάπτυξης, τα δείγματα αφαιρούνται από το λουτρό και τοποθετούνται σε ένα ποτήρι ζέσεως γεμάτο με DIW, όπως φαίνεται στην εικόνα 46. Έπειτα, καθαρίζονται περαιτέρω με υδροβολέα DIW και στεγνώνονται με αέριο άζωτο – N_2 (εικόνα 47), προτού περάσουν από το τελικό στάδιο ολικής εξάχνωσης της περισσευούμενης υγρασίας, στην θερμαντική πλάκα, στους $120^{\circ}C$ για 10 λεπτά (εικόνα 48).

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν αναπτύξεις ποικίλων χρόνων (από 30 λεπτά μέχρι 120 λεπτά), προκειμένου να μελετηθεί εκτενώς και να ερμηνευθεί, ως ένα βαθμό, η συμπεριφορά της φωτοφωταύγειας του ZnO σε κάθε περίπτωση, καθώς και να βρεθεί η ιδανική συνθήκη για βέλτιστες οπτικές ιδιότητες για εφαρμογές photodetectors. Ακόμη, διερευνήθηκαν συνδυασμοί ZnO με CDs και pSi για την μελέτη της συνδυαστικής/αθροιστικής επικάλυψης του ορατού φάσματος.



Εικόνα 46: Βύθισμα δειγμάτων σε DIW αμέσως μετά την ανάπτυξη ZnO



Εικόνα 47: Δείγμα με ανεπτυγμένο ZnO αμέσως μετά την διαδικασία ανάπτυξης και καθαρισμού με DIW

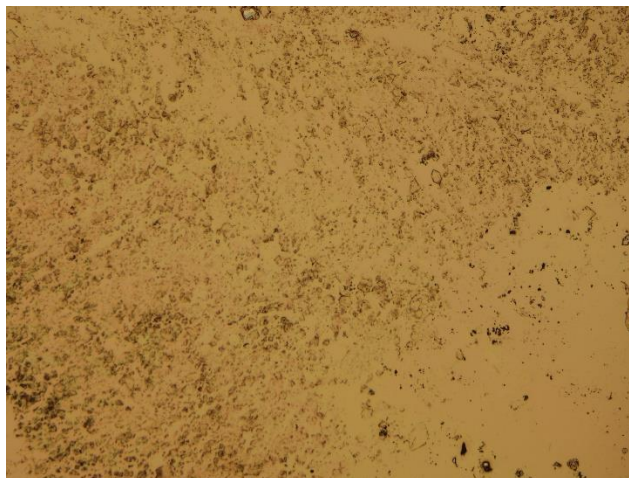


Εικόνα 48: Διαδικασία απομάκρυνσης απομένουσας υγρασίας από ανεπτυγμένα ZnO δείγματα στο hot plate

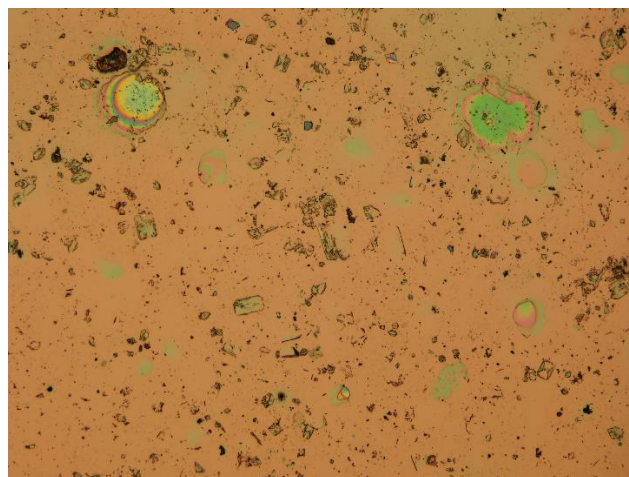
Στην παρούσα φάση, αξίζει να μελετηθούν επιφανειακώς τα παραγόμενα δείγματα υπό το οπτικό μικροσκόπιο εντός του καθαρού χώρου. Αν και, στην συγκεκριμένη περίπτωση, λαμβάνεται ακόμη λιγότερη πληροφορία για την ρεαλιστική κατάσταση της ανεπτυγμένης δομής ZnO, είναι εφικτό και πάλι να ελεγχθεί κατά ένα βαθμό η καθαρότητα του δείγματος. Παρακάτω απεικονίζονται περιπτώσεις σχετικώς καθαρών (εικόνα 49) και αμφιβόλως καθαρών δειγμάτων (εικόνα 50, 51), καθώς και δειγμάτων, επιθετικά μολυσμένων με ρύπους (εικόνα 52). Στις περιπτώσεις πολύ ρυπαρών δειγμάτων, παρατηρείται, φαινομενικά, δυσκολία και επιπλοκές στην ανάπτυξη του υλικού. Οι εικόνες 49, 50, 51, 52, με αύξουσα σειρά, παρουσιάζουν ολοένα και πιο βρώμικα δείγματα, ξεκινώντας από ένα επιθυμητό (εικόνα 49) και καταλήγοντας σε ένα αποτυχημένο δείγμα (εικόνα 52).



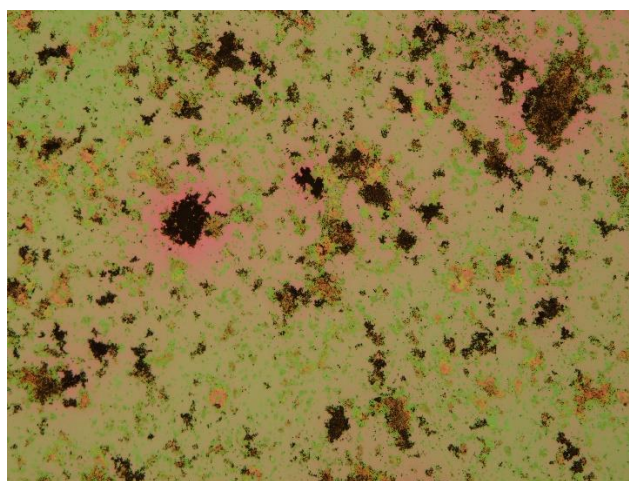
Εικόνα 49: Σχετικώς καθαρό δείγμα ZnO, χρόνου ανάπτυξης 30 λεπτά



Εικόνα 50: Αμφιβόλως καθαρό δείγμα ZnO, χρόνου ανάπτυξης 2 ώρες



Εικόνα 51: Αμφιβόλως καθαρό δείγμα ZnO, χρόνου ανάπτυξης 2 ώρες (2)

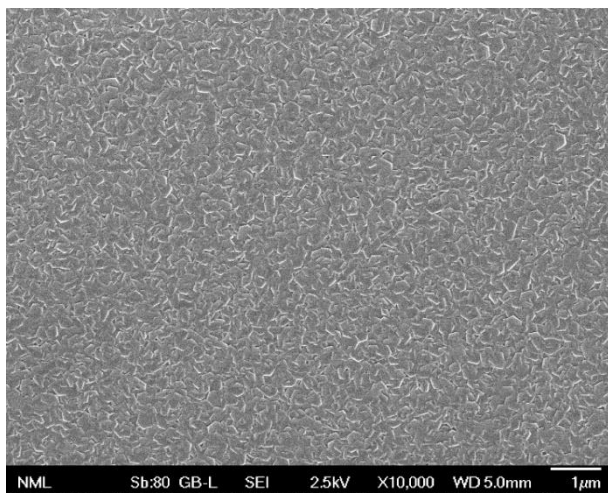


Εικόνα 52: Άκρως ρυπαρό δείγμα ZnO, χρόνου ανάπτυξης 1 ώρα

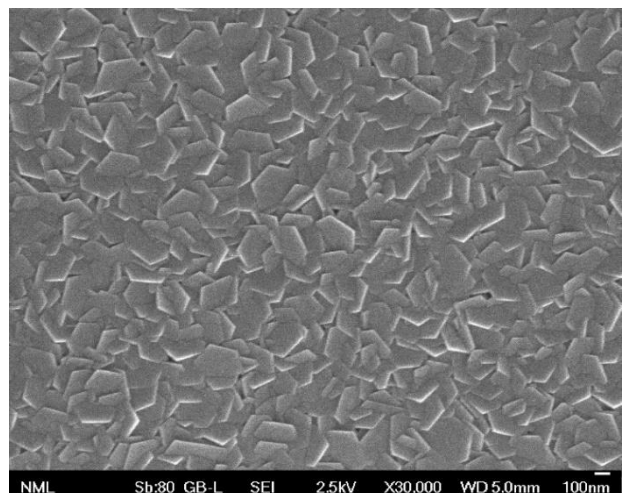
3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην παρούσα υποενότητα παρατίθενται μερικές εικόνες από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), δειγμάτων υμενίων ZnO, τα οποία αναπτύχθηκαν υδροθερμικά για 1 ώρα και 2 ώρες. Για το seeding χρησιμοποιήθηκε spin-coating, με 10 seed layers σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται, συνάδουν και με προηγούμενη παρεμφερή μελέτη [45]. Σκοπός είναι η καλύτερη κατανόηση των δομών που αναπτύσσονται, καθώς και η ανάδειξη των διαφορών – έστω και αμυδρών – ανάμεσα στις δομές αυτές, αναλόγως του χρόνου ανάπτυξης του υλικού.

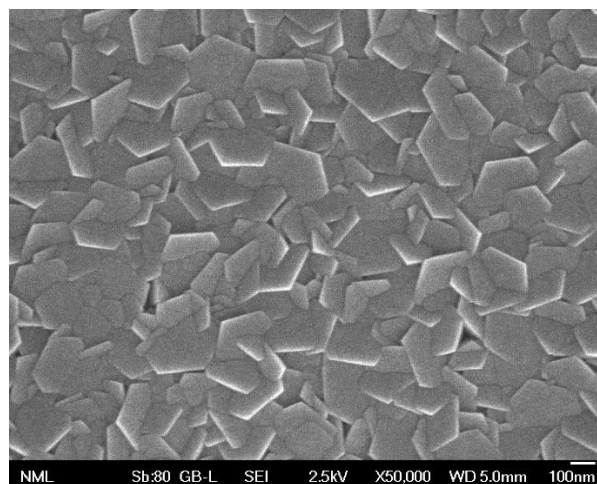
Στις εικόνες 53, 54, 55 φαίνονται τρία διαφορετικά στιγμιότυπα top-down με μεγέθυνση $\times 10.000$, $\times 30.000$ και $\times 50.000$, αντίστοιχα, ενός δείγματος υμενίου ZnO με χρόνο ανάπτυξης 1 ώρα.



