



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

---

**Σύνθεση Ημιαγώγημων Νανοσωματιδίων μέσω  
Αποδόμησης από Υπερβραχείς Παλμούς Λείζερ σε  
Υγρό μέσο**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΓΙΟΥΛΟΥΝΤΑΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ**

Ηράκλειο, Οκτώβριος 2015

## Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη σύνθεσης νανοσωματιδίων από δυο ημιαγώγημα υλικά, τα GaN και InN. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η σύνθεση μέσω ακτινοβόλησης στερεού στόχου, ο οποίος βρίσκεται μέσα σε υγρό, με femptosecond παλμούς λέιζερ. Στη συνέχεια έγινε μελέτη και χαρακτηρισμός των παραγμένων διασπορών σωματιδίων με :Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης[TEM], Φασματοσκοπία Raman, Φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis-NIR , Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτινών-X [EDX], Photoluminescence.

## Εισαγωγή

Η έρευνα των νανοσωματιδίων προσελκύει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω του μεγάλου εύρους δυνατοτήτων που αυτά έχουν σε διάφορα επιστημονικά πεδία , κυρίως σε αυτά της βιοϊατρικής , της οπτοηλεκτρονικής και των υλικών. Ως νανοσωματίδια χαρακτηρίζονται σωματίδια που έχουν διαστάσεις στην κλίμακα του δισεκατομμυριοστού του μέτρου( $10^{-9}$  m) ,πιο συγκριμένα από 1 – 100 nm. Τα υλικά με διαστάσεις στη νάνο-κλίμακα εμφανίζουν μια εξάρτηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους από το μέγεθος , σε αντίθεση με τα μακροσκοπικά υλικά ,και πολλές ιδιότητες των υλικών αναδεικνύονται ιδιαίτερα στη νάνο-κλίμακα, ενώ εξασθενούν σε μικρότερες ή μεγαλύτερες διαστάσεις. Ένα νανοσωματίδιο έχει σημαντικό ποσοστό των ατόμων του στην επιφάνεια του , ενώ για τα μακροσκοπικά στερεά με διαστάσεις άνω του ενός μικρομέτρου( $10^{-6}$  m) το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται στη επιφάνεια είναι αμελητέο σε σχέση με τα άτομα στο εσωτερικό τους. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που τα νανοσωματίδια εμφανίζουν αυτές τις διαφορετικές και πολλές φορές απρόσμενες ιδιότητες.

Η σύνθεση νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται μέσα από πληθώρα μεθόδων, είτε χημικές όπως είναι η μέθοδος sol-gel, φωτοχημική σύνθεση, ηλεκτροχημική σύνθεση, μέθοδοι χημικής ελάττωσης κ.α., είτε φυσικές όπως άλεση υψηλής ενέργειας , εξάτμισης/συμπύκνωσης η αποδόμησης μέσω παλμικού λέιζερ (pulsed laser ablation) που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία κ.α.

## 1. Laser Ablation σε Υγρό

### 1.1

Το pulsed laser ablation μπορεί να χαρακτηριστεί ως η συνολική εκτίναξη ύλης (άτομα, ιόντα, clusters, νανοσωματίδια) που ακολουθεί την ακτινοβολήση μιας περιοχής με ισχυρούς σε ένταση βραχείς ή υπερβραχείς παλμούς λέιζερ. Σε αντίθεση με την συνεχή ακτινοβολήση ένας παλμός λέιζερ έχει μια στενά καθορισμένη σύντομη χρονική διάρκεια. Βραχύς θεωρείται ένας παλμός που έχει διάρκεια ανάμεσα σε εκατοντάδες nanosecond ( $10^{-9}$ ) μέχρι εκατοντάδες picoseconds ( $10^{-12}$ ), ενώ με τον όρο υπερβραχύς αναφερόμαστε σε παλμό με διάρκεια από μερικές δεκάδες picosecond έως 1 femtosecond ( $10^{-15}$ ), παρά το γεγονός ότι υπάρχουν ακόμα πιο σύντομοι παλμοί. Σε πολλές διεργασίες απαιτείται η επανειλημμένη εναπόθεση παλμών λέιζερ που χαρακτηρίζεται είτε από καθορισμένο αριθμό παλμών είτε από συχνότητα ακτινοβολήσης, που μετράται σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο.

Πολλές φορές το μέγεθος που ενδιαφέρει στα πειράματα είναι η πυκνότητα ενέργειας (fluence) που προσπίπτει στο δείγμα, η οποία είναι ανάλογη της ενέργειας του λέιζερ και δίνεται από τον τύπο:

$$Fluence = E_{laser} / S, \quad (J/cm^2)$$
$$E_{laser} = P * t, \quad (W * s = J)$$

όπου  $t$  ο χρόνος διάρκειας του παλμού (s), η ενέργεια του παλμού (J) και  $S$  το εμβαδόν της δέσμης όταν έχει εστιαστεί πάνω στο δείγμα. Παρατηρείται ότι όσο πιο μικρό είναι το εμβαδόν της εστιασμένης δέσμης τόσο αυξάνεται η πυκνότητα ισχύος

Η μέθοδος του pulsed laser ablation όπου ο στερεός στόχος βρίσκεται είτε σε κενό είτε παρουσία αερίου έχει χρησιμοποιηθεί και διερευνηθεί εκτεταμένα τις τελευταίες δεκαετίες ενώ, η παραλλαγή στην οποία ο στόχος βρίσκεται μέσα σε υγρό κατά την ακτινοβολήση, που είναι πιο πρόσφατη, έχει μελετηθεί σε μικρότερο βαθμό. Στη μέθοδο του laser ablation σε αέρα τα νανοσωματίδια συλλέγονται σε ένα υπόστρωμα, ενώ στο laser ablation σε υγρό, σχηματίζεται ένα κολλοειδές που περιέχει τα νανοσωματίδια. Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι το laser ablation σε υγρό είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τη δημιουργία νανοσωματιδίων από διάφορα υλικά, όπως οξειδία μετάλλων, ημιαγωγοί, μέταλλα μεταπτώσεως κ.α.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του laser ablation σε υγρό σε σχέση με άλλες μεθόδους είναι (1) Η απλότητα στη πειραματική διάταξη, η οποία ουσιαστικά αποτελείται από ένα παλμικό λέιζερ με κατάλληλες παραμέτρους (2) Η ευκολία της διαδικασίας, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε υλικό, και η οποία διεκπεραιώνεται σε ένα στάδιο με άμεσο αποτέλεσμα τον σχηματισμό νανοσωματιδίων μέσα στο υγρό που καλύπτει τον στόχο. (3) Η καθαρότητα της διαδικασίας, καθώς απουσιάζουν μη επιθυμητές χημικές ενώσεις και

αντιδραστήρια (4) Η δυνατότητα έλεγχου στο μέγεθος των νανοσωματιδίων , με τη σωστή επιλογή των πειραματικών παραμέτρων .

Για την αξιοποίηση των δυνατοτήτων της μεθόδου είναι σημαντικό να γίνει κατανόηση των βασικών μηχανισμών που διέπουν το σχηματισμό των νανοσωματιδίων. Εξίσου σημαντικό, είναι να κατανοηθεί πως ο βαθμός απόδοσης της διεργασίας και το μέγεθος των νανοσωματιδίων σχετίζονται με πειραματικές παραμέτρους όπως το μήκος κύματος, η διάρκεια παλμού και η ένταση της ακτινοβολίας.

## 1.2 Αλληλεπίδραση λέιζερ – υλικού (Laser-Matter Interaction)

Η ενέργεια του παλμού μεταφέρεται πρώτα στα ηλεκτρόνια και στη συνέχεια στο πλέγμα. Η αλληλεπίδραση μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα στάδια : 1) Διέγερση φορέων, 2) Thermalisation, 3) Εξάλειψη φορέων, 4) Θερμικές και δομικές διεργασίες(ablation). Η σειρά αυτή δεν είναι απόλυτη και τα στάδια αυτά αλληλεπικαλύπτονται.

### Διέγερση φορέων (Carrier Excitation)

α) Η απορρόφηση μονού(Single photon absorption) ή πολλαπλών φωτονίων(Multiphoton absorption) αφορά υλικά που έχουν ενεργειακό χάσμα (ημιαγωγοί, μονωτές). Μέσω της απορρόφησης γίνεται διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και επακολουθεί δημιουργία πλάσματος ηλεκτρονίων-οπών. Σε περίπτωση μη-άμεσου ενεργειακού χάσματος χρειάζεται και η συμβολή ενός φωνονίου για τη διέγερση. Η «ταυτόχρονη» απορρόφηση πολλαπλών φωτονίων αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε περιπτώσεις που η ενέργεια φωτονίου είναι μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα.

β) Απορρόφηση από ελεύθερους φορείς (Free carrier absorption). Αυξάνει την ενέργεια των διεγερμένων φορέων στο πλάσμα ηλεκτρονίων-οπών ή, στη περίπτωση μετάλλων, την ενέργεια των εξ αρχής ελευθέρων ηλεκτρονίων.

γ) Φορείς που έχουν διεγερθεί πολύ πάνω από το ενεργειακό χάσμα ή από το επίπεδο Fermi στα μέταλλα, είναι δυνατόν μεταφέροντας την ενέργεια τους μέσω αλληλεπιδράσεων Coulomb, να δημιουργήσουν επιπρόσθετους φορείς μέσω του μηχανισμού Impact Ionization. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να συνεχίσει να διεγείρει φορείς για κάποιο χρόνο και μετά το πέρας του παλμού.

### Αναδιάταξη φορέων - Thermalisation

Μετά τη διέγερση, τα ηλεκτρόνια (και οι οπές) αναδιατάσσονται μέσα στις ζώνες αγωγιμότητας (και σθένους) μέσω σκεδάσεων φορέα-φορέα και φορέα-φωνονίου. Οι σκεδάσεις αυτές συμβαίνουν ταυτόχρονα μέσα στα πρώτα εκατοντάδες femtoseconds μετά τη διέγερση, τόσο στα μέταλλα όσο και στους ημιαγωγούς.

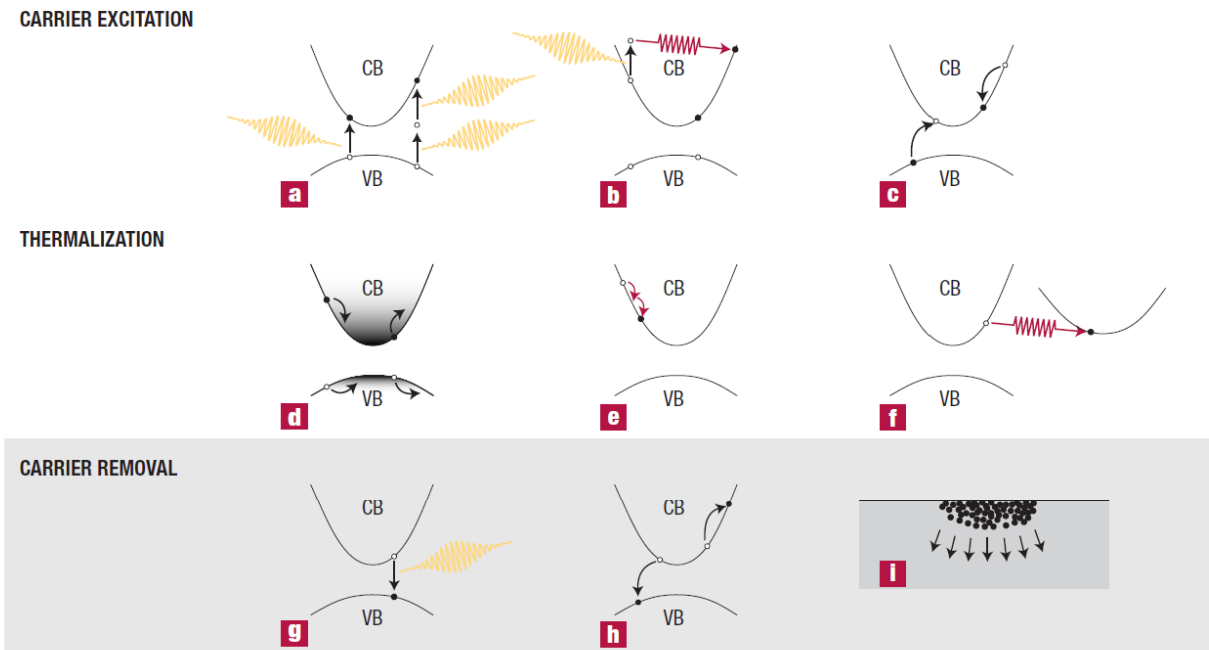
α) Η σκέδαση φορέα-φορέα είναι η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δυο φορείς. Δεν μεταβάλλει την συνολική ενέργεια του διεγερμένου συστήματος ούτε των αριθμό των φορέων αλλά αναδιατάσσει τους φορείς στις ενεργειακές καταστάσεις .

β) Στη σκέδαση φορέα-φωτονίου ένας φορέας χάνει(ή κερδίζει) ενέργεια μέσω της εκπομπής (ή απορρόφησης) ενός φωτονίου. Η εκπομπή φωτονίου αποτελεί ουσιαστικά μια ταλάντωση στα άτομα του πλέγματος που τελικά οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας . Στη σκέδαση, ο αριθμός των φορέων δεν μεταβάλλεται αλλά η ενέργεια τους μειώνεται από την αυθόρμητη εκπομπή φωτονίων, η οποία μεταφέρει την ενέργεια στο πλέγμα. Επειδή τα εκπεμπόμενα φωνόνια μεταφέρουν λίγη ενέργεια, χρειάζονται πολλές σκεδάσεις και άρα μερικά picosecond μέχρι να επιτευχτεί θερμική ισορροπία ανάμεσα στους φορείς και το πλέγμα.

#### Εξάλειψη φορέων

Μετά την επίτευξη θερμικής ισορροπίας των φορέων με το πλέγμα, το υλικό βρίσκεται πλέον σε μια καθορισμένη θερμοκρασία στο σημείο ακτινοβόλησης και είναι ουσιαστικά σαν να έχει θερμανθεί εκεί με κάποια συμβατική μέθοδο. Όμως, τα υλικά με ενεργειακό χάσμα έχουν περίσσια φορέων σε σχέση με μια πραγματική θερμοδυναμική ισορροπία(σε αντίθεση με τα μέταλλα).

Οι διεγερμένοι φορείς εξαλείφονται είτε με διάχυση φορέων μέσα στο υλικό μακριά από την περιοχή στη οποία είχαν διεγερθεί αρχικά , είτε με επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών. Στην επανασύνδεση -είτε διασχίζοντας το χάσμα ενός ημιαγωγού ή διηλεκτρικού, είτε το επίπεδο Fermi ενός μετάλλου- η περίσσια της ενέργεια μπορεί: a) Να μετατραπεί σε εκπεμπόμενο φωτόνιο (Ακτινοβόλος επανασύνδεση) , b) Να διεγείρει ένα άλλο ηλεκτρόνιο υψηλότερα στη ζώνη αγωγιμότητας ή μια οπή χαμηλότερα στη ζώνη σθένους (Επανασύνδεση Auger). Η επανασύνδεση Auger είναι η μοναδική που μειώνει των αριθμό των φορέων αλλά δεν μεταβάλλει την συνολική ενέργεια του διεγερμένου συστήματος. c) Να αποδοθεί σε μια εγκλωβισμένη κατάσταση ατέλειας ή επιφάνειας. Οι μηχανισμοί εξάλειψης έχουν συνεχή δράση και πριν την επίτευξη θερμικής ισορροπίας.



