

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην εκπομπή ακτινοβολίας λέιζερ από νανοϋβριδκά υλικά του οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΠΑΤΡΑΜΑΝΗΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Δημήτριος Άγγλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017

## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της εκπομπής ακτινοβολίας λέιζερ (random laser) από νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) και ειδικότερα η εξάρτηση των χαρακτηριστικών της δράσης λέιζερ από τη θερμοκρασία. Στόχος της μελέτης είναι η διερεύνηση της χρήσης υλικών, που περιέχουν νανοσωματίδια ZnO για την ανάπτυξη διατάξεων οπτικής θερμομετρίας.

Εξετάστηκαν δύο τύποι υβριδικών υλικών, με κοινό το οπτικό μέσο, νανοσωματίδια ZnO, και φορέα είτε ένα οργανικό πολυμερές (πολύ-διμεθυλοσιλοξάνιο, PDMS) είτε σίλικα (sol-gel, SiO<sub>2</sub>). Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποτελεί το οπτικό μέσο. Κατόπιν διέγερσης στο υπεριώδες εκπέμπει ισχυρή φωταύγεια στην περιοχή 375-410 nm, η οποία, στην περίπτωση συστημάτων, που εμφανίζουν υψηλή σκέδαση, ενισχύεται παράγοντας ακτινοβολία με χαρακτηριστικά εκπομπής λέιζερ. Το φαινόμενο της ενίσχυσης απουσία κατόπτρων αλλά παρουσία σωματιδίων σκεδαστών αποδίδεται με τον όρο random laser ή random lasing. Σε προηγούμενη μελέτη με τα ανωτέρω υλικά διαπιστώθηκε ότι η εκπομπή φωταύγειας από νανοσωματίδια ZnO εμφανίζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία και ειδικότερα μείωση της εκπεμπόμενης έντασης, διεύρυνση του φάσματος εκπομπής και μετατόπιση του μεγίστου σε μία ευρύτατη κλίμακα θερμοκρασιών. Σε επέκταση της μελέτης αυτής πραγματοποιείται η παρούσα έρευνα με σκοπό τη διερεύνηση της χρήσης υλικών, που περιέχουν νανοσωματίδια ZnO για την ανάπτυξη διατάξεων οπτικής θερμομετρίας με βάση το φαινόμενο random laser.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε παλμικό laser διεγερμένων διμερών (KrF, μήκος κύματος εκπομπής λ = 248 nm, χρονικό εύρος παλμού τ = 0.5 ps) ως πηγή διέγερσης ικανή να οδηγήσει στην ανάπτυξη δράσης random laser στα δείγματα. Η επιλογή αυτή δικαιολογείται βάσει της τιμής του ενεργειακού χάσματος του οξειδίου του ψευδαργύρου (~3.3 eV) και του χρόνου ζωής φθορισμού του (~200 ps) καθώς διασφαλίζει αποτελεσματική μονοφωτονική διέγερση του ZnO με ρυθμό άντλησης ταχύτερο του χρόνου αποδιέγερσης. Για τη μεταβολή της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε θερμαινόμενη βάση τοποθέτησης των δειγμάτων, συζευγμένη με τροφοδοτικό συνεχούς τάσης, ενώ για τη μέτρηση της χρησιμοποιήθηκε θερμόμετρο σε επαφή με την ακτινοβολούμενη επιφάνεια του δείγματος. Η συλλογή της ακτινοβολίας εκπομπής γίνεται μέσω οπτικής ίνας, η ανάλυση της σε φασματογράφο και η καταγραφή της σε ανιχνευτή τύπου ICCD.

Από τη συστηματική μελέτη των δειγμάτων και μέσω των φασμάτων εκπομπής αυτών προκύπτει ότι η δράση random laser είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, παρατηρείται δραστική μείωση του φαινομένου με θέρμανση του δείγματος κατά λίγους βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Τα πειράματα καταδεικνύουν ότι αυτή η συμπεριφορά δεν αναιρείται με αύξηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, παρά μόνο με επαναφορά του συστήματος στις αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας, δηλαδή θερμοκρασία περιβάλλοντος.

## Abstract

The main objective of the present thesis involves the study of laser emission (random laser action) that originates from Zinc Oxide (ZnO) nanoparticles and in particular the dependence of the laser action features as a function of material temperature. The purpose of this study is the investigation of the potential exploitation of materials containing ZnO nanoparticles for the development of optical thermometry devices.

Two types of hybrid materials were investigated, both containing the same optical medium (ZnO nanoparticles) embedded in a binder being either an organic polymer (poly-dimethylsiloxane, PDMS) or silica (sol-gel, SiO<sub>2</sub>). Excitation of the optical medium with ultraviolet electromagnetic radiation results in photoluminescence emission in the range of 375-410 nm. In the case of systems that exhibit strong scattering, photoluminescence emission can be amplified producing radiation with laser emission characteristics. The term random laser or random lasing is attributed to the effect of amplification in the presence of scattering particles rather than conventional laser cavity mirrors. In previous studies involving these materials, it was determined that the emission of photoluminescence produced by ZnO nanoparticles exhibits a profound temperature dependence. With increasing temperature the emission intensity decreases while its spectral profile broadens and the emission maximum shows a red shift over a wide range of temperature values (20-90 °C). The research performed in the context of the present thesis concentrates on studying how temperature changes might influence the characteristic random laser emission in ZnO nanohybrids.