Εικόνα 53: Top-down SEM, δείγμα ZnO 60 λεπτά growth 10.000 φορές μεγέθυνση



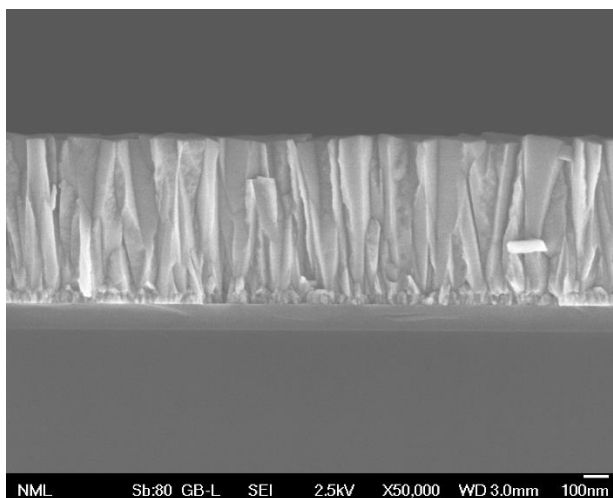
Εικόνα 54: Top-down SEM, δείγμα ZnO 60 λεπτά growth 30.000 φορές μεγέθυνση



Εικόνα 55: Top-down SEM, δείγμα ZnO 60 λεπτά growth 50.000 φορές μεγέθυνση

Το υμένιο ZnO των παραπάνω εικόνων, που δημιουργείται πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ αποτελείται από ενοποιημένα συμπαγή νανοραβδία.

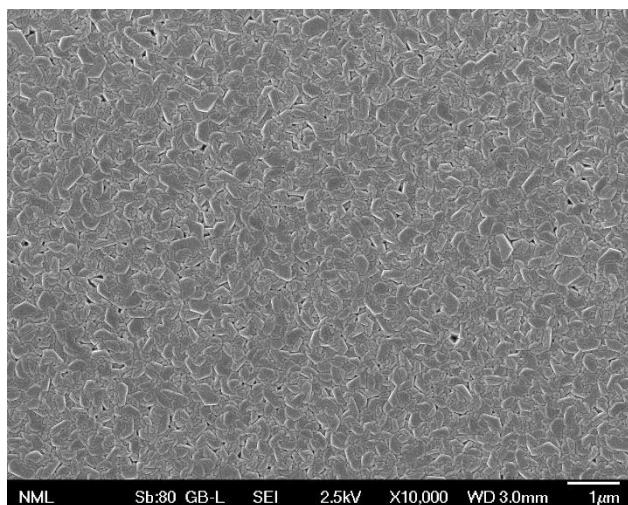
Για το ίδιο δείγμα ZnO με χρόνο ανάπτυξης 1 ώρα, δίνεται και η εικόνα 56 cross-section, μεγέθυνσης x50.000.



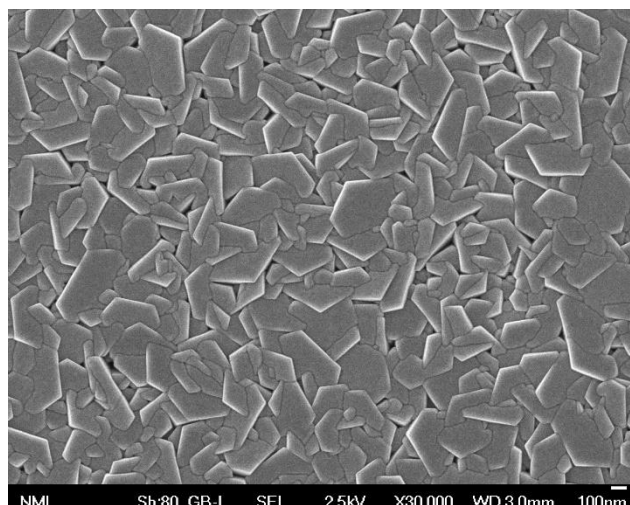
Εικόνα 56: Cross-section SEM, δείγμα ZnO 60 λεπτά growth 50.000 φορές μεγέθυνση

Από την εικόνα 56, παρατηρείται μία σχετική ομοιομορφία του υμενίου ZnO που αναπτύσσεται. Είναι, επίσης, εμφανές το seed layer πάνω στο οποίο αναπτύσσεται το ZnO.

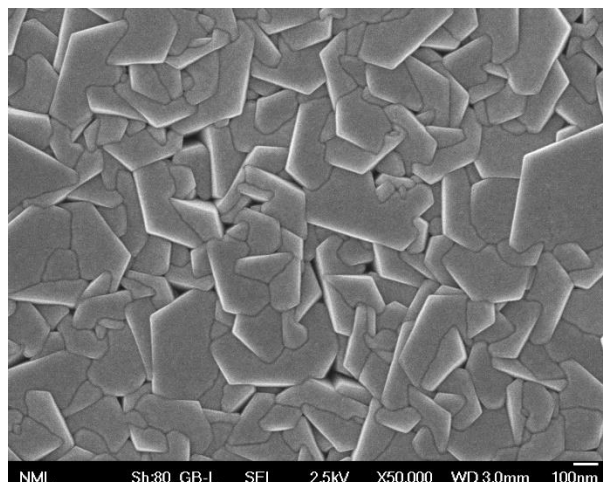
Παρατίθενται, τώρα, οι εικόνες 57, 58, 59, top-down, δείγματος υμενίου ZnO, χρόνου ανάπτυξης 2 ώρες, με μεγέθυνση x10.000, x30.000 και x50.000 αντίστοιχα.



Εικόνα 57: Top-down SEM, δείγμα ZnO 120 λεπτά growth 10.000 φορές μεγέθυνση (2)



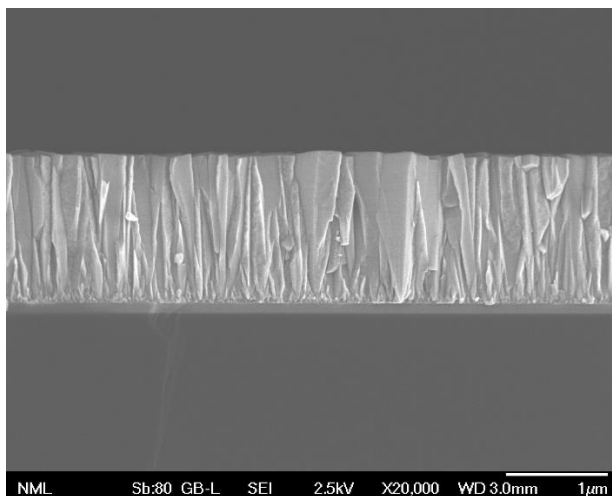
Εικόνα 58: Top-down SEM, δείγμα ZnO 120 λεπτά growth 30.000 φορές μεγέθυνση (2)



Εικόνα 59: Top-down SEM, δείγμα ZnO 120 λεπτά growth 50.000 φορές μεγέθυνση (2)

Παρατηρείται ότι, στην περίπτωση του υμενίου με χρόνο ανάπτυξης 2 ώρες, το ZnO αποτελείται από συμπαγή νανοραβδία, των οποίων η διάμετρος φαίνεται μεγαλύτερη από εκείνα του δείγματος με χρόνο ανάπτυξης 1 ώρα. Ειδικά αν γίνει σύγκριση side-to-side των εικόνων με μεγέθυνση 10.000 φορές, είναι ξεκάθαρη η προαναφερθείσα διαφορά. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι ο χρόνος ανάπτυξης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την δομή του τελικού ανεπτυγμένου υμενίου.

Για το ίδιο δείγμα ZnO με χρόνο ανάπτυξης 2 ώρες, δίνεται και η εικόνα 60 cross-section, μεγέθυνσης x20.000.



Εικόνα 60: Cross-section SEM, δείγμα ZnO 120 λεπτά growth 20.000 φορές μεγέθυνση

Ομοίως, σε αυτήν την περίπτωση, παρατηρείται ομοιομορφία του ανεπτυγμένου υμενίου ZnO, καθώς και το seed layer, πάνω στο οποίο αναπτύσσεται το ZnO.

3.5 Πειραματική Διάταξη Μετρήσεων Φωτοφωταύγειας (PL)

Για τον οπτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων που παράχθηκαν στα εργαστήρια του ερευνητικού κέντρου Δημόκριτος, χρησιμοποιήθηκε μία διάταξη φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας στις εργαστηριακές εγκαταστάσεις του τμήματος Φυσικής στο ΕΚΠΑ. Η διάταξη αυτή αποτελείται από ένα παλμικό laser αζώτου της εταιρίας Thermo Laser Science, παλμογεννήτρια, φίλτρα, φακούς, οπτική ίνα, φασματοφωτόμετρο LR1 της εταιρίας ASEQ-Instruments, καθώς και έναν υπολογιστή για την χρήση ενός προγράμματος της εταιρίας ASEQ-Instruments. Οι φωτογραφίες 61, 62 της διάταξης φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 61: Διάταξη μετρήσεων



Εικόνα 62: Διάταξη μετρήσεων, εστίαση στο δείγμα

Το παλμικό laser ακτινοβολεί στα 337nm, με ρυθμό επανάληψης 20Hz, ο οποίος ρυθμίζεται από την παλμογεννήτρια. Η δέσμη του laser ταξιδεύει μέσα από ένα band pass filter για να περνούν μόνο τα 337nm και τοποθετείται, επίσης, ένα long pass filter 360nm μπροστά από το δείγμα πριν συλλεχτεί η δέσμη, για να κόβει τα ανεπιθύμητα μήκη κύματος και να συλλέγεται πιο καθαρή και κατανοητή πληροφορία για το ZnO. Η φωτοφωταύγεια συλλέγεται με την βοήθεια φακών προς την οπτική ίνα, η οποία με την σειρά της συνδέεται στο φασματοφωτόμετρο και, έτσι, η πληροφορία μεταφέρεται στον H/Y και επεξεργάζεται μέσω του προγράμματος, όπου και παρατηρούνται τα αποτελέσματα σε ζωντανό χρόνο.

4. Αποτελέσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται μία απόπειρα κατανόησης και ερμηνείας των αποτελεσμάτων μετρήσεων φωτοφωταύγειας των δειγμάτων, που παράχθηκαν πειραματικά στο εργαστήριο. Σκοπός της παρούσας ανάλυσης, είναι ο οπτικός χαρακτηρισμός του ZnO μέσω της επιβεβαίωσης της τυπικής συμπεριφοράς αυτού, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά ευρήματα, καθώς και την αποκωδικοποίηση των συμπεριφορών που το διαφοροποιούν από την τυπική του, βάσει πειραματικών παραμέτρων. Ιδιαίτερης σημασίας, επίσης, είναι η δεύτερη κορυφή εκπομπής του ZnO, καθώς η συγκεκριμένη μελέτη – έπειτα από το αρχικό στάδιο παρατήρησης της φωτοφωταύγειας του ZnO – τείνει να εστιάζει στην εκπομπή του υλικού στο ορατό φάσμα για εφαρμογές αντίστοιχων φωτοαισθητήρων. Τέλος, πραγματοποιείται πρώιμος πειραματισμός με συνδυασμό υλικών, προκειμένου να αναδειχθούν οι προοπτικές της συλλογιστικής πίσω από την συγκεκριμένη μελέτη. Οι συνδυασμοί αυτοί αποτελούν δείγματα SiO₂/ZnO/CDs και pSi/ZnO. Η τριάδα pSi – ZnO – CDs θα μπορούσε, θεωρητικά, να καλύψει όλο το ορατό φάσμα εκπομπής, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα μεμονωμένα φάσματα επικάλυψης κάθε υλικού. Το προαναφερθέν σε συνδυασμό με την συμβατότητα κάθε υλικού με τεχνολογίες processing/patterning μικροηλεκτρονικής και τις σχετικά εύκολες μεθόδους κατασκευής τους, ενισχύουν, κατά κόρον, τον ισχυρισμό για περαιτέρω μελλοντική διερεύνηση του συγκεκριμένου θέματος.