. **a**, Απορρόφηση μονού & πολλαπλών απορρόφηση φωτονίων. **b**, Απορρόφηση από ελεύθερους φορείς. **c**, Impact Ionization. **d**, Κατανομή φορέων πριν τις σκεδάσεις. **e**, Σκέδαση φορέα-φορέα. **f**, Σκέδαση φορέα-φωνονίου. **g**, Ακτινοβόλος επανασύνδεση. **h**, Επανασύνδεση Auger. **i**, Διάχυση διεγερμένων φορέων. CB είναι η ζώνη αγωγιμότητας και VB η ζώνη σθένους

### 1.3 Μηχανισμοί του Laser Ablation

Οι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την αφαίρεση υλικού εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους και η μελέτη τους δεν είναι ολοκληρωμένη, με αποτέλεσμα το τοπίο να παραμένει θολό σε πολλά σημεία. Το γεγονός ότι οι μηχανισμοί που οδηγούν στην εκτίναξη ύλης εξαρτώνται τόσο από τα χαρακτηριστικά του υλικού όσο και του υγρού διαλύτη καθώς και από τις παραμέτρους της δέσμης (ισχύς, μήκος κύματος, διάρκεια παλμού), καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολη τη δημιουργία ενός γενικού μοντέλου που να μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις περιπτώσεις. Οι πολύ μικροί χρόνοι, στους οποίους είναι δυνατόν να συνυπάρχουν πολλοί μηχανισμοί καθώς και η δυσκολία στη ταυτοποίηση τους περιπλέκουν την κατάσταση περαιτέρω. Τα υπάρχοντα μοντέλα συνήθως επιχειρούν να εξηγήσουν την αφαίρεση υλικού βάση ενός κυρίαρχου μηχανισμού. Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι κυριότεροι μηχανισμοί που εμπλέκονται στη διαδικασία του laser ablation έτσι ώστε να δοθεί μια γενική εικόνα για τους μηχανισμούς σύνθεσης σωματιδίων.

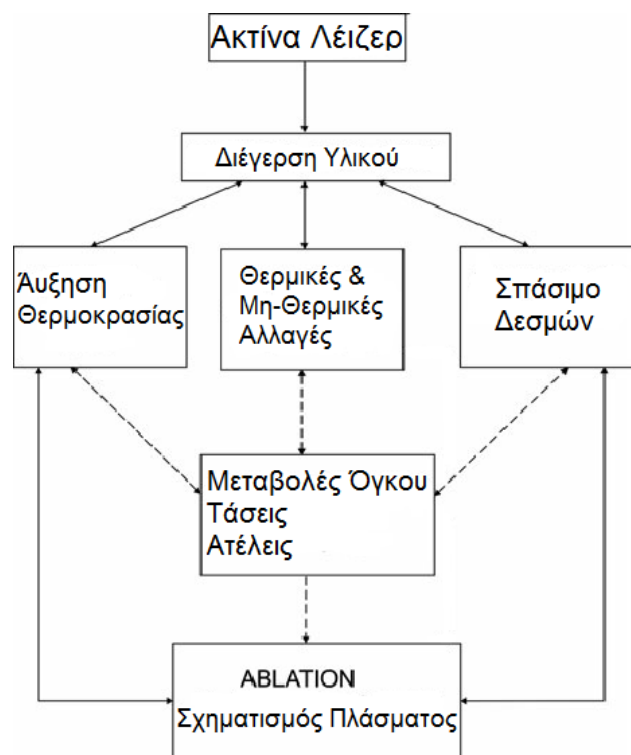
Γενικά οι μηχανισμοί μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής (Σχεδιάγραμμα 1):

1) Θερμικοί μηχανισμοί (Thermal Ablation): Η αύξηση της θερμοκρασίας στη περιοχή ακτινοβολήσης μπορεί να οδηγήσει σε (θερμική) αφαίρεση υλικού μέσω αλλαγών φάσης. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας και τα επακόλουθα της (θερμική επέκταση, εξάτμιση, εμφάνιση ατελειών) δημιουργούν μηχανικές τάσεις (stresses) στο υλικό που μπορούν να οδηγήσουν σε εκρηκτικού τύπου αφαίρεση υλικού. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται θερμομηχανικός (Thermomechanical). Η συνολική διαδικασία ονομάζεται θερμική, ανεξάρτητα από τη συμβολή ή όχι των θερμομηχανικών μηχανισμών.

2) Φωτοχημικοί μηχανισμοί (Photochemical Ablation): Αν η ενέργεια των φωτονίων είναι επαρκώς υψηλή, η ακτινοβολήση μπορεί να οδηγήσει σε απευθείας σπάσιμο δεσμών με επακόλουθο μεμονωμένα άτομα, μόρια πλειάδες σωματιδίων (clusters) ή θραύσματα να απομακρύνονται από την επιφάνεια. Όπως και προηγουμένως, υπάρχει και εδώ μια δευτερογενής οδός, όπου οι προκύπτουσες ατέλειες στη δομή ή η επέκταση του υλικού μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία τάσεων και στη συνέχεια αφαίρεση υλικού. Ο μηχανισμός εδώ ονομάζεται φωτομηχανικός (Photomechanical).

3) Φωτοφυσικοί μηχανισμοί (Photophysical Ablation): Όταν θερμικές και μη-θερμικές διεργασίες συνεισφέρουν αμφότερες στη συνολική αφαίρεση υλικού ο μηχανισμός ονομάζεται φωτοφυσικός. Οι δευτερογενείς μηχανισμοί (θερμομηχανικός, φωτομηχανικός) μπορούν και εδώ να επηρεάζουν τη συνολική διαδικασία.

Σχεδιάγραμμα 1.



## Θερμικοί Μηχανισμοί

Στους θερμικούς μηχανισμούς ο χρόνος στον οποίο παρατηρούνται δομικές αλλαγές στο υλικό ( $>100$  ps) είναι πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο επίτευξης θερμικής ισορροπίας φορέων-πλέγματος,  $\tau_M \gg \tau_E$ . Αυτό σημαίνει ότι το υλικό αρχικά θερμαίνεται ισόχωρα φτάνοντας σε μια σχεδόν κρίσιμη (near critical) ή υπερκρίσιμη κατάσταση (supercritical state) από όπου μετέπειτα εκτονώνεται αδιαβατικά. Η εκτόνωση της συσσωρευμένης θερμοελαστικής πίεσης (από 0.1 έως αρκετά GPa) εκφράζεται με την δημιουργία ενός ωστικού κύματος (pressure wave) που ταξιδεύει από την επιφάνεια μέσα στο υλικό.

Οι κυριότεροι θερμικοί μηχανισμοί καταταγμένοι σε σειρά ενεργοποίησης με αυξανόμενη πυκνότητα ενέργειας (fluence) είναι: α) Spallation. Ένας θερμομηχανικός μηχανισμός που ενεργοποιείται απευθείας από τη στερεή φάση, σε χαμηλές πυκνότητές ενέργειας. Μια περιοχή του υλικού γίνεται μηχανικά ασταθής με το πέρασμα του ωστικού κύματος και κομμάτια αυτού χωρίζονται από τον κύριο όγκο. β) Έκρηξη φάσης (Phase explosion). Το υλικό, περνώντας από την υγρή φάση, εισέρχεται στη μετασταθή ζώνη υγρού-αερίου όπου η δημιουργία και ανάπτυξη φυσαλίδων (αερίου) οδηγεί σε αφαίρεση σταγονιδίων (υγρού) υλικού. Τα σταγονίδια υγρού σχηματίζουν σωματίδια κατά τη ψύξη τους γ) Θρυμματισμός (Fragmentation). Το ομογενές υλικό θρυμματίζεται παράγοντας πλειάδες λόγω της γρήγορης θερμικής επέκτασης και κάτω από ισχυρές θερμοελαστικές τάσεις. Οι πλειάδες (clusters) που απελευθερώνονται είναι συμπλέγματα σωματιδίων με πολύ μικρά μεγέθη που κυμαίνονται από  $<1$  nm έως 10 nm και με στενή διασπορά μεγεθών. δ) Εξάτμιση (Vaporization). Σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας, το υλικό μπορεί να μεταβεί στην αέρια φάση, δηλαδή στην απελευθέρωση ατόμων και μορίων, και από εκεί μπορεί να ακολουθήσει δημιουργία σωματιδίων μέσω συμπύκνωσης σε μετέπειτα στάδιο.

Το γεγονός ότι οι μηχανισμοί εξαρτώνται από τη πυκνότητα ενέργειας σημαίνει σε γενικά μικρότερες πυκνότητες ενέργειας έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά π.χ οι μηχανισμοί του spallation και της έκρηξης φάσης ενώ σε μεγαλύτερες κυριαρχεί ο θρυμματισμός. Παράλληλα, σημαίνει ότι πολλοί μηχανισμοί δρουν ταυτόχρονα στο υλικό αλλά σε διαφορετικές περιοχές κάτω από την επιφάνεια, αφού η πυκνότητα ενέργειας μειώνεται ανάλογα με την απόσταση από αυτήν.

Η κύρια επίδραση του υγρού διαλύτη είναι ότι επιβραδύνει την επέκταση του υλικού. Η ποσότητα του υλικού που αφαιρείται είναι μικρότερη. Η απόδοση των μηχανισμών που βασίζονται στην θερμική επέκταση του υλικού, δηλαδή του θρυμματισμού και κυρίως της έκρηξης φάσης μειώνεται αισθητά. Οι φυσαλίδες που δημιουργούνται μέσα στο υλικό καταρρέουν πριν συμπυκνωθούν, αυτό σημαίνει ότι ο μηχανισμός της έκρηξης φάσης περιορίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό. Αυτός ο περιορισμός οδηγεί στον σχηματισμό γενικά μικρότερου μεγέθους σωματιδίων καθώς η έκρηξη φάσης υποκαθιστάτε από τον θρυμματισμό.



## Φωτοχημικοί μηχανισμοί

Οι μη-θερμικοί μηχανισμοί κάνουν την εμφάνισή τους σε πολύ μικρότερους χρόνους σε σχέση με τους θερμικούς. Χαρακτηριστικά, μπορούν να δρουν πριν να επιτευχθεί θερμική ισορροπία φορέων-πλέγματος  $\tau_M < \tau_E$ , δηλαδή χωρίς να υπάρχει μεταβολή της θερμοκρασίας του υλικού. Καθώς η ενέργεια που εναποτίθεται από τον παλμό λέιζερ μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια των ατόμων του πλέγματος, μεμονωμένα άτομα, ιόντα, μόρια, clusters μπορούν να απομακρύνονται από την επιφάνεια.

Δομικές αλλαγές μπορούν να συμβούν και απευθείας λόγω της διέγερσης φορέων. Στους ημιαγωγούς ο παλμός του λέιζερ διεγείρει δεσμικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους σε αντιδεσμικές καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας. Όταν περίπου το 10% των ηλεκτρονίων σθένους αφαιρεθεί από τα δεσμικά τροχιακά, το πλέγμα αποδυναμώνεται. Οι θέσεις ισορροπίας των ατόμων μεταβάλλονται και το πλέγμα παραμορφώνεται για να βρεθεί στη νέα ενεργειακά χαμηλή κατάσταση. Εάν η μετακίνηση των ατόμων υπερβεί το 20% της πλεγματικής σταθεράς, η ακτινοβολούμενη στρώση του υλικού θα λιώσει. Η μη-θερμική ή ψυχρή τήξη ολοκληρώνεται σε εκατοντάδες femtosecond (πολύ ταχύτερα από την θερμική τήξη) και ενώ η θερμοκρασία του πλέγματος παραμένει σχεδόν αναλλοίωτη.

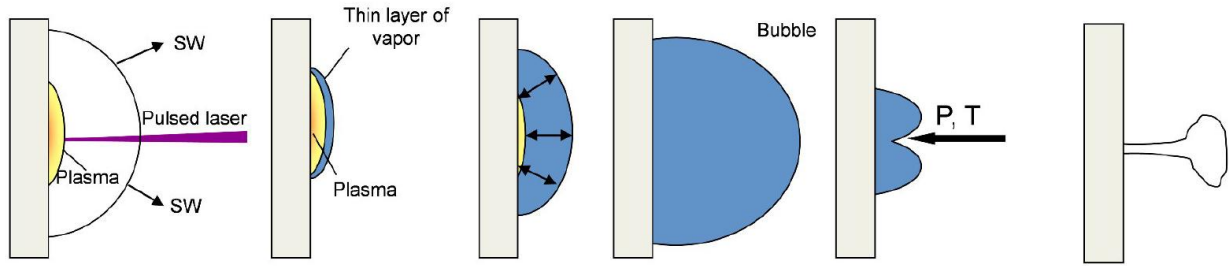
Η προσπίπτουσα δέσμη λέιζερ προκαλεί την άμεση εκπομπή μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων από τον στόχο. Αυτό θεωρείται ότι συμβαίνει ακαριαία κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης αφήνοντας πίσω θετικές οπές. Η ακτινοβολούμενη περιοχή μπορεί να μένει θετικά φορτισμένη για σημαντικό διάστημα έως ότου συμπληρωθούν οι οπές από ηλεκτρόνια. Εάν συσσωρευτεί μεγάλη πυκνότητα οπών, η θετικά φορτισμένη περιοχή μπορεί να καταστεί ηλεκτροστατικά ασταθής με αποτέλεσμα την εκτίναξη θετικών ιόντων τα οποία επιταχύνονται από το απομένων ηλεκτρικό πεδίο. Αυτή η ηλεκτροστατική άπωση ονομάζεται έκρηξη Coulomb. Ο μηχανισμός αυτός έχει αποκλειστεί για τα μέταλλα λόγω της γρήγορης μεταφοράς/κίνησης των ηλεκτρονίων που αντισταθμίζει την έλλειψη φορτίου, ενώ η ύπαρξη του σε ημιαγωγούς είναι αμφισβητούμενη.