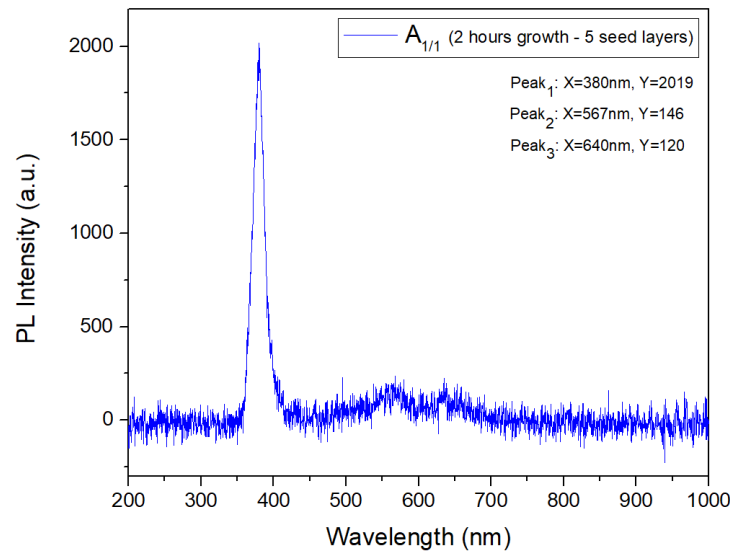
Παρακάτω παρατίθενται αποτελέσματα μετρήσεων PL πέντε δειγμάτων ZnO, αντιπροσωπευτικά για κάθε κύκλο πειραμάτων, προοριζόμενα για ανάλυση. Η ονομασία των δειγμάτων προέρχεται από το όνομα του εκάστοτε δισκίου πυριτίου που κόπηκε σε 2x2cm² κομμάτια (A₁, A₂, etc.) και από την αύξουσα αρίθμησή τους βάσει την χρήση τους (A_{1/1}, A_{1/2}, etc.).

Ονομασία Δείγματος	Αριθμός επιστρώσεων seed	Χρόνος Ανάπτυξης (mins)
A _{1/1}	5	120
A _{1/5}	10	60
A _{1/7}	5	60
A _{1/9}	10	120
A _{1/11}	10	30

Όλες οι μετρήσεις έγιναν με την διάταξη που παρουσιάστηκε στην ενότητα 3.4 και υπό ίδιες συνθήκες. Οι γραφικές φωτοφωταύγειας κάθε δείγματος ξεχωριστά, παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα.

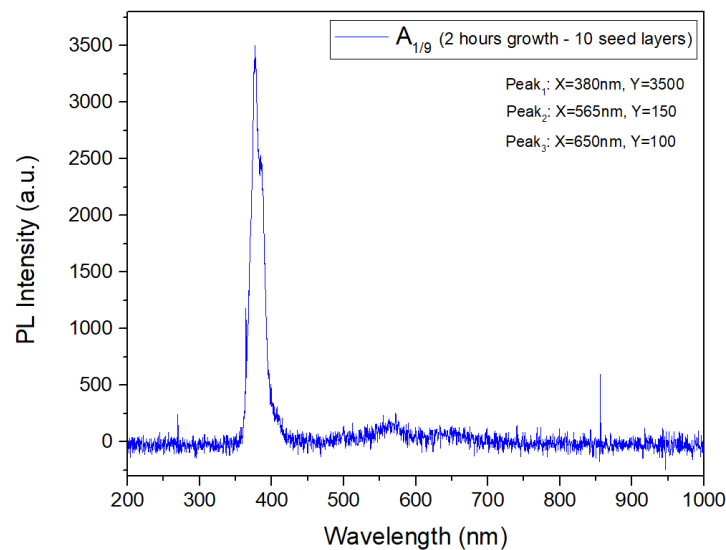
4.1 Γραφικές Φωτοφωταύγειας (PL) Δειγμάτων ZnO

Στην παρακάτω εικόνα 63, φαίνεται η γραφική φωτοφωταύγειας του δείγματος $A_{1/1}$, χρόνου ανάπτυξης 2 ώρες με 5 seed layers. Η πρώτη κορυφή παρατηρείται στα 380nm, ενώ παρουσιάζει δύο ακόμη, αρκετά μικρότερες κορυφές, στα ~570nm και ~640nm.



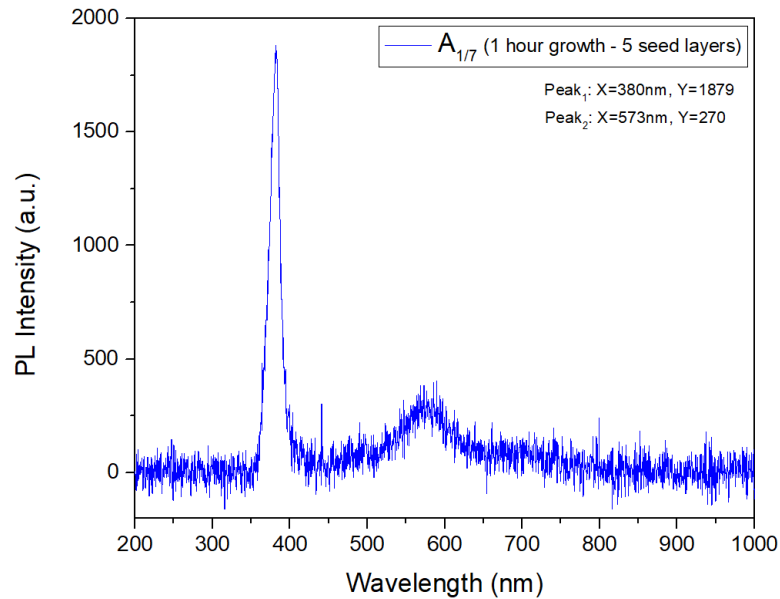
Εικόνα 63: PL δείγματος $A_{1/1}$

Στην παρακάτω εικόνα 64, φαίνεται η γραφική φωτοφωταύγειας του δείγματος $A_{1/9}$, χρόνου ανάπτυξης 2 ώρες με 10 seed layers. Η πρώτη κορυφή παρατηρείται στα 380nm, ενώ παρουσιάζει δύο ακόμη, αρκετά μικρότερες κορυφές, μία στα ~570nm και μία ακόμη μικρότερη στα ~650nm.



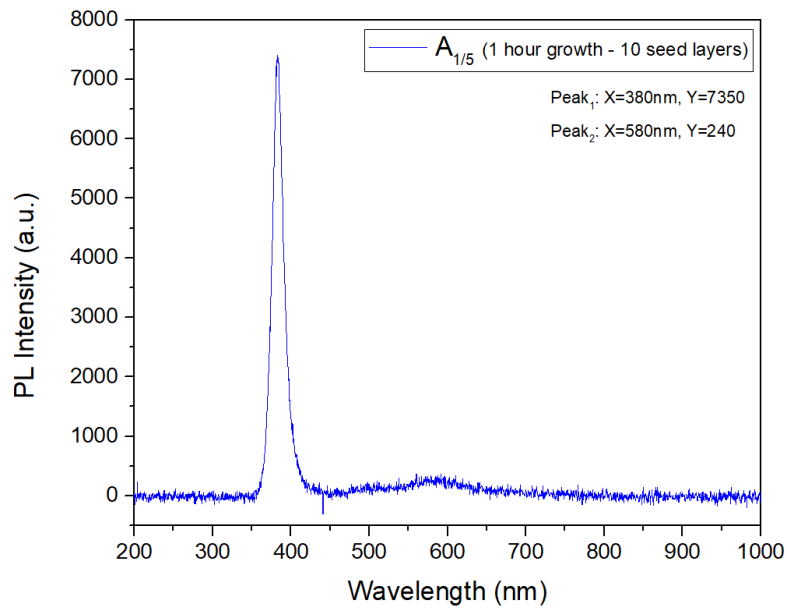
Εικόνα 64: PL δείγματος $A_{1/9}$

Στην παρακάτω εικόνα 65, φαίνεται η γραφική φωτοφωταύγειας του δείγματος $A_{1/7}$, χρόνου ανάπτυξης 1 ώρας με 5 seed layers. Η πρώτη κορυφή παρατηρείται στα 380nm, ενώ η δεύτερη κορυφή βρίσκεται στα ~570nm.



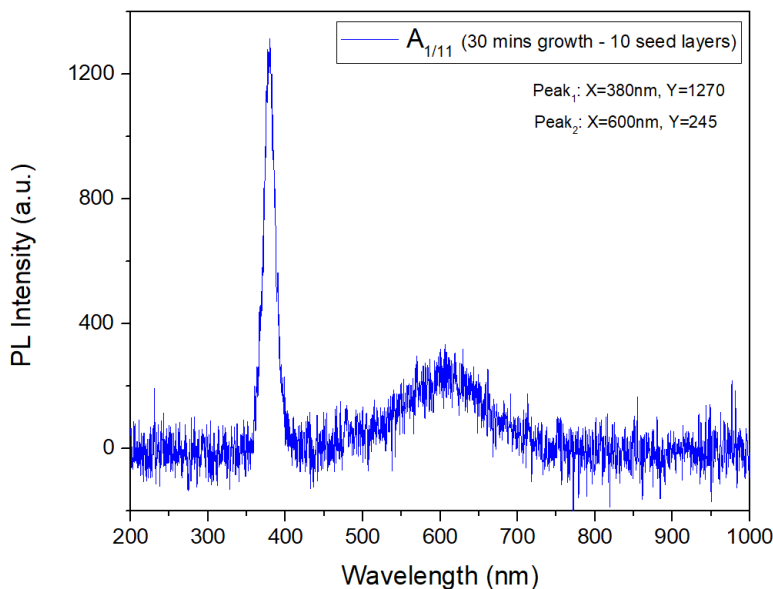
Εικόνα 65: PL δείγματος $A_{1/7}$

Στην παρακάτω εικόνα 66, φαίνεται η γραφική φωτοφωταύγειας του δείγματος $A_{1/5}$, χρόνου ανάπτυξης 1 ώρας με 10 seed layers. Η πρώτη κορυφή παρατηρείται στα 380nm, ενώ η δεύτερη κορυφή βρίσκεται στα ~580nm.



Εικόνα 66: PL δείγματος $A_{1/5}$

Στην παρακάτω εικόνα 67, φαίνεται η γραφική φωτοφωταύγειας του δείγματος $A_{1/11}$, χρόνου ανάπτυξης 30 λεπτών με 10 seed layers. Η πρώτη κορυφή παρατηρείται στα 380nm, ενώ η δεύτερη κορυφή βρίσκεται στα ~600nm.

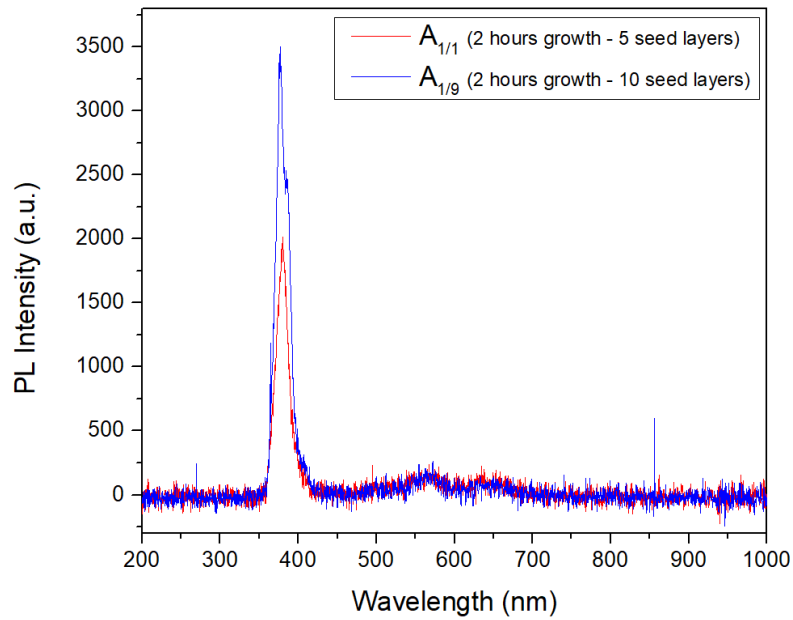


Εικόνα 67: PL δείγματος $A_{1/11}$

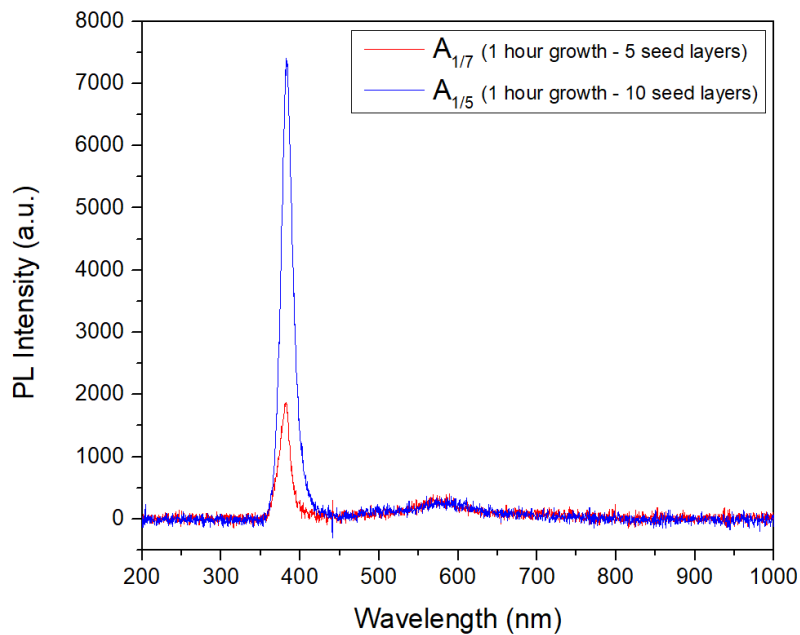
Όπως αναφέρεται και στον πίνακα της προηγούμενης ενότητας, οι δύο κύριες παράμετροι που εξετάστηκαν σε αυτό τον κύκλο μετρήσεων ήταν ο αριθμός των στρωμάτων πυρήνωσης κατά την διαδικασία επίστρωσης μέσω φυγοκέντρισης και ο χρόνος ανάπτυξης κατά την υδροθερμική μέθοδο ανάπτυξης του ZnO. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δύο διαφορετικά πάχη seeding, των πέντε και των δέκα επιστρώσεων και τρεις διαφορετικοί χρόνοι ανάπτυξης των 30 λεπτών, της μίας ώρας και των δύο ωρών, αντίστοιχα. Σε κάθε μεμονωμένη περίπτωση δείγματος, η συμπεριφορά της φωτοφωταύγειας του ZnO φαίνεται να συνάδει με αυτήν που συναντάται στην βιβλιογραφία, αλλά και στην θεωρία. Η πρώτη και κύρια καμπύλη εκπομπής του ZnO παρατηρείται στα 380nm, πράγμα αναμενόμενο δεδομένης της ενέργειας του ενεργειακού του διακένου στα ~3.3-3.4eV. Περαιτέρω επιβεβαιώνεται η ορθότητα της πρώτης κορυφής στα 380nm, καθώς είναι γνωστό ότι το ZnO έχει άμεσο ενεργειακό διάκενο, γεγονός που επιτρέπει την άμεση επανασύνδεση των ηλεκτρονίων με τις οπές στην ίδια, σχεδόν, ενέργεια με αυτήν του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Η δεύτερη κορυφή στο ορατό (~560-600nm) μπορεί να εξηγηθεί από τις ατέλειες που δημιουργούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τις επανασυνδέσεις ηλεκτρονίων-οπών από διαφορετικές ενεργειακές στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου, όπως συζητήθηκαν στο κεφάλαιο 2. Παρακάτω φαίνεται πώς οι συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες που έχουν τεθεί, επηρεάζουν τις μετατοπίσεις των κορυφών σε κάθε περίπτωση.

4.2 Σύγκριση Γραφικών PL ανά περίπτωση

Στα παρακάτω διαγράμματα 68 και 69 γίνεται σύγκριση των γραφικών βάσει των επιστρώσεων του seeding, καθώς και του χρόνου ανάπτυξης.

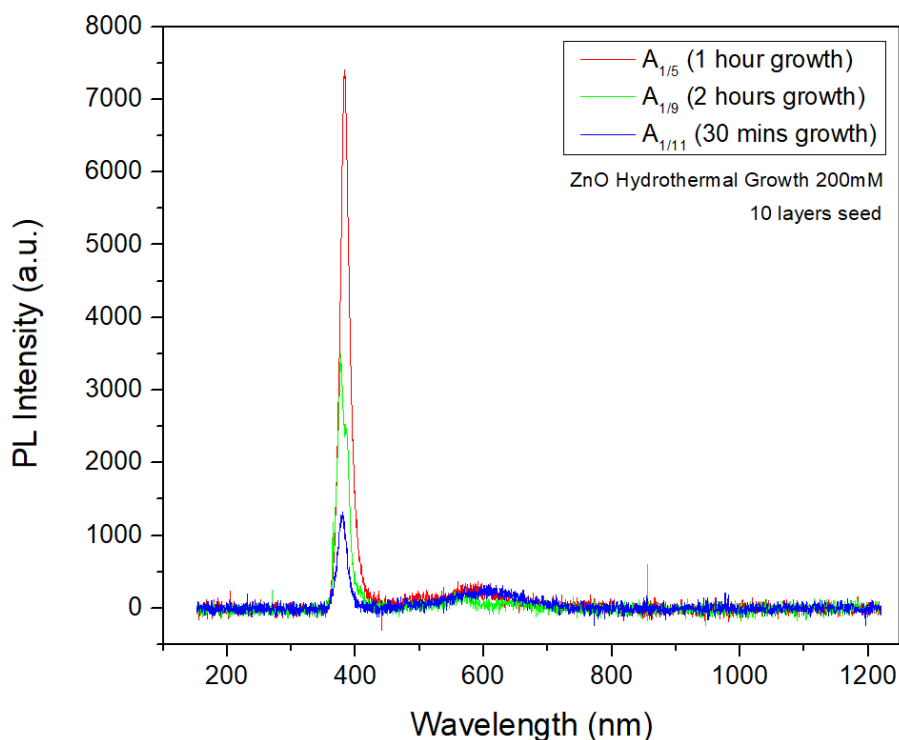


Εικόνα 68: Σύγκριση PL δειγμάτων $A_{1/1}$ και $A_{1/9}$ βάσει το seeding



Εικόνα 69: Σύγκριση PL δειγμάτων $A_{1/7}$ και $A_{1/5}$ βάσει το seeding

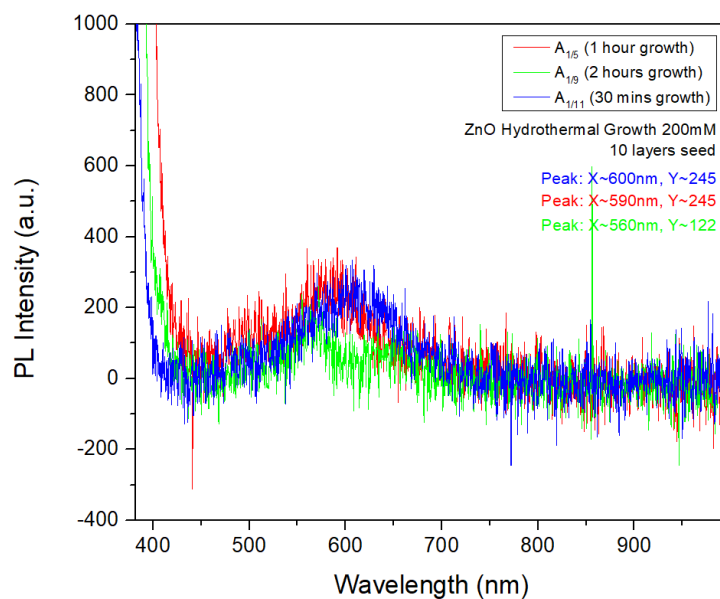
Σε κάθε περίπτωση, ανεξαρτήτως του χρόνου ανάπτυξης ανάμεσα στα δύο παραπάνω ζευγάρια δειγμάτων, παρατηρείται μειωμένη ένταση φωτοφωταύγειας στα δείγματα με 5 στρώσεις seeding έναντι αυτών με 10. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι τα περισσότερα seeding layers παρέχουν πυκνότερα κέντρα πυρήνωσης, καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα και ισχυρότερη πρόσφυση για την υδροθερμική ανάπτυξη. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργούνται ομοιόμορφες, πυκνές και καλά διατεταγμένες νανοδομές, οι οποίες μειώνουν τις πιθανότητες για non-radiative επανασυνδέσεις. Για αυτούς τους λόγους, κρίθηκε χρήσιμη η επικέντρωση σε παραγωγή δειγμάτων με 10 στρώσεις seeding, για την απόκτηση ενός ομοιογενούς και καλά ευθυγραμμισμένου κρυσταλλικού υπόβαθρου. Η συμπεριφορά της δεύτερης κορυφής δεν φαίνεται να επηρεάζεται από το πλήθος των seeding layers, αλλά δείχνει μία ανταπόκριση στην αλλαγή της παραμέτρου του χρόνου ανάπτυξης, κάτι που φαίνεται και πιο έντονα στην εικόνα 70.