## Πλάσμα και Φυσαλίδα

Πλάσμα ονομάζεται η ύλη που βρίσκεται σε μορφή ηλεκτρικά φορτισμένων ατομικών και μοριακών σωματιδίων. Το πλάσμα ανήκει στη κατάταξη των αερίων αλλά διαφέρει από το κανονικό αέριο. Σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας - πάνω από ένα δεύτερο κατώφλι πυκνότητας ενέργειας, το κατώφλι πλάσματος (plasma threshold), όπου ο στόχος αποδομείται κυρίως λόγω θερμικής εξάτμισης, εκτινάσσεται μεγάλος αριθμός ατόμων, μορίων και ιόντων ενώ επίσης παράγονται πολλά ηλεκτρόνια είτε με πολυφωτονικό ιονισμό, είτε με θερμική εκπομπή. Τα ηλεκτρόνια αυτά απορροφούν επί πλέον φωτόνια από το παλμό του λέιζερ και μέσω κρούσεων

μεταφέρουν την ενέργεια τους στα άτομα, με αποτέλεσμα την δημιουργία ιόντων και νέων ηλεκτρονίων. Αυτό καταλήγει στη δημιουργία πυκνού πλάσματος το οποίο σχηματίζεται μπροστά από την επιφάνεια του στόχου. Το πλάσμα που δημιουργείται μέσω αποδόμησης λέιζερ σε υγρό χαρακτηρίζεται από μεγάλη πυκνότητα και θερμοκρασία (~4000-6000 K) και κατά συνέπεια από μεγάλη πίεση (~1 GPa), κάτι που είναι αδύνατο να επιτευχθεί σε πλάσμα από ηλεκτρική εκκένωση. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι πιο έντονα στη περίπτωση της αποδόμησης σε υγρό μέσο σε σχέση με αυτής σε αέριο μέσο, καθώς η υψηλή πυκνότητα του υγρού παρεμποδίζει την επέκταση του εκτινασσόμενου υλικού, με αποτέλεσμα το πλάσμα να περιορίζεται και να αποκτά μεγαλύτερη πυκνότητα. Αρχικά η επέκταση του πλάσματος έχει υπερηχητική ταχύτητα ( $2.4 \times 10^7$  mm/s) και δημιουργεί ένα ωστικό κύμα, ενώ στη συνέχεια επιβραδύνει συμπιέζοντας το περιβάλλον υγρό. Η ψύξη του πλάσματος είναι ταχυστά μέσω της μεταφοράς ενέργειας προς το γύρω υγρό, με το μέγεθος του πλάσματος να μειώνεται έως ότου εξαλειφτεί και εξατμίζοντας το υγρό που έρχεται σε επαφή με αυτό. Η ψύξη γίνεται σταδιακά από έξω προς τα μέσα, με τη θερμοκρασία στον πυρήνα του πλάσματος να παραμένει σταθερή για το μεγαλύτερο διάστημα της ύπαρξης του (~500 ns). Το υλικό μέσα στο πλάσμα ψύχεται, αρχικά εξουδετερώνονται τα ιόντα προς ουδέτερα άτομα και στη συνέχεια δημιουργούνται νανοσωματίδια από την συσσωμάτωση ατόμων.

Η μεταφορά ενέργειας από το πλάσμα προς το υγρό, προξενεί αλλαγή φάσης του υγρού στο σημείο επαφής τους με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος ατμών γύρω από τον όγκο του πλάσματος. Το στρώμα αυτό, λόγω της μεγάλης πίεσης που έχει επεκτείνεται προς όλες τις κατευθύνσεις, τόσο προς το πλάσμα συμπιέζοντας το, όσο και προς το υγρό δημιουργώντας έτσι την φυσαλίδα (Cavitation bubble). Καθώς η φυσαλίδα δημιουργείται στην επιφάνεια του πλάσματος, το παραγμένο υλικό απορροφάται από αυτήν κατά την επέκταση της και στη συνέχεια διαχέεται μέσα της. Η φυσαλίδα αναπτύσσεται μέχρι να φτάσει σε ένα μέγιστο, με ακτίνα γύρω στο 1 mm, όπου ο όγκος της είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από τον αρχικό της. Στη συνέχεια αρχίζει να συρρικνώνεται και η ακτίνα της μειώνεται με την ίδια ταχύτητα που είχε στην επέκταση της. Τέλος, η φυσαλίδα καταρρέει, εκλύεται ένα δευτερογενές ωστικό κύμα και δημιουργείται μια δεύτερη φυσαλίδα η οποία ακολουθεί τον ίδιο κύκλο. Στο στάδιο της κατάρρευσης τα σωματίδια που είχαν διαχυθεί μέσα στην φυσαλίδα ωθούνται πίσω προς τον στόχο και συσσωρεύονται στο όριο της φυσαλίδας. Τελικά, ο όγκος που καταλαμβάνουν τα σωματίδια γίνεται μεγαλύτερος από τον όγκο της φυσαλίδας, με αποτέλεσμα να βγουν από αυτή και να απελευθερωθούν στο υγρό. Η υψηλή πίεση και θερμοκρασία που επιτυγχάνεται κατά τη κατάρρευση είναι δυνατόν να οδηγήσει στη παραγωγή επιπλέον σωματιδίων αλλά και να επιφέρει αλλαγές στα ήδη δημιουργημένα, επιπρόσθετα το ωστικό κύμα που ακολουθεί την κατάρρευση διασκορπίζει τα σωματίδια μέσα στο υγρό. Ο χρόνος ζωής της φυσαλίδας είναι της τάξης των εκατοντάδων microsecond, δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από τη διάρκεια του πλάσματος.



### 1.3 Παράμετροι του Laser Ablation

Η δυνατότητα έλεγχου του μεγέθους και της διασποράς των σωματιδίων είναι μεγάλης σημασίας, καθώς πολλές ιδιότητες των νανοσωματιδίων, όπως είναι οι οπτικές και καταλυτικές ιδιότητες τους, εξαρτώνται από αυτό. Επίσης σημαντικό είναι να μπορούμε να ελέγξουμε τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο κolloειδές δηλαδή την απόδοση της αποδόμησης. Η σωστή επιλογή των πειραματικών παραμέτρων μας δίνει τη δυνατότητα να μεταβάλουμε σε κάποιον βαθμό τα παραγόμενα σωματίδια.

Εξάρτηση από το μήκος κύματος :

Η σχέση ανάμεσα στην ενέργεια ενός φωτονίου ( $E$ ) και στο μήκος κύματος του φωτός ( $\lambda$ ) δίνεται από την εξίσωση  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , ( $h$  η σταθερά Planck,  $c$  η ταχύτητα του φωτός). Έτσι σε μικρότερα μήκη κύματος τα φωτόνια είναι υψηλότερης ενέργειας, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση στην αποδόμηση με λέιζερ. Παρότι αυτός είναι ο κανόνας όταν η αποδόμηση γίνεται σε κενό ή αέρα, δεν ισχύει πάντα στη περίπτωση που γίνεται σε υγρό μέσο. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι, ενώ στην αποδόμηση σε αέρα τα σχηματιζόμενα σωματίδια απομακρύνονται άμεσα από τον στόχο, στην αποδόμηση σε υγρό, λόγω της χαμηλότερης κινητικότητας που έχουν και του περιορισμένου όγκου στον οποίο διασπείρονται, πολλά από τα σωματίδια παρεμβάλλονται στη πορεία του φωτός. Τα νανοσωματίδια αυτά μπορούν να απορροφούν το προσπίπτον φως και αυτό έχει τις εξής συνέπειες: Μείωση του βαθμού απόδοσης της αποδόμησης, καθώς η ένταση του φωτός που φτάνει στον στόχο είναι μειωμένη. Μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων που απορροφούν το φως, μέσω θρυμματισμού (fragmentation). Το κατά πόσο το κolloειδές των σωματιδίων απορροφά την ακτινοβολία σε κάποιο μήκος κύματος μπορεί να μετρηθεί σε πείραμα οπτικής απορρόφησης. Έτσι, για παράδειγμα, εάν το σχηματιζόμενο κolloειδές έχει ισχυρή απορρόφηση σε μικρά μήκη κύματος π.χ 300 nm, τότε καλύτερη απόδοση στην αποδόμηση θα επιτυγχάνεται με δέσμη μεγάλου μήκους κύματος (π.χ

1000), όπου η απορρόφηση θα είναι χαμηλότερη. Η εξάρτηση της απόδοσης από το μήκος κύματος εδώ είναι διαφορετική από αυτή της αποδόμησης σε αέρα. Αντιθέτως, όταν η πυκνότητα ενεργείας είναι χαμηλή ( $<1 \text{ J/cm}^2$ ), με αποτέλεσμα τον περιορισμένο σχηματισμό σωματιδίων, η επίδραση της κολλοειδούς απορρόφησης στη διεργασία είναι ασήμαντη και έτσι η εξάρτηση από το μήκος κύματος είναι ίδια με της αποδόμησης στον αέρα.

Γνωρίζοντας που βρίσκεται η περιοχή ισχυρής απορρόφησης του παραγόμενου κολλοειδούς σωματιδίων μπορούμε να πετύχουμε καλύτερη απόδοση αποδόμησης αποφεύγοντας την, αλλά και μικρότερο μέγεθος σωματιδίων εάν η δέσμη μας έχει μήκος κύματος κοντά σε αυτή. Είναι δυνατόν, αφού έχουν παραχθεί τα νανοσωματίδια να γίνει έπειτα επανακινοβόληση μονό του κολλοειδούς (χωρίς τον στόχο) για περαιτέρω μείωση στο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Ο θρυμματισμός (fragmentation) των σωματιδίων είναι ισχυρότερος σε μεγάλη πυκνότητα ενεργείας.

Ρυθμός επανάληψης & Χρόνος ακτινοβόλησης :

Κάθε παλμός του λέιζερ προκαλεί εκτίναξη σωματιδίων από τον στερεό στόχο, με δεδομένο ότι η απορροφούμενη ενεργεία του λέιζερ είναι επαρκής. Οπότε, η απώλεια μάζας του υλικού είναι ανάλογη του πλήθους των παλμών που εκπέμφθηκαν, εάν δε λάβουμε υπόψη τα φαινόμενα παρεμπόδισης της ακτινοβολίας. Αριθμός παλμών = ρυθμός επανάληψης  $\times$  χρόνος ακτινοβόλησης. Έτσι, τόσο η αύξηση του ρυθμού επανάληψης (παλμοί ανά δευτερόλεπτο), όσο και του χρόνου που διαρκεί η όλη διαδικασία, συνεπάγονται αύξηση της συγκέντρωσης των παραγόμενων σωματιδίων. Παρ' όλα αυτά σε μεγάλους ρυθμούς επανάληψης, όπου οι διαδοχικοί παλμοί χρονικά απέχουν ελάχιστα, είναι πιθανό να υπάρξει παρεμπόδιση της δέσμης λόγω φυσαλίδων αέρα που δημιουργήθηκαν από τους προηγούμενους παλμούς.

Πυκνότητα ενέργειας

*Ουσιαστική αφαίρεση υλικού παρατηρείται μόνο πάνω από μια συγκεκριμένη πυκνότητα ενεργείας, η οποία ονομάζεται πυκνότητα ενέργειας κατωφλιού (threshold fluence),  $\varphi_{th}$ . Η  $\varphi_{th}$  εξαρτάται από το υλικό, τη μικροδομή του και τη συγκέντρωση φυσικών και χημικών ατελειών, καθώς και από παραμέτρους του λέιζερ, συγκεκριμένα από το μήκος κύματος και την διάρκεια παλμού. Επίσης η  $\varphi_{th}$  ελαττώνεται καθώς αυξάνεται ο συντελεστής απορρόφησης (absorption coefficient). Κατά τα άλλα, πάνω από τη  $\varphi_{th}$ , η πυκνότητα ενέργειας είναι αυτή που κυρίως καθορίζει ποιος μηχανισμός αποδόμησης εμπλέκεται και σε ποιον βαθμό, κατέχοντας έτσι πρωταρχική επίδραση στο μέγεθος, στη διασπορά και στη πυκνότητα των παραγόμενων νανοσωματιδίων.*

## 2. Πειραματική Διάταξη

Το PHAROS είναι ένα femtosecond λέιζερ υψηλού ρυθμού επανάληψης που βασίζεται στην τεχνική chirped pulse amplification (CPA), και χρησιμοποιεί ως ενεργό μέσο το diode-pumped Yb:KGW (ytterbium doped potassium gadolinium tungstate). Η θεμελιώδης ακτινοβολία έχει μήκος κύματος 1026 nm και η δεύτερη αρμονική 513nm . Εκτός από το λέιζερ η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει: Κάτοπτρα που ανακλούν τη δέσμη του λέιζερ κατευθύνοντας την προς τον στόχο . Διάφραγμα ίριδας που ρυθμίζει τη διάμετρο της φωτεινής δέσμης. Έναν συγκεντρωτικό φακό του οποίου σκοπός είναι να εστιάζει τη δέσμη πάνω στο στόχο .Κάθε φακός έχει κατασκευαστικά ένα καθορισμένο μήκος εστίασης , αυτός που χρησιμοποιήσαμε είχε τα 70 mm . Ο φακός τοποθετείτε σε απόσταση από το στόχο όση είναι και η εστιακή απόσταση του και είναι σημαντικό να επιτυγχάνεται ακριβής εστίαση πάνω στην επιφάνεια του στόχου. Τέλος, έναν περιστροφέα-βάση , πάνω στον οποίο τοποθετούμε γυάλινο δοχείο. Ο περιστροφέας-βάση συνδέεται με μια πηγή εναλλασσόμενης τάσης. Στον πάτο του γυάλινου δοχείου τοποθετείτε ο στερεός στόχος και έπειτα μπαίνει ο υγρός διαλύτης ο οποίος πρέπει να είναι διαφανείς στο μήκος κύματος του λέιζερ και πρέπει να είναι σε ποσότητα τουλάχιστον ώστε να καλύπτει πλήρως τον στόχο . Ο στόχος περιστρέφεται για να αποφευχθεί η παρατεταμένη ακτινοβόληση στην ίδια περιοχή .

Καθώς τα δυο διαφορετικά μήκη κύματος του λέιζερ εξέρχονται από διαφορετικές οπές, χρησιμοποιούνται ξεχωριστές διατάξεις οπτικών για το καθένα .

Οι κυριότεροι παράμετροι που πρέπει να τεθούν στο λέιζερ είναι οι εξής : Το μήκος κύματος που θα χρησιμοποιηθεί (1026 nm ή 513 nm) . Η διάρκεια παλμού που μπορεί να πάρει τιμές από 200fsec έως 10psec. Ο ρυθμός επανάληψης που είναι 1-200kHz για τα 1026 nm και 60-200kHz για τα 513nm (το 1 kHz σημαίνει χίλιες ακτινοβολήσεις κάθε δευτερόλεπτο). Η ισχύς της δέσμης.

## 3. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

### Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Χρησιμοποιείται για να μας δώσει πληροφορίες για τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του δείγματος, όπως είναι το μέγεθος, το σχήμα και η διάταξη των σωματιδίων που το αποτελούν .Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης λειτουργεί βασιζόμενο στις ίδιες βασικές ιδιότητες του οπτικού μικροσκοπίου με τη διαφορά ότι χρησιμοποιεί ακτίνα ηλεκτρονίων αντί για ακτίνα φωτός .Η διακριτική ικανότητα στα οπτικά μικροσκόπια περιορίζεται στα 200 nm, εξαιτίας ορίων που θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματός του. Ένα

ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αντίθετα , μπορεί να διαθέτει διακριτική ικανότητα της τάξης του Angstrom ( $10^{-10}$  m)

Μια πηγή στην κορυφή του μικροσκοπίου εκπέμπει τα ηλεκτρόνια που ταξιδεύουν μέσα σε κενό στην στήλη του μικροσκοπίου. Αντί των γυάλινων φακών εστίασης του οπτικού μικροσκοπίου , το TEM χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητικούς φακούς που συγκεντρώνουν τα ηλεκτρόνια σε μια πολύ λεπτή δέσμη. Η δέσμη αυτή έπειτα διαπερνάει το προς εξέταση δείγμα. Ανάλογα με την πυκνότητα του υπάρχοντος υλικού, κάποια από τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται και απορροφώνται από το υλικό. Στο κάτω μέρος του μικροσκοπίου η διερχόμενη δέσμη προσπίπτει σε μια φθορίζουσα οθόνη , στην επιφάνεια της οποίας δημιουργείται μια εικόνα του δείγματος , με σκοτεινές περιοχές ανάλογων εντάσεων με τις διαπερατότητες στις περιοχές του δείγματος. Η εικόνα μπορεί να μελετηθεί άμεσα από τον χειριστή ή να φωτογραφηθεί με κάμερα. Για την ενίσχυση τόσο της μεγέθυνσης όσο και της ευκρίνειας χρησιμοποιούνται τεχνικές που μετράνε διάφορες ιδιότητες των ηλεκτρονίων καθώς αυτά σκεδάζονται ή διέρχονται μέσα από το υλικό .

### Φασματοσκοπία Raman

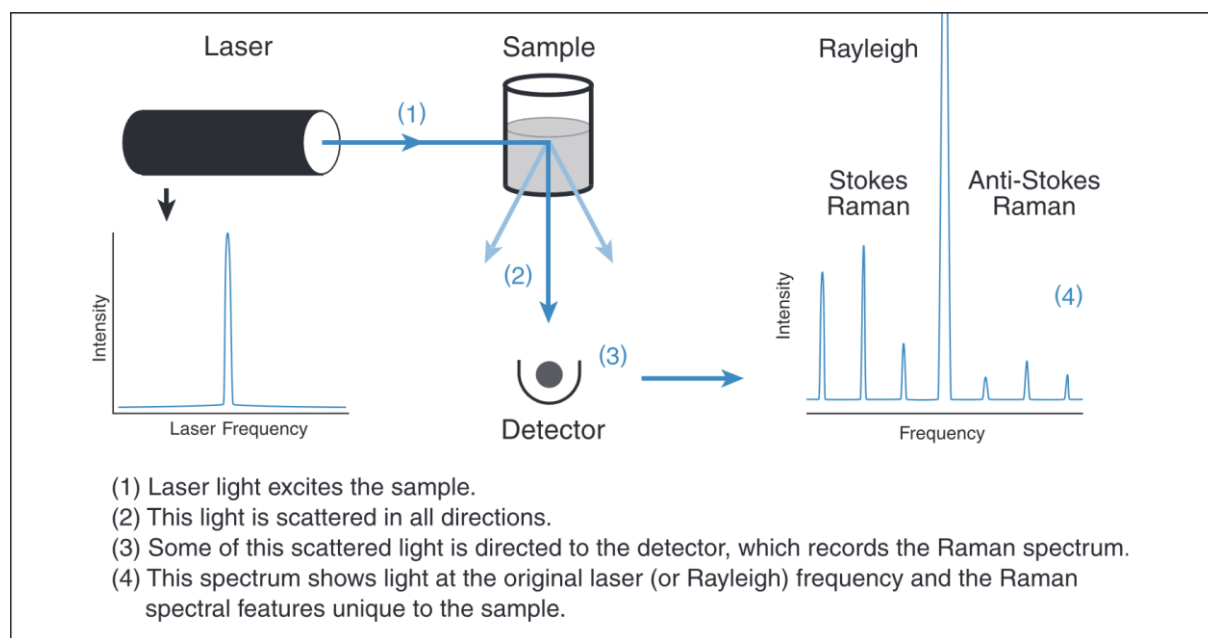
Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) είναι μια φασματοσκοπική τεχνική για τη μελέτη της δομής μορίων, ιόντων και κρυστάλλων που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό προσδιορισμό και τη ποσοτική ανάλυση δειγμάτων. Η τεχνική περιλαμβάνει την ακτινοβολία ενός δείγματος από μονοχρωματική πηγή φωτός και την ανίχνευση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Η πλειονότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων θα έχει την ίδια συχνότητα με αυτή της μονοχρωματικής πηγής , η σκέδαση αυτού του είδους ονομάζεται ελαστική σκέδαση ή αλλιώς σκέδαση Rayleigh. Παρ' όλα αυτά, μια πολύ μικρή ποσότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας - περί το ένα φωτόνιο στο εκατομμύριο - σκεδάζεται με συχνότητα που είναι μετατοπισμένη σε σχέση με αυτήν της πηγής .Αυτή η ανελαστική σκέδαση ονομάζεται σκέδαση Raman και είναι αυτή που παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες για τον προσδιορισμό ενός δείγματος.

Ένα μόριο που αρχικά βρίσκεται σε κάποιο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης και διεγείρεται από δέσμη ακτινοβολίας συγκεκριμένης συχνότητας , μεταβαίνει σε μια ενδιάμεση *δονητική ενεργειακή κατάσταση* (virtual state).

Η διέγερση του μορίου στην ενδιάμεση αυτή κατάσταση δε σχετίζεται με πραγματική απορρόφηση της ακτινοβολίας και έχει μέσο χρόνο ζωής  $\sim 10^{-14}$  s.(Τυπικοί μέσοι χρόνοι ζωής ηλεκτρονιακών καταστάσεων είναι τα  $10^{-8}$  s ).Γενικά , οι ενεργειακές μεταβολές κατά το φαινόμενο Raman οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.

Κατά την αποδιέγερση του, το μόριο επιστρέφει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική του κατάσταση, είτε στο δονητικό επίπεδο από όπου ξεκίνησε (ελαστική σκέδαση *Rayleigh*), είτε σε κάποιο διαφορετικό (ανελαστική σκέδαση *Raman*), και εκπέμπεται/σκεδαζεται ένα φωτόνιο. Στην ανελαστική σκέδαση, εάν το δονητικό επίπεδο στο οποίο θα καταλήξει το μόριο είναι υψηλότερο ενεργειακά από το αρχικό του, τότε το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα έχει λιγότερη ενέργεια από την αρχική του και άρα θα είναι χαμηλότερης συχνότητας (σκέδαση *Stokes*). Αντίθετα, αν το τελικό δονητικό επίπεδο είναι ενεργειακά χαμηλότερο του αρχικού, το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα είναι υψηλότερης συχνότητας (σκέδαση *anti-Stokes*).

Το σκεδαζόμενο από το δείγμα φως συλλέγεται από έναν φακό και διέρχεται από ένα φίλτρο συμβολής ή ένα φασματόμετρο ώστε να γίνει η καταγραφή του φάσματος. Στον κάθετο άξονα του φάσματος βρίσκεται η ένταση της ακτινοβολίας ενώ στον οριζόντιο η συχνότητα εκφρασμένη σε κυματάρια  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$ ,  $\nu$ : συχνότητα &  $c$ : ταχύτητα φωτός). Το φάσμα Raman σχεδιάζεται λαμβάνοντας υπ' όψιν τη συχνότητα της μονοχρωματικής δέσμης έτσι ώστε η γραμμή της ελαστικής σκέδασης (*Rayleigh*) να βρίσκεται στο  $0 \text{ cm}^{-1}$ . Σε αυτή τη κλίμακα, οι κορυφές θα βρίσκονται σε συχνότητες που αντιστοιχούν στα ενεργειακά επίπεδα των δονήσεων διαφόρων λειτουργικών ομάδων.



Η μορφή του φάσματος στην πλευρά όπου η συχνότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του διεγείροντος φωτός (γραμμές *Stokes*) αποτελεί το αντικατοπτρικό είδωλο της μορφής του φάσματος στην άλλη πλευρά της γραμμής *Rayleigh* (γραμμές *anti-Stokes*). Επειδή σε κατάσταση θερμοκρασιακής ισορροπίας ο πληθυσμός των υψηλότερων ενεργειακά επιπέδων ενός μορίου είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο των χαμηλότερων, τα φάσματα Raman εμφανίζουν στην περιοχή των γραμμών *Stokes* κορυφές με εντάσεις ισχυρότερες από τις αντίστοιχες της περιοχής *anti-Stokes*. Εφόσον και οι δυο περιοχές δίνουν τις ίδιες

πληροφορίες, συνηθίζεται να καταγράφεται μόνο η περιοχή Stokes.

Όσον αφορά το μήκος κύματος της μονοχρωματικής πηγής που χρησιμοποιείται, η ένταση της σκέδασης Raman είναι αντιστρόφως ανάλογη της τέταρτης δύναμης του προσπίπτοντος μήκους κύματος ( $\propto 1/\lambda^4$ ). Έτσι, μικρότερα μήκη κύματος αποδίδουν κορυφές με πολύ μεγαλύτερες εντάσεις. Παρ' όλα αυτά, σε μικρότερα μήκη κύματος είναι επίσης πιο πιθανό να εμφανίζεται φθορισμός από ένα δείγμα. Εάν συμβαίνει κάτι τέτοιο, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια πηγή διαφορετικού μήκους κύματος, καθώς η ένταση του φθορισμού επισκιάζει την ένταση των ανελαστικές σκεδάσεων.

Η πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων Raman αποτελείται από τέσσερα κυρία μέρη :

1. Μία πηγή δέσμης μονοχρωματικού φωτός (laser)
2. Σύστημα φωτισμού του δείγματος καθώς και οπτικά συλλογής φωτός
3. Ένα σύστημα εκλογής και απομόνωσης φωτονίων με συγκεκριμένα μήκη κύματος (φίλτρο ή μονοχρωμάτορας)
4. Έναν ανιχνευτή (CCD).

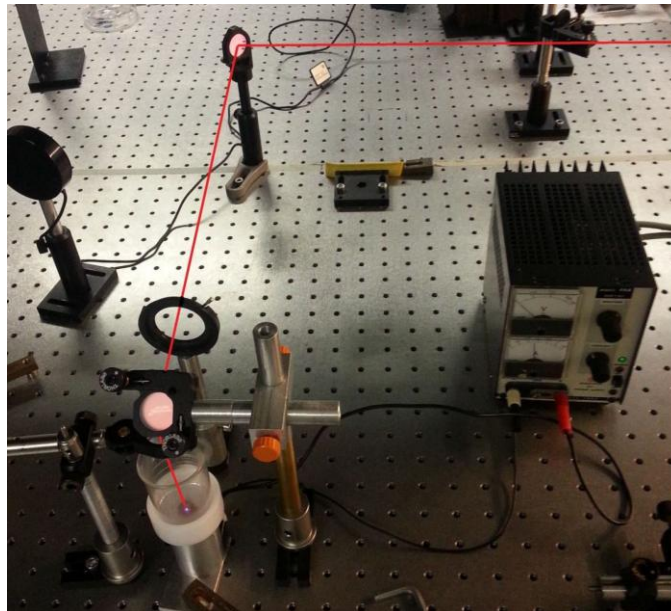


#### 4. Σύνθεση νανοσωματιδίων GaN από στερεό στόχο σε υγρό διαλύτη με τη χρήση λέιζερ.

Σε αυτό το σημείο, περιγράφεται αρχικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη δημιουργία νανοσωματιδίων του GaN μέσα σε νερό και αιθανόλη και στη συνέχεια η μελέτη και ο χαρακτηρισμός τους.

##### Πειραματικές συνθήκες

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε αρχικά την τοποθέτηση του στόχου σε ένα δοχείο από γυαλί και στη συνέχεια την προσθήκη 2,5 ml του υγρού διαλύτη. Ο στόχος ήταν πλήρως καλυμμένος από το υγρό και βρισκόταν περίπου μισό εκατοστό κάτω από την επιφάνεια του. Το δοχείο τοποθετούταν πάνω σε έναν περιστροφέα-βάση που ήταν συνδεδεμένος με μια πηγή εναλλασσόμενης τάσης. Στη συνέχεια, αφού εστιαζόταν η δέσμη λέιζερ πάνω στον στόχο, ξεκινούσε η ακτινοβολή, για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα, με το δοχείο να περιστρέφεται καθ' όλη τη διάρκεια. Τέλος, συλλεγόταν το υγρό με τα διασπαρμένα σωματίδια.. Η πειραματική διάταξη απεικονίζεται παρακάτω :



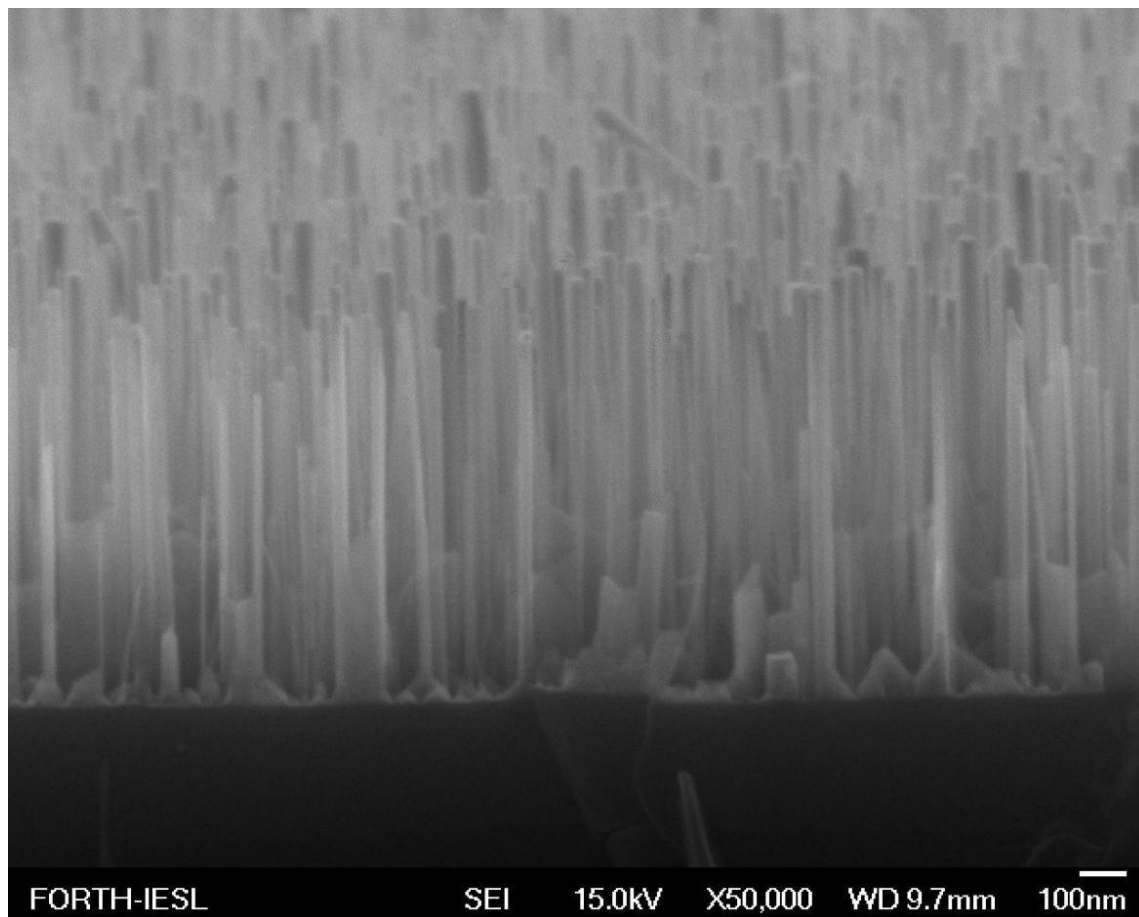
Παρασκευάστηκαν δυο διαλύματα για το GaN, ένα που είχε ως υγρό διαλυτή το νερό ( $H_2O$ ) και ένα που είχε την αιθανόλη ( $CH_3CH_2OH$ ). Παρατηρήθηκε μια ανεπαίσθητη αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος προς ένα ελαφρώς πορτοκαλί χρώμα.