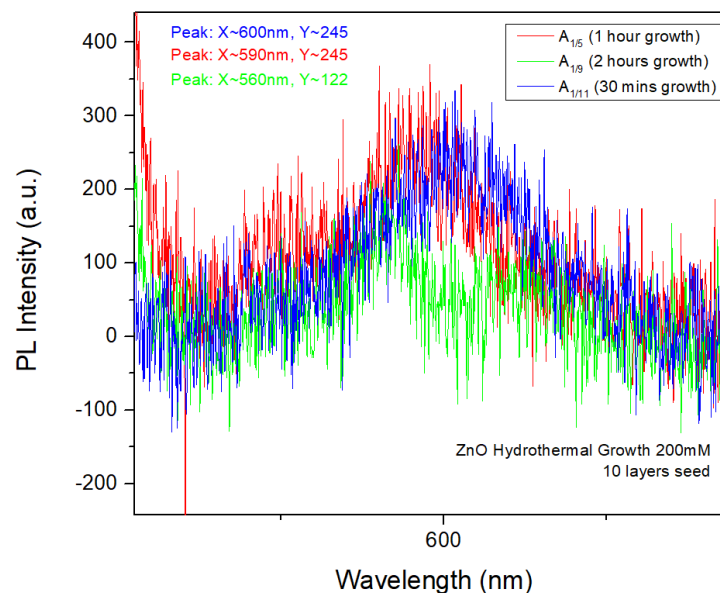
Εικόνα 70: Σύγκριση PL δειγμάτων $A_{1/5}$, $A_{1/9}$ και $A_{1/11}$ βάσει του χρόνου ανάπτυξης

Στο διάγραμμα 70 παρατηρείται σύγκριση τριών δειγμάτων ZnO με 10 layers seed και 3 διαφορετικούς χρόνους ανάπτυξης, 30 λεπτών, μίας ώρας και δύο ωρών. Όσον αφορά την πρώτη κορυφή, φαίνεται πως ο χρόνος ανάπτυξης μίας ώρας υπερτερεί της μισής και των δύο ωρών, καθώς εμφανίζει σημαντικά αυξημένη ένταση φωτοφωταύγειας. Αυτό υποδηλώνει πως υπάρχει μία «χρυσή τομή» του χρόνου ανάπτυξης, η οποία ευνοεί την ανάπτυξη κρυστάλλων καλής ποιότητας. Η πληροφορία αυτή αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμη και καίρια για την περαιτέρω

εξερεύνηση της συγκεκριμένης παραμέτρου ανάπτυξης, ώστε να επιτευχθεί βελτιστοποίηση του αποτελέσματος. Αρκετά ενδιαφέρον φαίνεται το κομμάτι της δεύτερης κορυφής, καθώς μοιάζει να μετατοπίζεται αναλόγως τον χρόνο ανάπτυξης του υλικού. Όπως φαίνεται και στα δύο γραφήματα 71 και 72, υπό μεγέθυνση, η δεύτερη καμπύλη μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος όσο μειώνεται ο χρόνος ανάπτυξης.



Εικόνα 71: Μεγέθυνση στην δεύτερη κορυφή ZnO

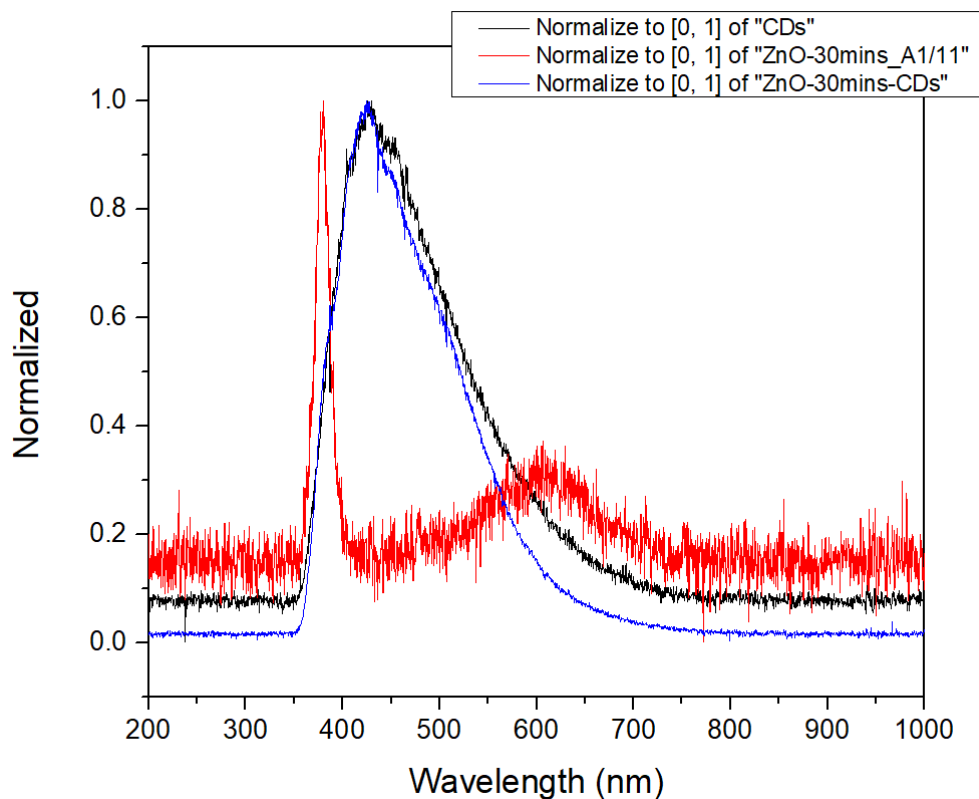


Εικόνα 72: Μεγαλύτερη μεγέθυνση στην δεύτερη κορυφή ZnO

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως αντικείμενο περαιτέρω μελέτης στα πλαίσια της ορατής εκπομπής έχει η τροποποίηση των συνθηκών και παραμέτρων ανάπτυξης, ώστε να επιτευχθεί όχι μόνο εκπομπή σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, όπως και παρατηρήθηκε εδώ, αλλά και μεγαλύτερης έντασης.

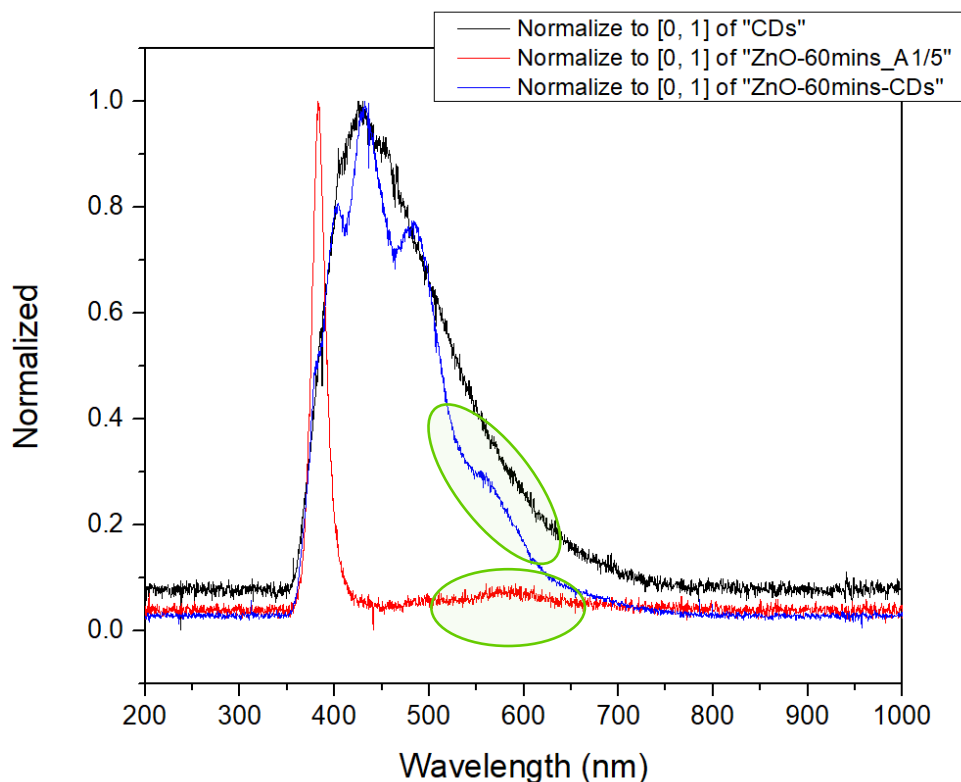
4.3 Συνδυασμός ZnO με CDs και pSi

Στο τελικό στάδιο πραγματοποιήθηκε συνδυασμός του υδροθερμικά ανεπτυγμένου ZnO με CDs και pSi, για διερεύνηση των οπτικών ιδιοτήτων τέτοιων δομών και μελέτη των αποτελεσμάτων για χρήση στο μέλλον. Οι συνδυασμοί αυτοί φτιάχτηκαν με σκοπό την εξερεύνηση του variability των αποτελεσμάτων που δίνουν, βάσει αλλαγών στις παραμέτρους των πειραμάτων. Με αυτόν τον τρόπο, γίνεται απόπειρα να αποδειχθεί η ευελιξία των αποτελεσμάτων που δίνουν τα υλικά υπό διαφορετικές συνθήκες παρασκευής τους και υπογραμμίζεται η σπουδαιότητα της ευελιξίας αυτής, σε διατάξεις διαφορετικών συνδυασμών. Το βήμα αυτό τέθηκε σε λειτουργία όταν είχε ολοκληρωθεί η πρώτη φάση του οπτικού χαρακτηρισμού του ZnO και είχε ήδη σχηματιστεί μία εικόνα για την σχετικά προβλεπόμενη συμπεριφορά του ZnO υπό σταθερές και γνώριμες συνθήκες. Η θεμελίωση ορισμένων μοτίβων επέτρεψε τον πειραματισμό με τα δύο αυτά επιπλέον υλικά, τα οποία, από θεωρητικής απόψεως, συνεισφέρουν καθοριστικά στην επικάλυψη όλου του ορατού φάσματος. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν σε συνδυασμούς δυνάδων ZnO/CDs (υπόστρωμα SiO₂) και ZnO/pSi για την ευκολότερη και πιο εύστοχη κατανόηση των αποτελεσμάτων. Οι γραφικές παραστάσεις που παρατίθενται ευθύς αμέσως, έχουν υποστεί επεξεργασία στο πρόγραμμα OriginPro. Συγκεκριμένα, έχει γίνει κανονικοποίηση των τιμών των γραφικών σε περιορισμένο εύρος [0, 1], προκειμένου να γίνει πιο εύκολη η σύγκριση και ανάλυση των γραφικών σε σχέση με το μήκος κύματος (nm) στον οριζόντιο άξονα. Δεν λαμβάνεται υπόψη η ένταση της φωτοφωταύγειας κάθε δείγματος στο συγκεκριμένο σημείο, καθώς δεν έχει επιβεβαιωθεί η επαναληψιμότητα των δομών που αναπτύχθηκαν και δεν είναι εφικτός οποιοσδήποτε ισχυρισμός για την επιρροή της έντασης από τις διαφορετικές πειραματικές παραμέτρους, πέρα από ορισμένα γνωστά θεωρητικά υπόβαθρα.