Οι πειραματικές παράμετροι του λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν : μήκος κύματος της ακτινοβολίας στα 513nm, διάρκεια παλμού 200 femtosecond , ρυθμός επανάληψης παλμών 60 KHz και χρόνος ακτινοβολήσης 10 λεπτά. Η ισχύς που χρησιμοποιήθηκε ήταν : Με διαλύτη την αιθανόλη 500 mW. Με διαλύτη το νερό 350 mW

<b>Διαλύτης</b>	<u>Αιθανόλη</u>	<u>Νερό</u>
<b>Μήκος κύματος</b>	513 nm	513 nm
<b>Διάρκεια παλμού</b>	200 fs	200 fs
<b>Ρυθμός επανάληψης</b>	60 kHz	kHz
<b>Ισχύς</b>	500 mW	350 mW
<b>Χρόνος ακτινοβολήσης</b>	10 min	10 min

Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ως στόχος αποτελείται από GaN δομημένο σε μορφή στύλων (pillars) πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. Το δείγμα έχει κατασκευαστεί από την Ομάδα Μικροηλεκτρονικής του ΙΗΛΔ / ΙΤΕ με την μέθοδο της επιταξίας μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy, MBE), με grower τους κ. Σ. Ευτύχη και Α. Αδικημενάκη και υπεύθυνο τον κ. Α Γεωργακίλας. Η τεχνική της MBE χρησιμοποιείται κατά κόρον στην ανάπτυξη ημιαγωγών III-V. Για την εφαρμογή της τεχνικής αυτής χρησιμοποιούνται κάμινοι τήξεως που περιέχουν ως φορτίο τα συστατικά του κρυστάλλου που θα αναπτυχθεί. Όταν μια κάμινος θερμανθεί, άτομα ή μόρια από το φορτίο της εξαχνώνονται και ταξιδεύουν σε ευθεία γραμμή προς το υπόστρωμα το οποίο επίσης θερμαίνεται. Για την επιλογή του υλικού που προσπίπτει στο υπόστρωμα χρησιμοποιούνται κατάλληλα κλείστρα ενώ η διαδικασία αυτή απαιτεί υψηλό κενό (μέχρι 10-11 Torr). Πρόκειται για μέθοδο που εναποθέτει με αργό ρυθμό, περίπου ενός κρυσταλλικού επιπέδου (monolayer) ανά δευτερόλεπτο. Με τη βοήθεια των κλείστρων που επιτρέπουν το κατάλληλο υλικό να οδηγηθεί στο υπόστρωμα, δύναται να ελεγχθεί η σύσταση του κρυστάλλου με ακρίβεια κρυσταλλικού επιπέδου.

Ακολουθεί εικόνα που έχει ληφθεί από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) όπου φαίνονται τα pillars GaN πάνω στο υπόστρωμα το πυριτίου.



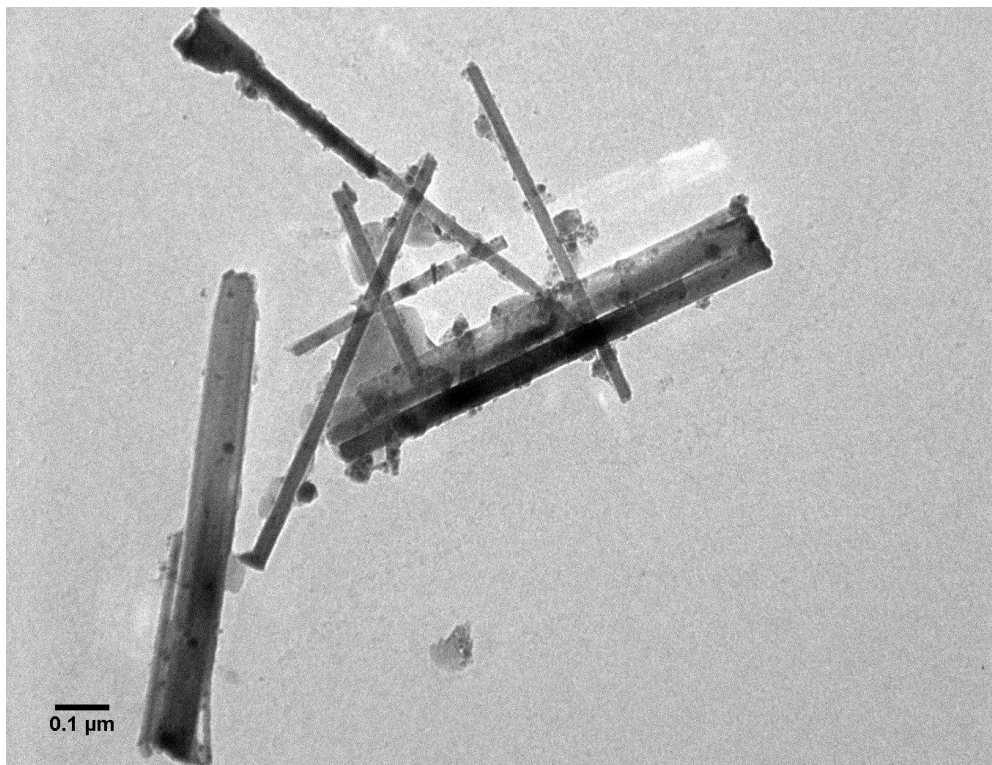
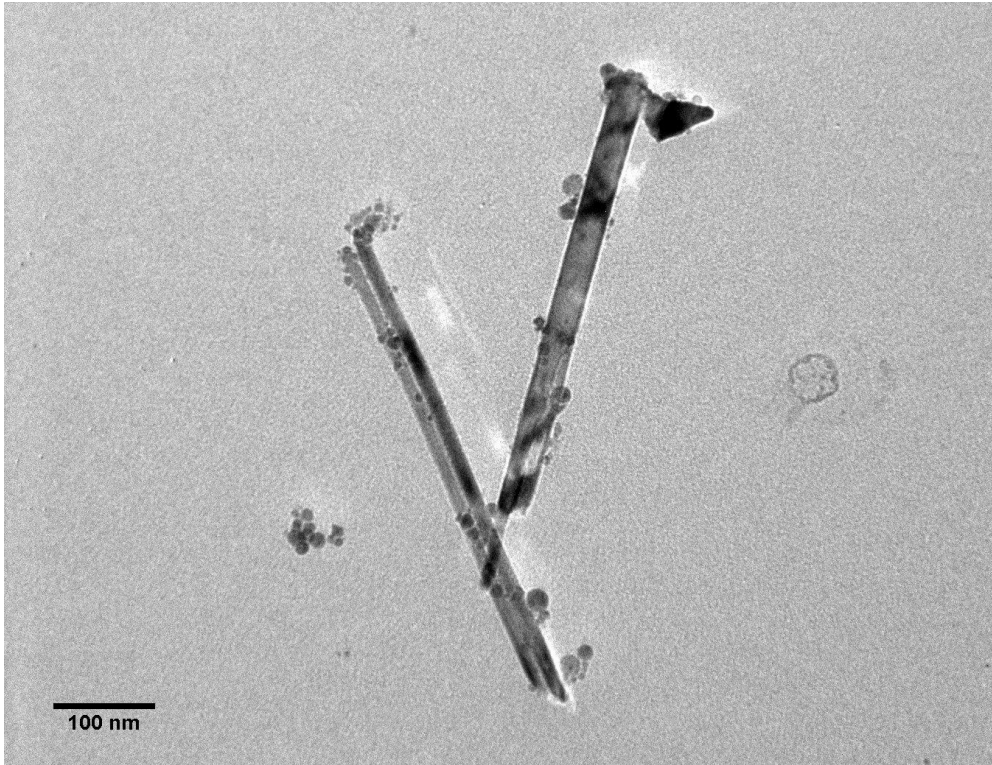
### Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης [TEM]

Για την λήψη των εικόνων TEM χρησιμοποιούνται ειδικά πλέγματα (grid) χαλκού, με διάμετρο 3mm. Πάνω στο grid τοποθετείται μια σταγόνα του διαλύματος και αφήνεται σε επαγωγή, για να εξατμιστεί ο διαλύτης και να μείνουν τα παράγωγα του επεξεργασμένου υλικού. Στο TEM, το grid τοποθετείται σε έναν holder που στερεώνεται/προσαρμόζεται στην κατάλληλη θέση μέσα στη στήλη του μικροσκοπίου και αφού επιτευχθεί κενό, γίνεται η παρατήρηση.

Χρησιμοποιήθηκε το HRTEM μοντέλο JEOL JEM-2100, που βρίσκεται στη μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Οι εικόνες TEM πάρθηκαν από διάφορες περιοχές του κάθε δείγματος/grid.

Δείγμα αιθανόλης

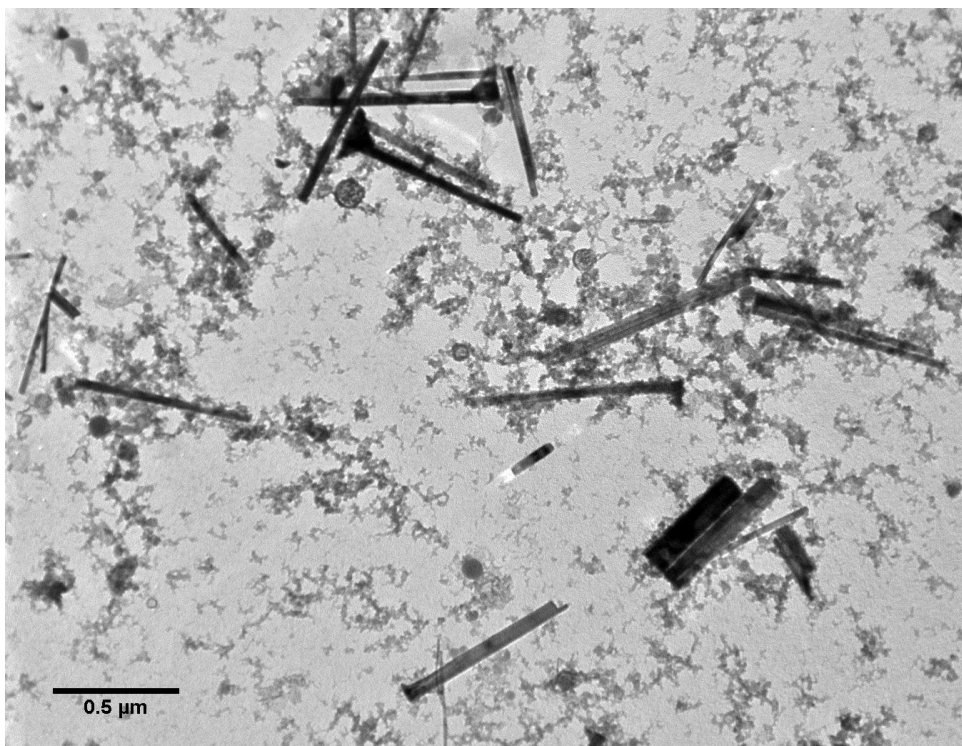


Η ηλεκτρονική μικροσκοπία μας προσφέρει μια άμεση εικόνα για το τι υπάρχει μέσα στο διάλυμα. Είναι ξεκάθαρο ότι οι νανοδομές που είχαν αναπτυχθεί πάνω στο υπόστρωμα, τα pillars του GaN, αποκολλήθηκαν από τον στόχο και βρίσκονται μέσα στο διάλυμα. Τα pillars φαίνεται να έχουν αποσπαστεί ακεραία, πολλές φορές μαζί με τη βάση τους, τη διαπλάτυση αυτή που φαίνεται στη μια άκρη τους. Συγκρίνοντας τα pillars με την εικόνα από το SEM του στόχου, δεν υπάρχει ένδειξη ότι με την αφαίρεση τους έχουν υποστεί οποιαδήποτε αλλαγή. Κάποια pillars που είχαν αναπτυχθεί γειτονικά έχουν αφαιρεθεί μαζί, ως ένα σώμα, με τη ενιαία βάση τους, όπως φαίνεται πιο καθαρά στην πρώτη εικόνα.

Εκτός από τα pillars, παρατηρούνται και κάποια νανοσωματίδια μικρού μεγέθους γύρω στα 20 nm, τα οποία μαζεύονται κοντά στα pillars. Τα νανοσωματίδια αυτά μπορεί να είναι από GaN αλλά ενδέχεται να προέρχονται από ablation του πυριτίου.

Ακολουθεί μια εικόνα TEM του δείγματος του νερού, όπου φαίνεται ότι υπάρχουν οι ίδιες ακριβώς δομές. Αυτό που φαίνεται γύρω από τα pillars οφείλει την εμφάνιση του στον διαλυτή, το νερό, και δεν είναι ουσιαστικά κάτι που υπάρχει μέσα στο διάλυμα.

Δείγμα νερού



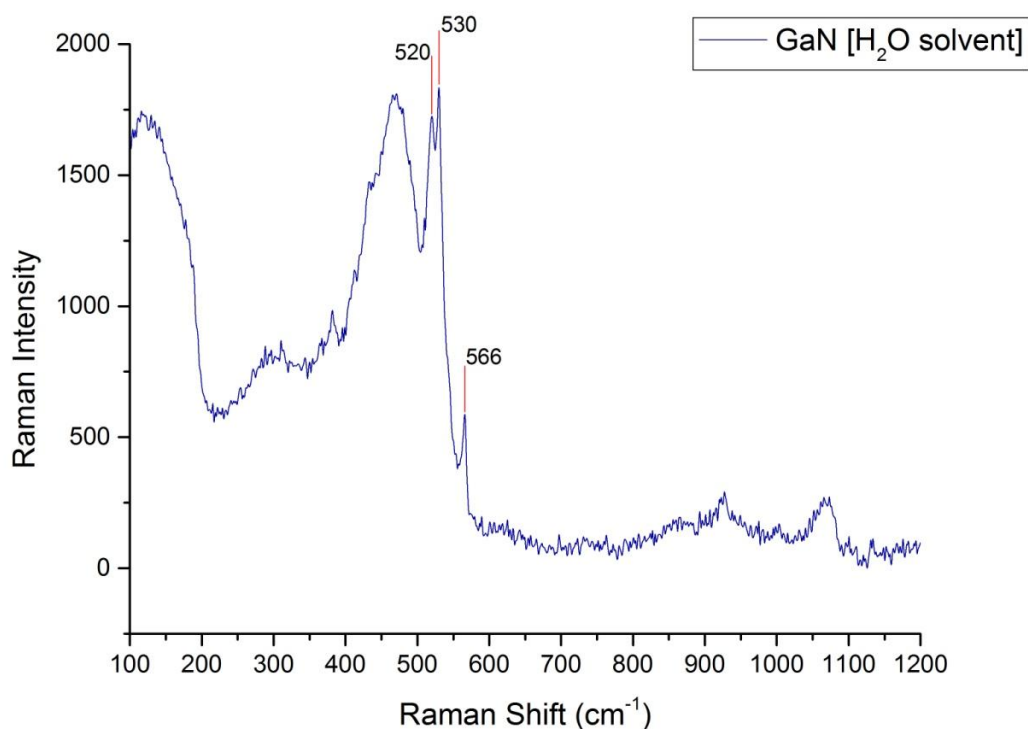
## Μελέτη φασμάτων RAMAN

Για την λήψη φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα αλουμινίου , πάνω στο οποίο τοποθετούνταν μερικές σταγόνες του διαλύματος. Οι σταγόνες εκτείνονταν πάνω στο υπόστρωμα και ο διαλύτης εξατμιζόταν, αφήνοντας πίσω το διεσπαρμένο σε αυτόν υλικό. Τα φάσματα Raman πάρθηκαν από διάφορα σημεία του δείγματος καθώς το υλικό μετά την εξάτμιση του διαλύτη δεν κατανέμεται ομοιόμορφα πάνω στο υπόστρωμα.

Το φασματοόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Nicolet Almega XR που βρίσκεται στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, με μονοχρωματική ακτινοβολία (λείζερ) μήκους κύματος 473nm , υψηλής ανάλυσης και φακό εστίασης 100x .

Γενικά, στη λήψη των φασμάτων raman για τα διαλύματα διασπορών του GaN οι κορυφές ήταν δυσεύρετες .Η κορυφή του GaN που εμφανιζόταν συνήθως είναι αυτή στα 566 nm και αντιστοιχεί στη κατάσταση E2 high .

Το φάσμα με τις πιο καθαρές κορυφές εμφανίστηκε για το δείγμα που είχε δημιουργηθεί στο νερό.



Από το παραπάνω φάσμα προκύπτει ο παρακάτω πίνακας όπου απεικονίζονται συγκεντρωτικά οι κορυφές του φάσματος καθώς και οι θεωρητικές τιμές για το Bulk GaN με εξαγωνική κρυσταλλική δομή, αυτή του Wurtzite.

Phonon mode	Βιβλιογραφικές τιμές του bulk GaN (Wurtzite)	Διάλυμα GaN σε H <sub>2</sub> O
E2 low	146 cm <sup>-1</sup>	-
A1(TO)	534 cm <sup>-1</sup>	530 cm <sup>-1</sup>
E1(TO)	556 cm <sup>-1</sup>	-
E2 high	568 cm <sup>-1</sup>	566 cm <sup>-1</sup>
A1(LO)	735 cm <sup>-1</sup>	-
E1(LO)	743 cm <sup>-1</sup>	-

Γενικά , στα φάσματα Raman του GaN, η κορυφή στα 566 cm<sup>-1</sup> είναι συνήθως η πιο ισχυρή σε ένταση, ενώ η δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται με μεγάλη ένταση είναι αυτή στα 743 cm<sup>-1</sup>. Στα φάσματα που πήραμε, δεν παρατηρήθηκε καμία φορά εμφάνιση καθαρών κορυφών που να αντιστοιχούν στα A1(LO) και E1(LO) modes.

Στο φάσμα φαίνονται καθαρά οι κορυφές, στα 530 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί στο A1(TO) mode και στα 566 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί στο E2 High. Η ύπαρξη αυτών των δυο κορυφών επιβεβαιώνει ότι διατηρείται η εξαγωνική δομή. Η κορυφή που βρίσκεται κοντά στα 556 cm<sup>-1</sup> και αντιστοιχεί στο E1(TO) mode ενδέχεται να μη φαίνεται γιατί επισκιάζεται από τη κορυφή A1(TO)

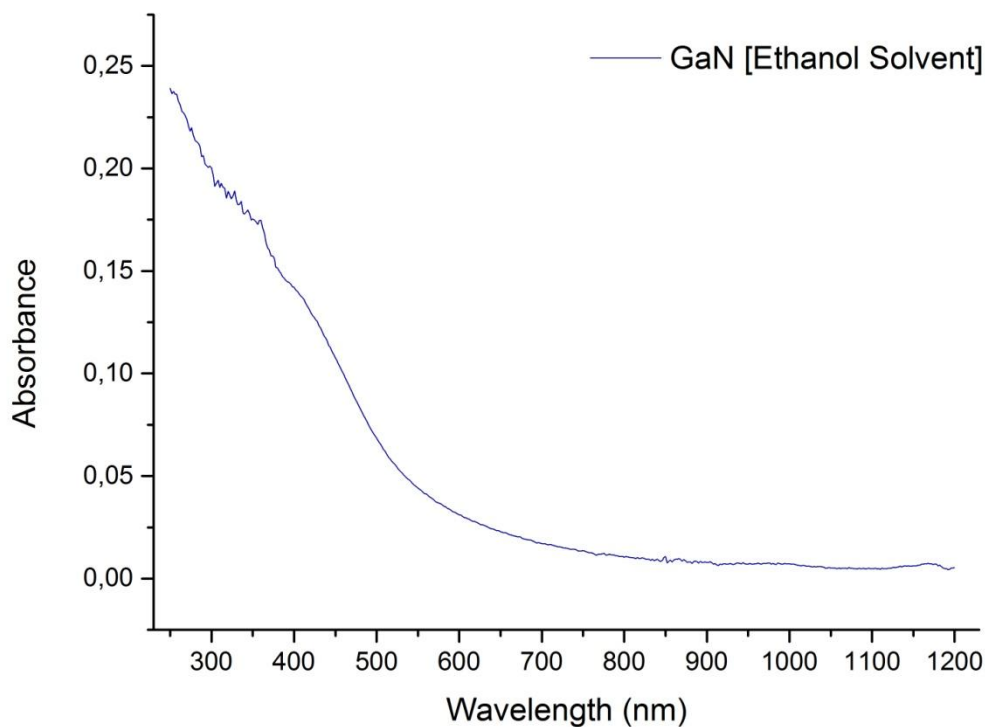
Η κορυφή στα 520 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στο πυρίτιο . Η κορυφή στα 1073 ανήκει στο οξείδιο του πυριτίου. Ενώ και η πλατιά κορυφή από τα 200-500 cm<sup>-1</sup> μοιάζει με την κορυφή στο φάσμα του SiO<sub>2</sub>, που συνδέεται με την κάμψη Si-O-Si. Να τονιστεί ότι δεν χρησιμοποιείται υπόστρωμα πυριτίου και άρα οι κορυφές αυτή δηλώνουν την ύπαρξη πυριτίου μέσα στο διάλυμα.

#### Φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis-NIR

Για τη φασματοσκοπία απορρόφησης, τα διαλύματα τοποθετούνται σε μία ορθογώνια κυβέτα quartz (quartz cuvette) X 10 mm (που σημαίνει ότι η απόσταση ανάμεσα στα τοιχώματα του quartz 10 mm). Πριν να γίνει οποιαδήποτε μέτρηση, γίνεται αφαίρεση του υπόβαθρου του διαλύτη, βάζοντας στο quartz τον εκάστοτε διαλύτη και εκκινώντας τη λειτουργία autozero. Αυτό σημαίνει ότι το σήμα που δίνει ο διαλύτης, στις επόμενες μετρήσεις θα μηδενίζεται, ώστε να μένει μόνο το σήμα του διεσπαρμένου υλικού. Το φάσμα μετρήθηκε από 1200 nm μέχρι 250 nm με βήμα 2 nm. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Perkin Elmer Lambda 950.



Το φάσμα για το δείγμα στην αιθανόλη.



Από το φάσμα του Absorption είναι δυνατόν να υπολογιστεί το οπτικό ενεργειακό φάσμα του υλικού χρησιμοποιώντας ένα Tauc plot. Αρχικά, οι τιμές της απορρόφησης θα πρέπει να αποδοθούν ως συντελεστής απορρόφησης (absorption coefficient). Η σχέση μεταξύ τους δίνεται από τον νόμο Beer–Lambert και είναι :  $I = I_0 e^{-\alpha L}$

, όπου  $I_0$  η ένταση της ακτινοβολίας,  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας που έχει περάσει μέσα από το διάλυμα,  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης και  $L$  η απόσταση που διανύει το φως μέσα στο διάλυμα. Η απορρόφηση είναι  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ . Από τις δύο σχέσεις καταλήγει κανείς ότι

$$\alpha = \frac{2.303 \cdot A}{L}$$

Επίσης πρέπει το μήκος κύματος να μετατραπεί σε ενέργεια του φωτός :  $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$

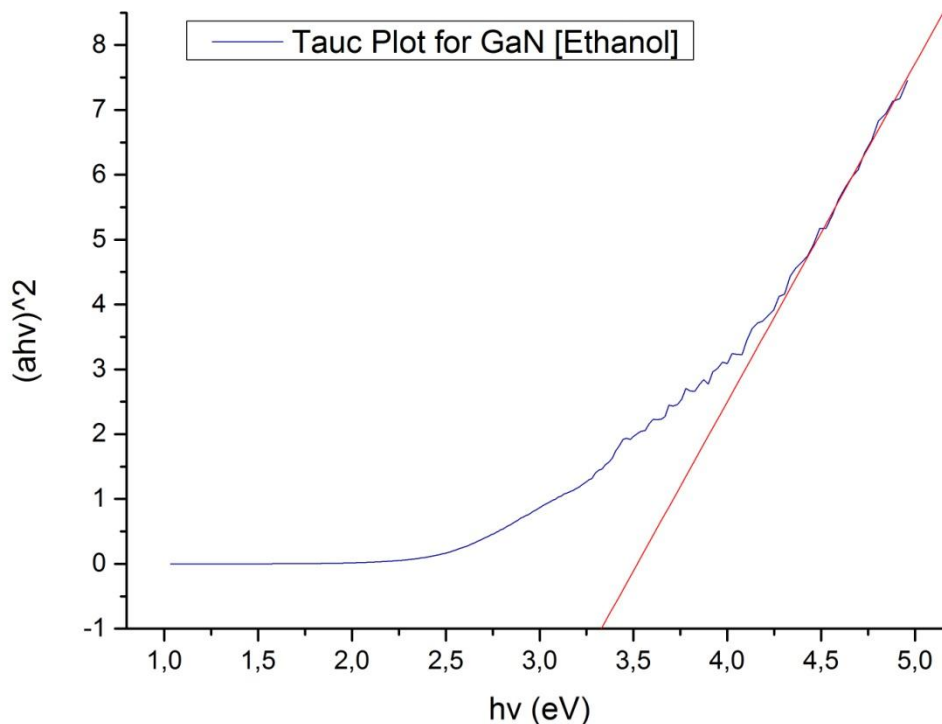
$\lambda$  = Το μήκος κύματος (nm)



$h = \text{Η σταθερά του Planck} = 4.135667516 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

$c = \text{Η ταχύτητα του φωτός} = 2.9979245 \times 10^{17} \text{ nm/s}$

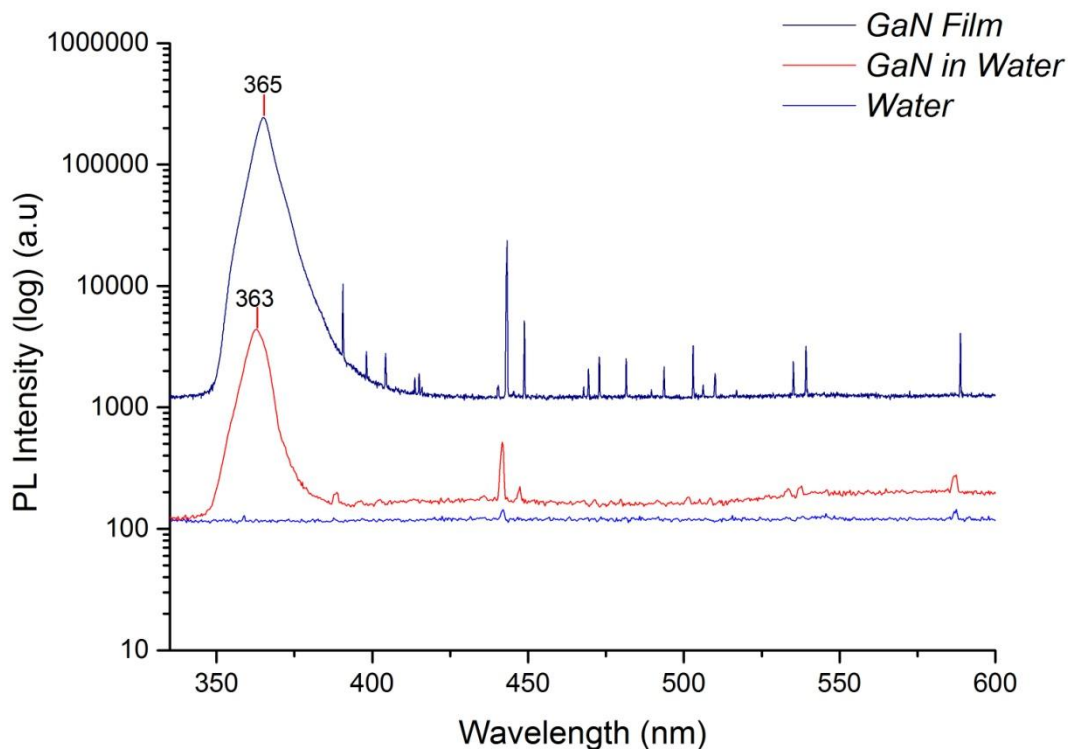
Το Tauc plot, σχεδιάζεται θέτοντας στον οριζόντιο άξονα την ενέργεια του φωτός, ενώ στον κάθετο άξονα θέτουμε  $(\alpha h\nu)^2$  για υλικά άμεσου ενεργειακού χάσματος. Το νέο διάγραμμα έχει μια γραμμική περιοχή που υποδηλώνει την έναρξη της απορρόφησης. Προεκτείνοντας αυτή τη γραμμική περιοχή έως τον οριζόντιο άξονα, παίρνουμε την ενέργεια του άμεσου οπτικού ενεργειακού χάσματος του υλικού. Αυτό έχει τιμή 3.3 eV.



### Photoluminescence (Φωταύγεια)

Το πείραμα του PL διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου με την χρήση UV λέιζερ συνεχούς ακτινοβολίας (CW), μήκους κύματος 325nm. Η Φωταύγεια συλλεγόταν από έναν αντικειμενικό φακό, κατευθυνόταν σε ένα φασματόμετρο (spectrometer) και γινόταν καταγραφή από ψυχομένη CCD κάμερα υψηλής ανάλυσης. Τα φάσματα πήρε η κυρία Ανδρουλιδάκη από την Ομάδα Μικροηλεκτρονικής του ΙΗΛΔ / ΙΤΕ.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται : Το PL του GaN film σε υπόστρωμα Si , το PL του διαλύματος GaN σε νερό και το PL του νερού , και προβάλλονται σε λογαριθμική κλίμακα.



Η κορυφή που παρατηρείται για το διάλυμα στα 363 nm αντιστοιχεί σε εκπομπή ενέργειας 3.41 eV. Για αυτήν τη κοντά-στο-ενεργειακό χάσμα εκπομπή (band edge emission), η κορυφή που παρατηρείται οφείλεται στην επανασύνδεση δεσμευμένων από αποδέκτη (προσμίξεως) εξιτονίων (donor-bound exciton)  $D_0X$ . Στο φάσμα αυτό που λήφθηκε σε θερμοκρασία δωματίου δεν είναι δυνατόν να γίνει διάκριση των υπόλοιπων κορυφών που βρίσκονται πολύ κοντά ενεργειακά και που οφείλονται στην επανασύνδεση ζώνης αγωγιμότητας- ζώνης σθένους (band to band) και στην επανασύνδεση ελεύθερων εξιτονίων .

Οι πολύ στενές κορυφές που έχουν καταγραφεί οφείλονται στο λέιζερ που χρησιμοποιείται και δεν έχουν να κάνουν με το υλικό.

Μπορούμε να παρατηρήσουμε μια μεταβολή στη κορυφή του διαλύματος σε σχέση με τη κορυφή του film. Η κορυφή του διαλύματος εμφανίζεται στα 3.42 eV ενώ του film στα 3.40 eV, δηλαδή η κορυφή του διαλύματος είναι blue shifted κατά 20 meV . Αυτό οφείλεται σε τάσεις που δέχονται οι κρύσταλλοι του GaN στο film λόγω της διαφοράς που έχει η πλεγματική σταθερά του υλικού σε σχέση με τη πλεγματική σταθερά του υποστρώματος του πυριτίου. Σε

αντίθεση , τα pillars του GaN που βρίσκονται διεσπαρμένα στον διαλύτη, καθώς έχουν αποκολληθεί από το υπόστρωμα παύουν να τις δέχονται.