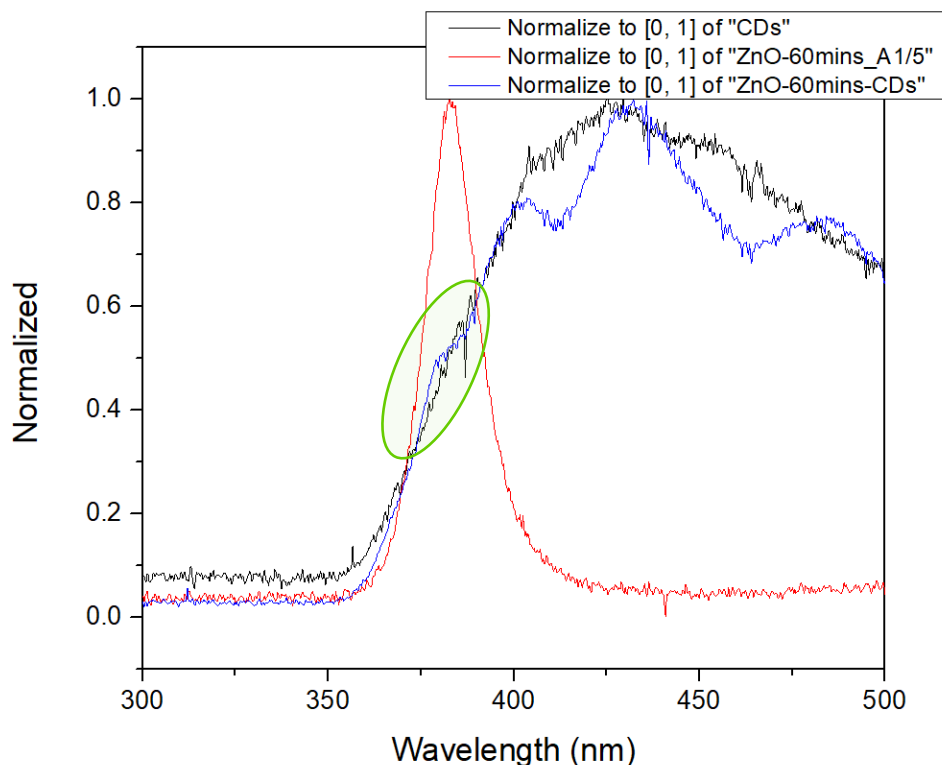
Εικόνα 73: Κανονικοποιημένη γραφική SiO_2/ZnO 30 λεπτών/CDs

Στην εικόνα 73 φαίνονται τα αποτελέσματα φωτοφωταύγειας τριών δειγμάτων. Ένα δείγμα ανεπτυγμένου ZnO για 30 λεπτά πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια, όπου έχουν γίνει spin-coated CDs (μπλε γραμμή), ένα δείγμα ανεπτυγμένου ZnO για 30 λεπτά πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια (κόκκινη γραμμή) και ένα δείγμα με spin-coated CDs πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια (μαύρη γραμμή). Η κόκκινη και μαύρη γραφική δίνονται για reference. Αν επικεντρωθεί κανείς στην μπλε γραμμή, που αντιπροσωπεύει και το δείγμα προς μελέτη, παρατηρεί ότι δεν φαίνεται να υπάρχει συνεισφορά από το ZnO στην συνολική εκπομπή. Αντίθετα, η κατανομή φαίνεται να πλησιάζει πολύ περισσότερο την συμπεριφορά των σκέτων CDs πάνω σε πυρίτιο.



Εικόνα 74: Κανονικοποιημένη γραφική SiO₂/ZnO 60 λεπτών/CDs

Στην εικόνα 74, όπως και στην εικόνα 73, φαίνονται τα αποτελέσματα φωτοφωταύγειας τριών δειγμάτων. Ένα δείγμα ανεπτυγμένου ZnO για 60 λεπτά πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια, όπου έχουν γίνει spin-coated CDs (μπλε γραμμή), ένα δείγμα ανεπτυγμένου ZnO για 60 λεπτά πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια (κόκκινη γραμμή) και ένα δείγμα με spin-coated CDs πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια (μαύρη γραμμή). Η κόκκινη και μαύρη γραφική δίνονται για reference, όπως και πριν. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η μπλε γραφική δείχνει μία κάπως διαφορετική εικόνα από την προηγούμενη των 30 λεπτών ανάπτυξη, καθώς φαίνεται αμυδρά η συνεισφορά της δεύτερης εκπομπής του ZnO στα 560-600nm περίπου. Αν, ακόμη, γίνει μεγέθυνση της εικόνας και εστίαση στην μπλε καμπύλη στα 380nm όπου είναι και το πρώτο PL peak του ZnO, θα μπορούσε να γίνει ο ισχυρισμός ότι είναι παρούσα η ύπαρξη της κορυφής αυτής, αναμειγμένη με την ανιούσα κορυφή των CDs. Αυτό φαίνεται καλύτερα στην εικόνα 75, ακριβώς παρακάτω.

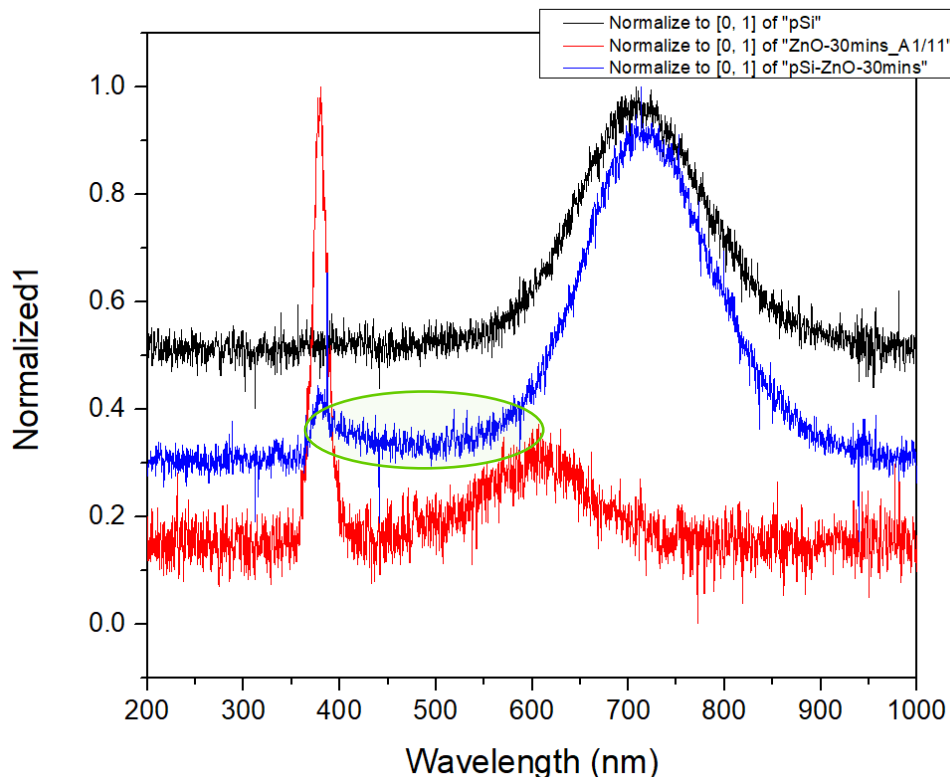


Εικόνα 75: Κανονικοποιημένη γραφική SiO₂/ZnO 60 λεπτών/CDs - μεγέθυνση στα 380nm

Από τα αποτελέσματα των δύο δειγμάτων ZnO με CDs που μετρήθηκαν, το ένα με 30 λεπτά και το άλλο με 60 λεπτά χρόνο ανάπτυξης, παρατηρείται διαφορά στην συμπεριφορά της εκπομπής που μοιάζει να επηρεάζεται από τον χρόνο ανάπτυξης του υλικού. Κρίνεται, λοιπόν, απαραίτητη η περαιτέρω διερεύνηση αυτού του ισχυρισμού, μέσω πειραμάτων με διαφορετικούς χρόνους ανάπτυξης ZnO. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στην κορυφή της μπλε καμπύλης οφείλονται σε κροσσούς συμβολής.

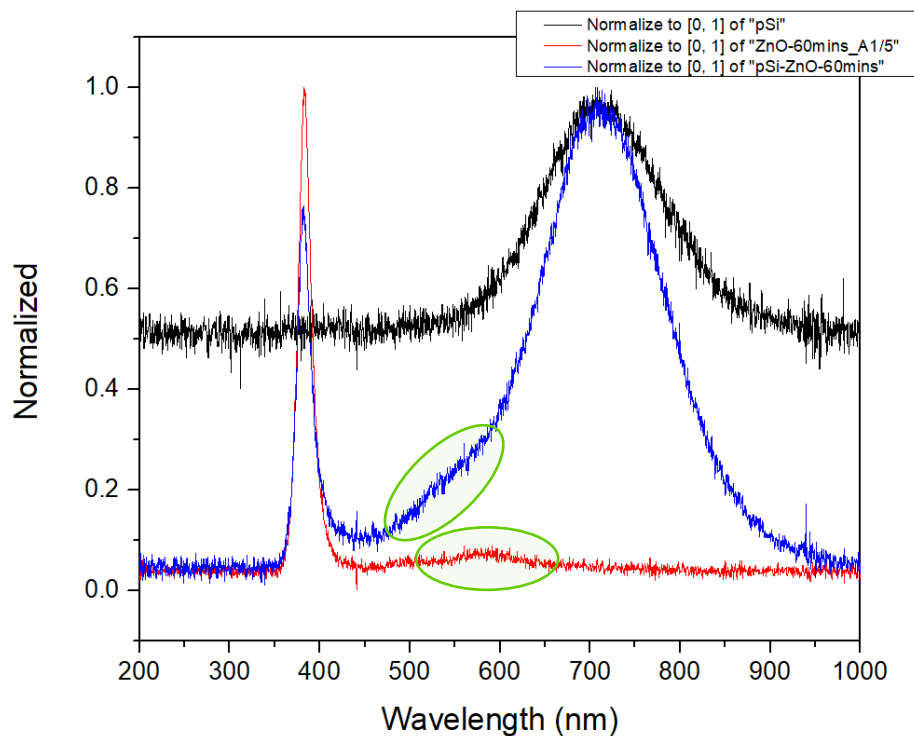
Σε κάθε περίπτωση, η εναπόθεση των CDs έγινε με τον ίδιο, ακριβώς, τρόπο (spin-coated) και υπό τις ίδιες, ακριβώς, συνθήκες. Σε επόμενο στάδιο, θα μπορούσε να διερευνηθεί και η συμπεριφορά των δειγμάτων αν άλλαζαν πάχος, διαστάσεις ή νόθευση τα CDs.

Παρακάτω εξετάζεται η περίπτωση συνδυαστικών δειγμάτων pSi/ZnO.



Εικόνα 76: Κανονικοποιημένη γραφική pSi/ZnO 30 λεπτών

Στην εικόνα 76 φαίνονται τα αποτελέσματα φωτοφωταύγειας τριών δειγμάτων. Ένα δείγμα ανεπτυγμένου ZnO για 30 λεπτά πάνω σε υπόστρωμα pSi (μπλε γραμμή), ένα δείγμα ανεπτυγμένου ZnO για 30 λεπτά πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια (κόκκινη γραμμή) και ένα δείγμα pSi (μαύρη γραμμή). Η κόκκινη και μαύρη γραφική δίνονται για reference. Παρομοίως με την περίπτωση του δείγματος με ZnO 30 λεπτών και CDs, παρατηρείται και εδώ πως η συμβολή του ZnO στην συνολική εκπομπή είναι μειωμένη (μπλε γραμμή), συγκριτικά με την εκπομπή του ZnO 30 λεπτών πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια (κόκκινη γραμμή). Θα μπορούσε, ίσως, να παρατηρηθεί αμυδρά, ότι κατά την πτώση της πρώτης κορυφής στα 380nm, δεν πέφτει πλήρως μέχρι το σημείο απ' όπου άρχισε να ανεβαίνει πριν τα 380nm, αλλά το τελικό αποτέλεσμα και η κλίση της καμπύλης από την λήξης της πρώτης κορυφής μέχρι την άνοδο της κορυφής του pSi παραμένουν μη ιδανικά.



Εικόνα 77: Κανονικοποιημένη γραφική pSi/ZnO 60 λεπτών

Στην εικόνα 77, όπως και στην εικόνα 76, φαίνονται τα αποτελέσματα φωτοφωταύγειας τριών δειγμάτων. Ένα δείγμα ανεπτυγμένου ZnO για 60 λεπτά πάνω σε υπόστρωμα pSi (μπλε γραμμή), ένα δείγμα ανεπτυγμένου ZnO για 60 λεπτά πάνω σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια (κόκκινη γραμμή) και ένα δείγμα pSi (μαύρη γραμμή). Η κόκκινη και μαύρη γραφική δίνονται για reference, όπως και πριν. Στην περίπτωση αυτή, των 60 λεπτών ανάπτυξης ZnO πάνω σε pSi, παρατηρείται σχετικά διαφορετική συμπεριφορά του δείγματος προς μελέτη (μπλε γραμμή) συγκριτικά με το αντίστοιχο δείγμα με χρόνο ανάπτυξης ZnO 30 λεπτά που φαίνεται στην εικόνα 76. Παρατηρείται, αμυδρά, η συμβολή της δεύτερης κορυφής του ZnO στα 560-600nm περίπου, ενώ μοιάζει να μην επηρεάζεται τόσο η πρώτη κορυφή σε σχέση με το σκέτο ZnO σε υπόστρωμα Si με διοξείδιο στην επιφάνεια (κόκκινη γραμμή). Για μία ακόμη φορά, όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων με CDs πάνω σε SiO₂, παρατηρείται ότι ο χρόνος ανάπτυξης επηρεάζει ως ένα βαθμό την τελική εικόνα του δείγματος, καθιστώντας, έτσι, επιτακτικής σημασίας την περαιτέρω μελέτη διαφορετικών χρόνων ανάπτυξης του ZnO.

Τα αποτελέσματα της παρούσας φάσης μετρήσεων είναι αρκετά ενθαρρυντικά για μελλοντική μελέτη των συγκεκριμένων συνδυασμών υλικών.

5. Συμπεράσματα και Προοπτικές

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως κύριο αντικείμενο τη μελέτη, ανάπτυξη και χαρακτηρισμό νανοδομών ZnO με στόχο τη βελτιστοποίηση της χρήσης τους σε εφαρμογές παραγωγής και ανίχνευσης φωτός. Το ZnO είναι ημιαγωγός τύπου n με άμεσο ενεργειακό διάκενο, μη τοξικό με υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα και συμβατό με άλλα υλικά και τεχνολογίες μικροηλεκτρονικής. Επίσης, μπορεί να παραχθεί μέσω απλών και οικονομικών μεθόδων, σε πολλές διαφορετικές νανοδομές. Όλα τα προαναφερθέντα, το καθιστά ελκυστική επιλογή για μελέτη στον τομέα των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη τέτοιων δομών ήταν η υδροθερμική μέθοδος ανάπτυξης, ενώ τα στρώματα πυρήνωσης εναποτέθηκαν σε μορφή sol-gel, μέσω της μεθόδου φυγοκέντρισης. Οι οπτικές μετρήσεις έγιναν με την χρήση ενός laser και την συλλογή των αποκρίσεων μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Μέσα από εκτεταμένες πειραματικές διεργασίες και από τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας αποδείχθηκε πόσο σημαντικές είναι οι χρονικές συνθήκες ανάπτυξης του ZnO, καθώς και πόσο κρίσιμη η επιλογή στρώματος πυρήνωσης επαρκούς πάχους. Η κρυσταλλική ποιότητα και ομοιογένεια του τελικού φιλμ, εξαρτάται και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις παραπάνω παραμέτρους. Ειδικότερα, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσεκτικά ελεγχόμενη υδροθερμική μέθοδος ανάπτυξης μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένη απόδοση φωτοφωταύγειας, τόσο στην υπεριώδη όσο και στην ορατή περιοχή του φάσματος. Ακόμη, ανακαλύφθηκε «χρυσή τομή» του χρόνου ανάπτυξης του ZnO για το καλύτερο παραγόμενο αποτέλεσμα. Η δεύτερη κορυφή στο ορατό χρήζει επιπλέον ανάλυσης, καθώς φαίνεται να αντιδρά στις τροποποιήσεις των διαφόρων παραμέτρων. Φαίνεται να έχει επιτευχθεί επαναλαμβανόμενη συμπεριφορά της φωτοφωταύγειας του ZnO σε υποστρώματα πυριτίου με διοξείδιο στην επιφάνεια, με την συγκεκριμένη μέθοδο ανάπτυξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Επακόλουθη ενέργεια για την λεπτομερέστερη κατανόηση των πειραματικών προσπαθειών αποτελεί η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM), καθώς γίνεται εφικτή η εξέταση της επιφάνειας αντικειμένων με την χρήση ηλεκτρονικής δέσμης. Έτσι, αντλείται μία πιο ολοκληρωμένη και καθαρή εικόνα για την κατάσταση των ανεπτυγμένων δομών, συγκριτικά με χρήση οπτικού μικροσκοπίου, και καθίσταται πιο εύκολη η κατανόηση των επιδράσεων που έχουν οι αλλαγές που προκαλούνται κατά τα πειράματα.

Αντάξιος διερεύνησης αποτελεί ο πειραματισμός με διαφορετικούς τρόπους εναπόθεσης του στρώματος πυρήνωσης ZnO, επάνω στο εκάστοτε υπόστρωμα. Παλαιότερες μελέτες έχουν αποδείξει την βιωσιμότητα της PVD εναπόθεσης του seeding layer μέσω sputtering, πετυχαίνοντας εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα ανεπτυγμένου ZnO και μετρήσεων PL, με την μέθοδο επίστρωσης spin coating [46]. Αναγκαία κρίνεται η σύγκριση των δύο αυτών μεθόδων για το βέλτιστο τελικό αποτέλεσμα.

Στα πλαίσια του χαρακτηρισμού για οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, χρήσιμη κρίνεται και η μελέτη της αγωγιμότητας του ανεπτυγμένου ZnO σε μετέπειτα στάδιο, μέσω μετρήσεων I-V. Όντας ημιαγωγός τύπου n, δηλαδή πλούσιος σε ηλεκτρόνια και κατ' επέκταση ηλεκτρικά αγωγίμος, επιβάλλεται η μέτρηση της εσωτερικής αντίστασης του υλικού, αναλόγως τις συνθήκες ανάπτυξής του. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός θα παραγάγει αξιοποιήσιμη πληροφορία για εφαρμογές photoconductors και photodetectors.

Η καινοτομία της συγκεκριμένης εργασίας έγκειται στην περαιτέρω διερεύνηση των υβριδικών δομών ZnO σε συνδυασμό με νανοτελείες άνθρακα (CDs) και πορώδες πυρίτιο (pSi). Ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει τη διεύρυνση της φασματικής απόκρισης, καλύπτοντας ένα μεγαλύτερο εύρος του ορατού φάσματος, με πιθανή, επίσης, την ενίσχυση της έντασης εκπομπής. Ακόμη, υπογραμμίζεται η σημασία της ευελιξίας συνδυαστικών/υβριδικών διατάξεων, καθώς καθίσταται εφικτή η συλλογή ποικίλων αποτελεσμάτων, αναλόγως τις συνθήκες σύνθεσης των υλικών, αλλά και τους συνδυασμούς τους. Σε μετέπειτα στάδιο, υπάρχει η δυνατότητα πειραματισμού με διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης των CDs, καθώς και διαφορετικά πάχη πορώδους πυριτίου για την μελέτη και πιθανή βελτίωση των προαναφερθέντων στόχων. Όσον αφορά, λοιπόν, το ZnO με τα CDs και το pSi, τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν από το στάδιο μετρήσεων σε δυάδες, αναδεικνύουν όσα αναφέρονται παραπάνω. Παρατηρείται διαφοροποίηση στα αποτελέσματα των συνδυαστικών διατάξεων βάσει των διαφορών στις πειραματικές διαδικασίες παρασκευής τους και αυξάνεται το ενδιαφέρον για τα επόμενα βήματα μετρήσεων και που θα οδηγήσουν αυτά. Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα καθίστανται αμφισβητήσιμα αν δεν προηγηθεί διεξοδική μελέτη αυτών. Ο χρόνος απεδείχθη ανεπαρκής για επαναλαμβανομένη κατασκευή και χαρακτηρισμό τέτοιων δειγμάτων, ώστε να σχηματιστεί ολοκληρωμένη άποψη περί τυπικής συμπεριφοράς αυτών υπό συγκεκριμένες συνθήκες, ωστόσο τα αποτελέσματα, στο παρόν στάδιο, είναι ικανοποιητικά και οι υβριδικές δομές αποτελούν εξαιρετικά ενδιαφέρον ερευνητικό αντικείμενο ενασχόλησης. Η επίτευξη πλήρους επικάλυψης από μία συνδυαστική δομή των τριών αυτών υλικών ανοίγει τον δρόμο για σχηματοποίηση περιοχών σε δισκία, το οποίο συνεπάγεται με την δυνατότητα χρήσης τεχνικών μικροηλεκτρονικής για κατασκευή λειτουργικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων. Ακόμη, αναδύεται η δυνατότητα για ελεγχσιμότητα του ποσοστού κάλυψης ορισμένων περιοχών από συγκεκριμένα υλικά, με σκοπό την δημιουργία pixel-type φωτοαισθητήρων με ανίχνευση διαφορετικού φάσματος διέγερσης από διαφορετικές περιοχές.