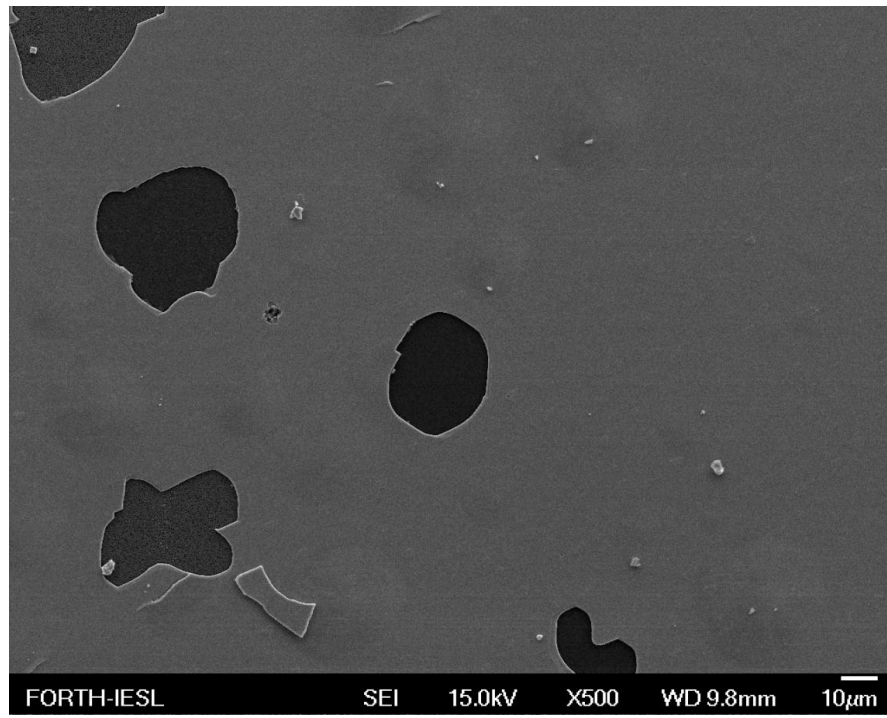
Τέλος, το πλάτος της κορυφής για το film και για το διάλυμα, μετρημένο στο μισό της μέγιστης έντασης (FWHM) των δυο κορυφών αντίστοιχα , δεν εμφανίζει αλλαγή και είναι 65 meV . Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ως διατήρηση της αρχικής κρυσταλλικότητας που είχε το GaN και αφού γίνει ablated.

## 5. Σύνθεση νανοσωματιδίων InN από στερεό στόχο σε υγρό διαλύτη με τη χρήση λέιζερ

Σε αυτό το κομμάτι, θα ασχοληθούμε με τη σύνθεση νανοσωματιδίων από το InN. Γενικά, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια που περιγράφηκε και παραπάνω για το GaN. Παρασκευάστηκαν πάλι δυο διαλύματα, το ένα σε νερό και το άλλο σε αιθανόλη. Στον πίνακα που ακολουθεί, είναι συγκεντρωμένες οι πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά το πέρας της ακτινοβολήσης, τα διαλύματα InN είχαν αποκτήσει καφέ χρώμα.

Διαλύτης	<u>Αιθανόλη</u>	<u>Νερό</u>
<b>Μήκος κύματος</b>	513 nm	513 nm
<b>Διάρκεια παλμού</b>	200 fs	200 fs
<b>Ρυθμός επανάληψης</b>	60 kHz	kHz
<b>Ισχύς</b>	175 mW	170 mW
<b>Χρόνος ακτινοβολήσης</b>	15 min	15 min

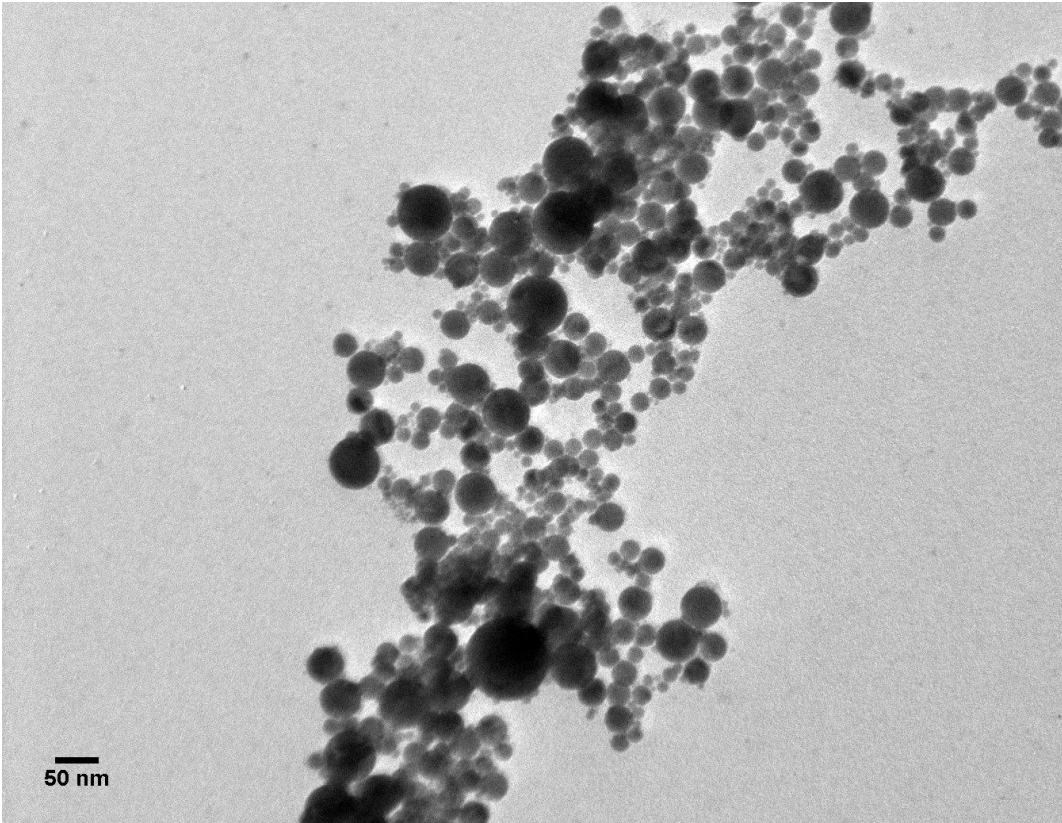
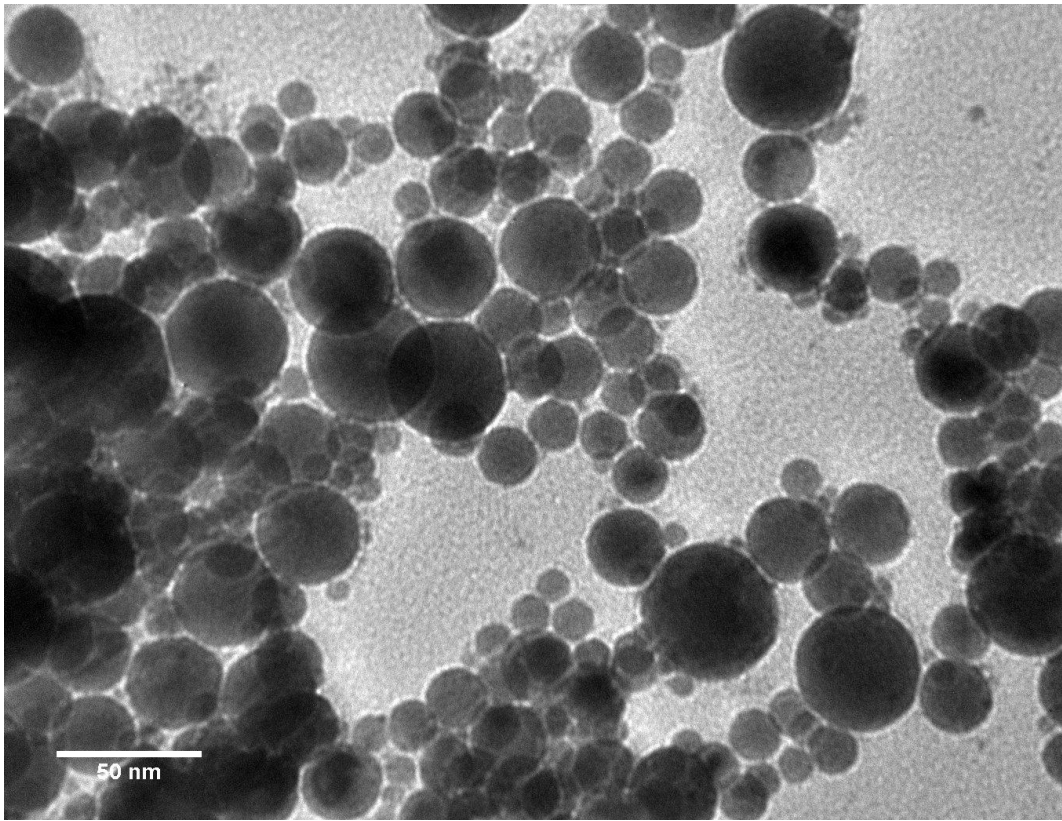
Το InN έχει φτιαχτεί επίσης με τη μέθοδο της MBE όμως σε διαφορετική θερμοκρασία, σε υπόστρωμα  $Al_2O_3$  (sapphire) και με σκοπό την επικάλυψη του υποστρώματος με λεπτό υμένιο από InN με πάχος ένα μικρόμετρο (1 $\mu$ m). Η δομή εδώ είναι τελείως διαφορετική, δεν υπάρχουν pillars και η επιφάνια του film είναι ομοιόμορφη. Ακολουθεί εικόνα που έχει ληφθεί από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) οπού φαίνεται η επίστρωση του InN καθώς και κάποια σημεία οπού έχει σπάσει το film και φαίνεται το υπόστρωμα.



### Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης [TEM]

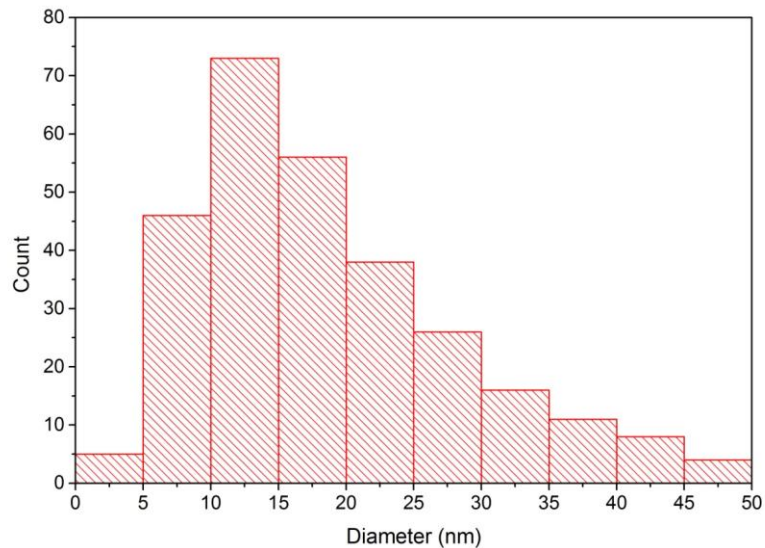
Έγινε λήψη εικόνας TEM και για αυτά τα δείγματα, με εναπόθεση σταγόνας σε ένα TEM grid και εξάτμιση του διαλύτη. Ακολουθούν οι φωτογραφίες για το δείγμα που έχει ως διαλύτη την αιθανόλη.

Διάλυμα αιθανόλης :



Στις παραπάνω εικόνες TEM , βλέπουμε μια πολύ διαφορετική εικόνα του διαλύματος σε σχέση με αυτό που βλέπαμε στα διαλύματα του GaN. Εδώ έχουμε όντως σχηματισμό μεγάλου αριθμού νανοσωματιδίων .Τα σωματίδια αυτά έχουν σφαιρικό σχήμα και βρίσκονται όλα μαζεμένα σε συστάδες σωματιδίων. Παρατηρήθηκαν μόνο συστάδες σωματιδίων ενώ το υπόλοιπο grid ήταν άδειο από νανοσωματίδια.

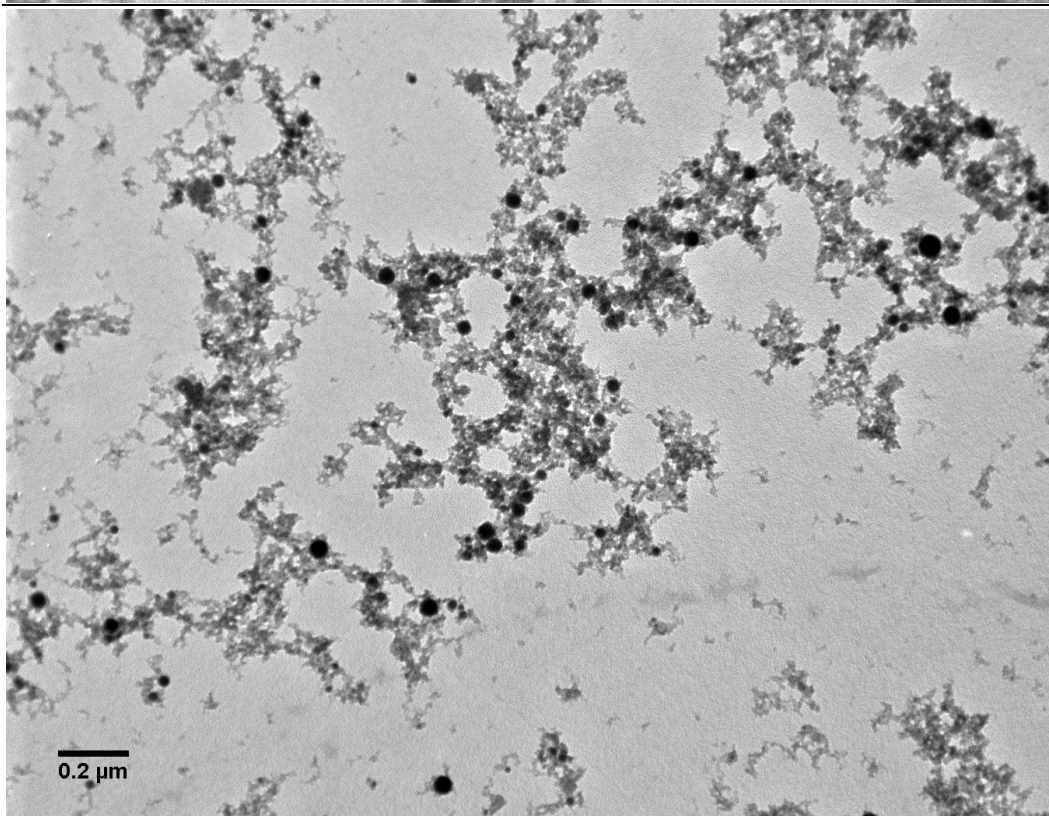
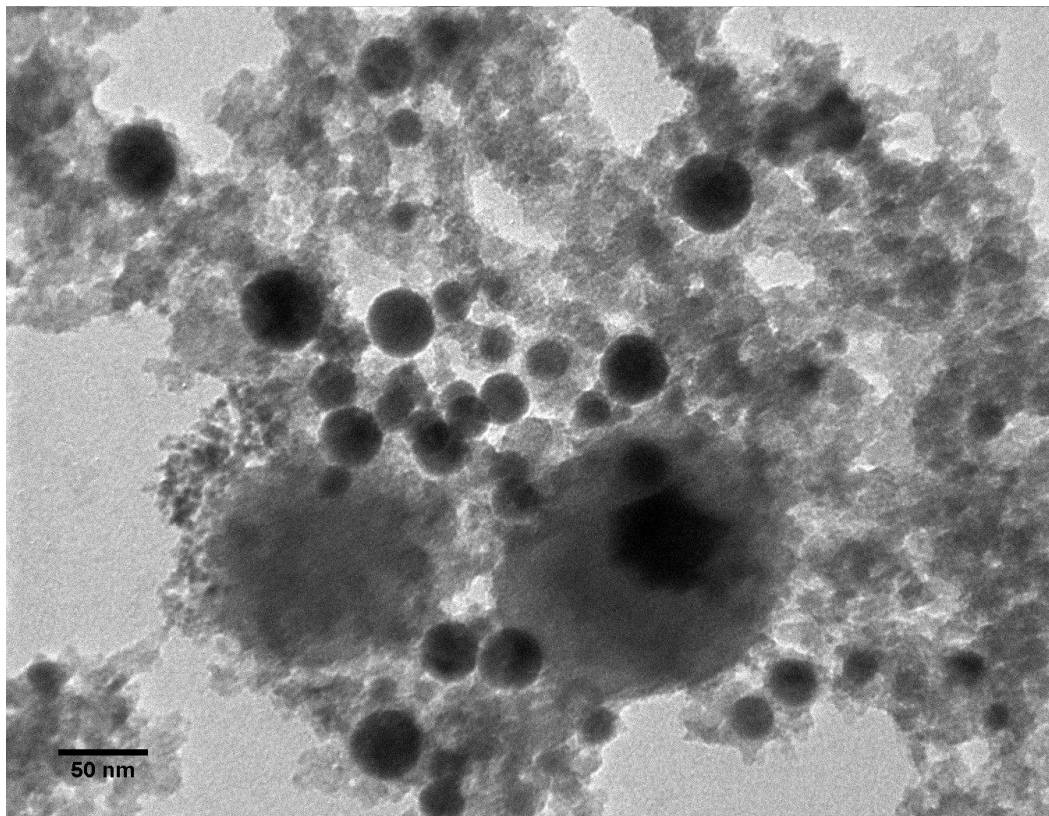
Για το διάλυμα των σωματιδίων InN σε αιθανόλη έγινε καταμέτρηση της διαμέτρου 300 νανοσωματιδίων και παρουσιάζεται εδώ.