Συμπερασματικά, η εργασία αυτή συνεισφέρει ουσιαστικά στο πεδίο των προηγμένων οπτικών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες και μεθοδολογίες για τη βελτίωση και εξέλιξη τεχνολογιών που αξιοποιούν νανοδομές ZnO. Η συνέχιση της έρευνας αυτής, με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων και την εφαρμογή σε πραγματικές διατάξεις, είναι απαραίτητη και αναμένεται να έχει σημαντικές επιπτώσεις στον τομέα της τεχνολογίας και της επιστήμης των υλικών.

6. Publications

S. Kiniklis, N. Chouchoumi, N. Kagiara, S.N. Katsantonis, N. Ganotis, S. Gardelis, K.V. Kordatos, E. Hourdakis, C. Tsamis, “Study of the material variability and processing techniques on white light photoluminescence sensors based on porous Si, ZnO and carbon dots,” *The 37th European Conference on Solid-State Transducers EUROSENSORS 2025*, Wroclaw, Poland - Sept. 7th - 10th 2025

7. Βιβλιογραφία

- [1] R. A. Yotter and D. M. Wilson, “A review of photodetectors for sensing light-emitting reporters in biological systems,” Jun. 2003. doi: 10.1109/JSEN.2003.814651.
- [2] K. Καλοβρέκτης and N. Κατέβας, *ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΥ*, 3η Έκδοση. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2018.
- [3] “Generation-Recombination of Carrier.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: https://ebruary.net/192982/engineering/generation_recombination_carrier
- [4] A. Chetia, J. Bera, A. Betal, and S. Sahu, “A brief review on photodetector performance based on zero dimensional and two dimensional materials and their hybrid structures,” Mar. 01, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103224.
- [5] “The P-N Junction.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/pnjun.html#c3>
- [6] “Introduction to Photodiode, Pinout, Working, Features & Applications - The Engineering Knowledge.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <https://www.theengineeringknowledge.com/introduction-to-photodiode/>
- [7] “PHOTODIODE BASICS – Wavelength Electronics.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <https://www.teamwavelength.com/photodiode-basics/?srsltid=AfmBOoqKkmSeyelVwq-9ARRQ5GwLsKfiS7KgWuWV3tOP1bSvmW4GFUFg>
- [8] Z. Bielecki, K. Achtenberg, M. Kopytko, J. Mikołajczyk, J. Wojtas, and A. Rogalski, “Review of photodetectors characterization methods,” 2022, *Polska Akademia Nauk*. doi: 10.24425/bpasts.2022.140534.
- [9] “Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization Wachs Bñares Editors.”
- [10] “Recombination in Semiconductor.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <https://energyandclimatechangeinfo.blogspot.com/2021/06/recombination-in-semiconductor.html>
- [11] “What is the Difference between Luminescence, Photoluminescence, Fluorescence, and Phosphorescence? - Edinburgh Instruments.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <https://www.edinst.com/resource/what-is-the-difference-between-luminescence-photoluminescence-fluorescence-and-phosphorescence/>

- [12] “Photoluminescence spectroscopy and fluorescence explained.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <https://www.renishaw.com/fr/photoluminescence-spectroscopy-and-fluorescence-explained--25809>
- [13] Sebastian. Schlücker, *Surface enhanced Raman spectroscopy : analytical, biophysical and life science applications*. Wiley-VCH, 2011.
- [14] “What is Quantum Yield? - Edinburgh Instruments.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <https://www.edinst.com/resource/what-is-quantum-yield/>
- [15] J. Kublitski, “Springer Theses Recognizing Outstanding Ph.D. Research Organic Semiconductor Devices for Light Detection.” [Online]. Available: <https://link.springer.com/bookseries/8790>
- [16] G. Raju, A. Ranjan, S. Banik, A. Poddar, V. Managuli, and N. Mazumder, “A commentary on the development and use of smartphone imaging devices,” Apr. 01, 2024, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s12551-023-01175-1.
- [17] “Difference between LED and Photodiode (with comparison chart) - Electronics Coach.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <https://electronicscoach.com/difference-between-led-and-photodiode.html>
- [18] S. Nagar and S. Chakrabarti, “Optimisation of ZnO Thin Films Implants, Properties, and Device Fabrication.”
- [19] M. S. Ramachandra, R. Tatsuo, and O. Editors, “ZnO Nanocrystals and Allied Materials.” [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/856>
- [20] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, Eds., *Transparent Conductive Zinc Oxide*, vol. 104. in Springer Series in Materials Science, vol. 104. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. doi: 10.1007/978-3-540-73612-7.
- [21] M. Abedin, “A SELF-ADJUSTING LIN-LOG ACTIVE PIXEL FOR WIDE DYNAMIC RANGE CMOS IMAGE SENSOR,” 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.3871.8965.
- [22] K. Lim, M. A. A. Hamid, R. Shamsudin, N. H. Al-Hardan, I. Mansor, and W. Chiu, “Temperature-driven structural and morphological evolution of zinc oxide nano-coalesced microstructures and its defect-related photoluminescence properties,” *Materials*, vol. 9, no. 4, 2016, doi: 10.3390/ma9040300.
- [23] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, and A. Dutt, “Photoluminescence of zno nanowires: A review,” May 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/nano10050857.

- [24] N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur, and M. Willander, “The origin of the red emission in n-zno nanotubes/p-gan white light emitting diodes,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 6, no. 1, 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-130.
- [25] M. Belhaj, C. Dridi, H. Elhouichet, and J. C. Valmalette, “Study of ZnO nanoparticles based hybrid nanocomposites for optoelectronic applications,” *J Appl Phys*, vol. 119, no. 9, Mar. 2016, doi: 10.1063/1.4942525.
- [26] N. H. Alvi, M. Riaz, G. Tzamalīs, O. Nur, and M. Willander, “Fabrication and characterization of high-brightness light emitting diodes based on n-ZnO nanorods grown by a low-temperature chemical method on p-4H-SiC and p-GaN,” *Semicond Sci Technol*, vol. 25, no. 6, 2010, doi: 10.1088/0268-1242/25/6/065004.
- [27] C. Klingshirn, “ZnO: From basics towards applications,” Sep. 2007. doi: 10.1002/pssb.200743072.
- [28] Α. Καθηγητής and Δ. Πανεπιστήμιο Της Ελλάδος, “ΜΙΧΑΗΛ Ε. ΚΙΖΗΡΟΓΛΟΥ Μικροσυστήματα και Νανοτεχνολογία.”
- [29] “File:SolGel SpinCoating.jpg - Wikimedia Commons.” Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_SpinCoating.jpg
- [30] B. R. Sankapal, A. Ennaoui, R. B. Gupta, · Chandrakant, and D. Lokhande, “Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition Synthesis and Applications.”
- [31] A. P. Kerasidou *et al.*, “Growth of ZnO nanowires on seeding layers deposited by ALD: The influence of process parameters,” *Microelectron Eng*, vol. 217, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.mee.2019.111091.
- [32] Y. P. Sun, *Carbon dots: Exploring carbon at zero-dimension*. Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-41184-8.
- [33] A. Kumari, J. Bhattacharya, and R. G. Moulick, “Bioimaging applications of carbon quantum dots,” in *Carbon Quantum Dots for Sustainable Energy and Optoelectronics*, Sudip Kumar Batabyal, Basudev Pradhan, Kallol Mohanta, Rama Ranjan Bhattacharjee, and Amit Banerjee, Eds., Elsevier, 2023, pp. 239–261. doi: 10.1016/B978-0-323-90895-5.00001-1.
- [34] S. Wang *et al.*, “Surface functionalization of metal and metal oxide nanoparticles for dispersion and tribological applications – A review,” Nov. 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.molliq.2023.122821.
- [35] S. Moharana, L. Rout, and S. Sagadevan, Eds., *Carbon Nanotube-Polymer Nanocomposites*. in Engineering Materials. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024. doi: 10.1007/978-981-97-6329-0.

- [36] L. Yan, Y. Yang, C. Q. Ma, X. Liu, H. Wang, and B. Xu, "Synthesis of carbon quantum dots by chemical vapor deposition approach for use in polymer solar cell as the electrode buffer layer," *Carbon N Y*, vol. 109, pp. 598–607, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.08.058.
- [37] U. P. Azad and P. Chandra, "Handbook of Material Engineering in Nanobiomedicine and Diagnostics."
- [38] L. Canham, "Handbook of Porous Silicon."
- [39] D. X. Zhang, C. Yoshikawa, N. G. Welch, P. Pasic, H. Thissen, and N. H. Voelcker, "Spatially Controlled Surface Modification of Porous Silicon for Sustained Drug Delivery Applications," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-018-37750-w.
- [40] K. Kulathuraan, K. Mohanraj, and B. Natarajan, "Structural, optical and electrical characterization of nanostructured porous silicon: Effect of current density," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 152, pp. 51–57, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.saa.2015.07.055.
- [41] M. Jabbar, H. M. Kamari, and A. Zakaria, "THERMAL DIFFUSIVITY MEASUREMENT OF POROUS SILICON LAYER (P-TYPE) USING PHOTO-ACOUSTIC TECHNIQUE," 2015. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/291420327>
- [42] A. Loni, "Porous Silicon Formation by Anodization," in *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing, 2014, pp. 1–12. doi: 10.1007/978-3-319-04508-5_2-1.
- [43] U. Hilleringmann, "Silicon Semiconductor Technology Processing and Integration of Microelectronic Devices."
- [44] P. Stevic, "Piranha Cleaning Standard Operating Procedure," 2018. [Online]. Available: <https://shop-lab-honeywell.com/sulfuric-acid-30743/>
- [45] T. Επικοινωνιών, Η. Και, and Σ. Πληροφορικής, "ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ."
- [46] E. Hourdakakis, A. Bardakas, A. Segkos, S. Tsilivaki, S. Gardelis, and C. Tsamis, "Tunable and white light photoluminescence from ZnO on porous Si with the addition of carbon quantum dots," *Nanotechnology*, vol. 34, no. 45, Nov. 2023, doi: 10.1088/1361-6528/aced0f.