Η μέση διάμετρος των σωματιδίων είναι 18 nm , αλλά η απόκλιση από αυτήν είναι αρκετά μεγάλη. Μπορούν να βρεθούν νανοσωματίδια διαμέτρου κάτω από 5 nm καθώς και πάνω από 45 nm.

Ακολουθούν εικόνες TEM του δείγματος του νερού, όπου βλέπουμε πάλι να εμφανίζονται τα παράγωγα του νερού παντού μέσα στο grid . Φαίνεται ότι τα σωματίδια είναι πιο διεσπαρμένα πάνω στη επιφάνεια του grid , οι συστάδες αποτελούνται από πολύ λιγότερα σωματίδια και υπάρχουν νανοσωματίδια που βρίσκονται εκτός συστάδας, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο άλλο δείγμα .

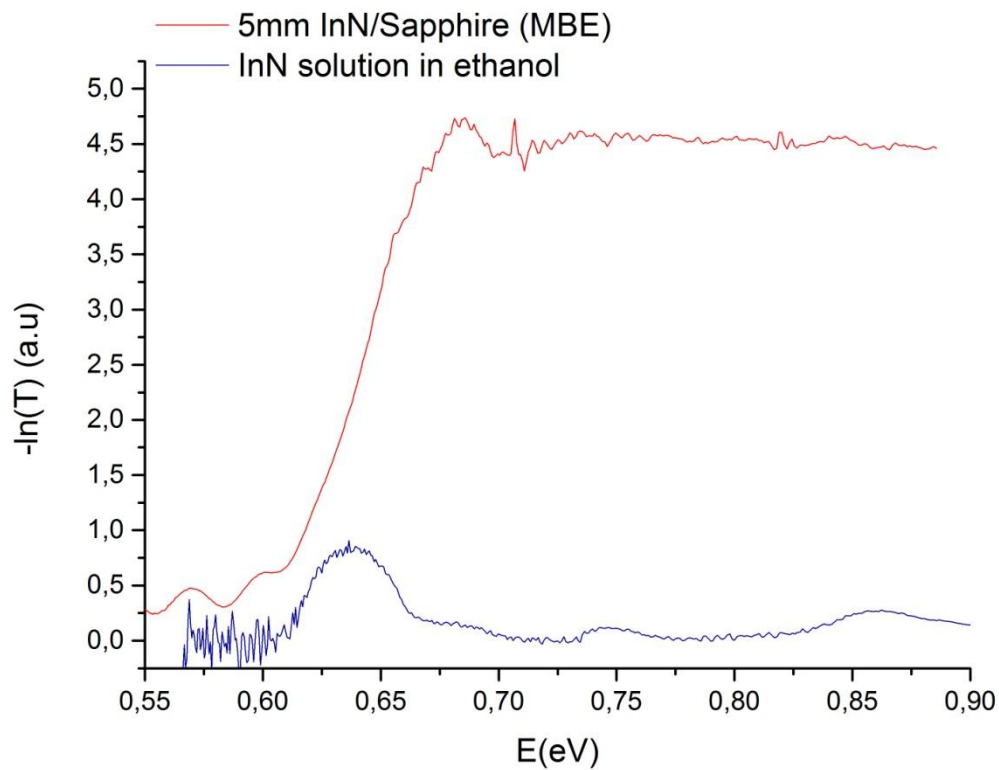




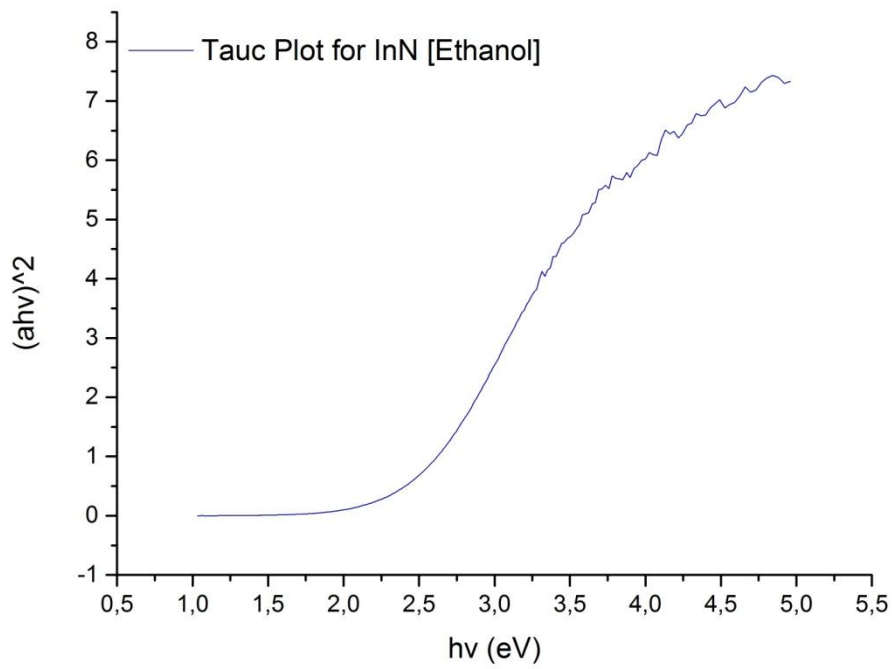
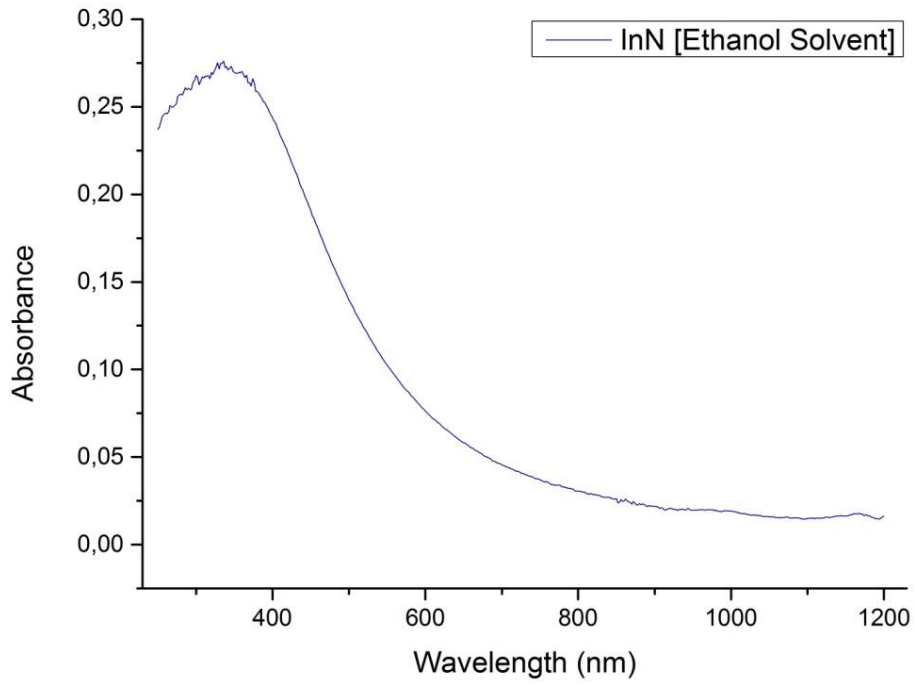


## Φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis-NIR

Το καθιερωμένο οπτικό ενεργειακό χάσμα για το InN είναι 0.7 eV. Αυτό αντιστοιχεί σε απορρόφηση στα 1770 eV, στην υπέρυθρη περιοχή. Έγινε μέτρηση της διαπερατότητας του διαλύματος ώστε να γίνει σύγκριση και με τη διαπερατότητα του film του InN με υπόστρωμα Sapphire.

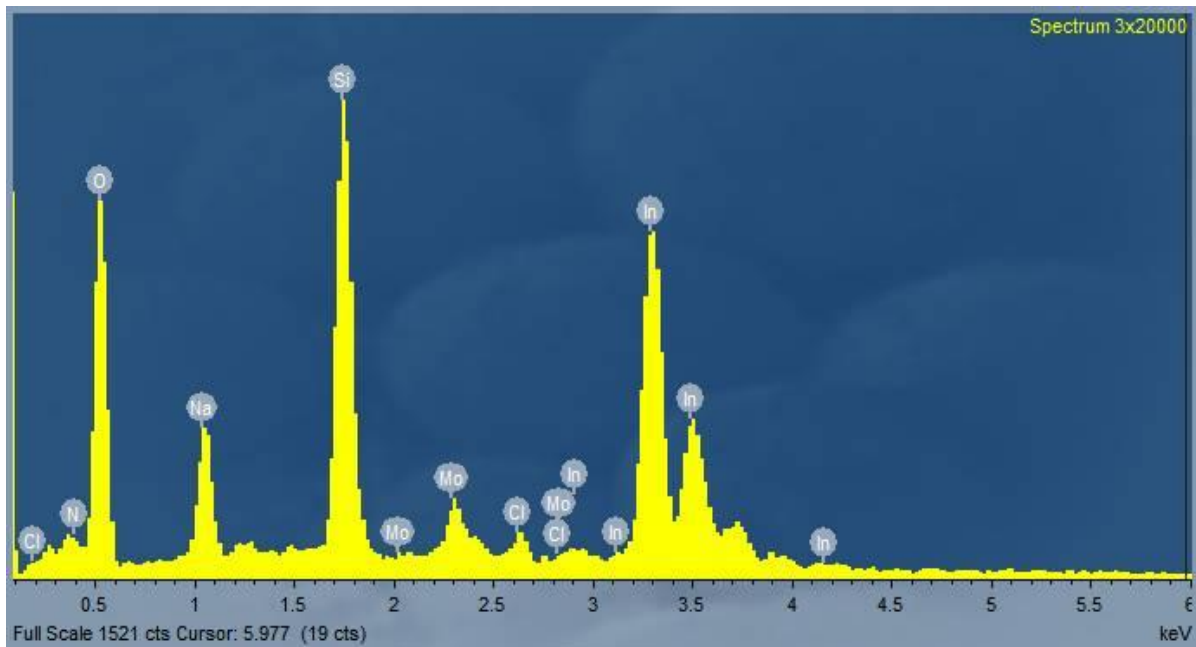


Το διάλυμα όμως παρουσίαζε και απορρόφηση στο UV που αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα 2.2 eV . Η τιμή αυτή είναι κοντά στην τιμή που είχε υπολογιστεί αρχικά για το InN και που επικρατούσε έως δέκα χρονιά πριν. Θεωρείται ότι οφείλεται στην ενσωμάτωση οξυγόνου, πιθανών στην μορφή Indium Oxynitride InON.



## Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ

Μερικές σταγόνες του διαλύματος σε νερό , τοποθετήθηκαν σε ένα υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου  $\text{SiO}_2$  για να γίνει η EDX



Οι κορυφές του Si και του O οφείλονται στο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση. Η κορυφή του νατρίου μπορεί να προέρχεται από το νερό. Οι κορυφές του In έχουν μεγάλη ένταση , σε αντίθεση με τη κορυφή του N. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί σε κάποιο βαθμό λόγω της δυσκολίας στη μέτρηση του N . Πάντως είναι δυνατόν η στοιχειομετρία του δείγματος να μην είναι ένα προς ένα (In με N) , η μπορεί να υπάρχει μόνο μερικώς ως InN.

## 6. Βιβλιογραφία

1. Bäuerle, Dieter W., *Laser Processing and Chemistry*, Fourth Edition, (2011).
2. Laurent J. Lewis and Danny Perez, *Computer Models of Laser Ablation in Liquids*, *Laser Ablation in Liquids*, (2012)
3. Takeshi Tsuji, *Preparation of Nanoparticles Using Laser Ablation in Liquids: Fundamental Aspects and Efficient Utilization*, *Laser Ablation in Liquids*, (2012)
4. G.A. Shafeev, *Formation of Nanoparticles Under Laser Ablation of Solids in Liquids*, *Laser Ablation in Liquids*, (2012)
5. M. Dell Aglio, R. Gaudio, O. De Pascale, A. De Giacomo, *Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production* (2015)
6. S. K. Sundaram, E. Mazur, *Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses*, *Nature Materials* 1, 217 - 224 (2002)
7. Sabri Alkis, Mustafa Alevli, Salamat Burzhuev, Hüseyin Avni Vural, Ali Kemal Okyay, Bülent Ortac, *Generation of InN nanocrystals in organic solution through laser ablation of high pressure chemical vapor deposition grown InN thin film* (2012)
8. Tatiana E. Itina, *On Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Liquids*
9. Ashraful Ghani Bhuiyan, Akihiro Hashimoto, and Akio Yamamoto, *Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties*
10. A. Wyszomolek, K. P. Korona, R. Stepniowski, J. M. Baranowski, J. Błoniarczyk, M. Potemski, R. L. Jones, D. C. Look, J. Kuhl, S. S. Park, and S. K. Lee, *Recombination of excitons bound to oxygen and silicon donors in freestanding GaN*
11. Beth Ann Manhat, *Understanding the Emission from Semiconductor Nanoparticles*
12. Haibo Zeng, Xi-Wen Du, Subhash C. Singh, Sergei A. Kulinich, Shikuan Yang, Jianping He, and Weiping Cai, *Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review*
13. N. G. Semaltianos, *Nanoparticles by Laser Ablation*