The experiments were conducted by use of an excited dimer (excimer) laser (KrF, emission wavelength  $\lambda$  = 248 nm, pulse temporal width  $\tau$  = 0.5 ps) as an excitation source capable of inducing random lasing action on the samples. This choice is justified on the basis of the band gap energy value of ZnO (E<sub>g</sub>  $\approx$  3.3 eV) and its photoluminescence emission lifetime ( $\tau_{PL} \approx 200 \text{ ps}$ ), since it guarantees efficient single-photon excitation of ZnO at a pump rate faster than the characteristic spontaneous emission time. Variable temperature conditions are achieved by using a thermostated stage holding the samples. The sample temperature is measured by means of a digital thermometer with its probe in contact with the irradiated surface of the nanohybrid material. The emitted photoluminescence is collected through an optical fiber into a grating spectrograph and detected on an Intensified Charge-Coupled Device (ICCD) detector.

The analysis of the emission spectra reveals that the random lasing action is very sensitive to temperature increase. It drastically decreases in intensity upon heating of the sample at just a few degrees over room temperature. It is noted that random lasing is not restored by increasing the fluence of the excitation radiation, in an attempt to compensate for the temperature effect. Instead, only when samples are brought back at room temperature random lasing action is restored. This study proves that random lasing based on Zno nanoparticles can be a very sensitive probe of temperature changes, albeit at a very limited temperature range.

# Περιεχόμενα

Περίληψη	2
Abstract	3
Κεφάλαιο 1 Δομή και οπτικές ιδιότητες του ZnO	5
1.1 Ημιαγωγοί	5
1.1.1 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των κρυσταλλικών στερεών	6
1.1.2 Κρυσταλλική δομή και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ZnO	8
1.1.3 Απορρόφηση και φθορισμός σε συστήματα ZnO	10
1.2 Δράση random laser σε συστήματα ZnO	11
1.2.1 Συγκέντρωση φορέων	12
1.2.2 Πυκνότητα σκεδαστών	14
1.2.3 Θερμοκρασία	15
1.2.4 Συνθήκες άντλησης	16
Κεφάλαιο 2 Υλικά και πειραματική διάταξη	
2.1 Νανοϋβρίδια οξειδίου του ψευδαργύρου	18
2.2 Φασματόμετρο εκπομπής με διέγερση από παλμικό laser	19
2.2.1 Σύστημα laser	20
2.2.2 Φασματογράφος-Ανιχνευτής	21
2.2.3 Θέρμανση δείγματος – Μέτρηση της θερμοκρασίας	23
2.3 Πειραματική διαδικασία	23
Κεφάλαιο 3 Επίδραση της θερμοκρασίας στη δράση Random Laser	24
3.1 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της φωταύγειας σε νανοϋβρίδια ZnO	24
3.1.1 Μελέτη δειγμάτων ZnO - PDMS	25
3.1.2 Μελέτη δειγμάτων ZnO-Silica	
3.2 Μελέτη καμπυλών κατωφλίου	39
3.3 Συζήτηση	42
3.3.1 Ενεργειακό χάσμα ημιαγωγού – Εξίσωση Varshni	42
3.3.2 Χρόνος ζωής φθορισμού	44
3.3.3 Επίδραση του περιβάλλοντος	45
3.3.4 Σύνοψη	45
Αναφορές	46

## Κεφάλαιο 1

## Δομή και οπτικές ιδιότητες του ZnO

#### 1.1 Ημιαγωγοί

Οι Ημιαγωγοί ορίζονται ως υλικά που εμφανίζουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα τους. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζουν αντίσταση υψηλότερη σε σχέση με τους αγωγούς και χαμηλότερη ως προς τους μονωτές, η οποία ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αυτό έρχεται σε αντίθεση με την κλασσική θεώρηση της αντίστασης ως ιδιότητας των υλικών και επομένως για την κατανόηση της φύσης των ημιαγωγών είναι απαραίτητη η χρήση της κβαντικής θεωρίας.

Ειδικότερα το κλασσικό μοντέλο που χρησιμοποιείται για τη διάκριση μεταξύ αγωγών και μονωτών βασίζεται στην ύπαρξη ελεύθερων ηλεκτρονίων στην πρώτη περίπτωση και την απουσία τους στη δεύτερη. Αντίθετα, η κβαντική θεώρηση προβλέπει ότι τα ηλεκτρόνια τόσο στους μονωτές όσο και στους αγωγούς είναι ελεύθερα, υπό την ένοια ότι οι κυματοσυναρτήσεις τους εκτείνονται σε όλο το χώρο που καταλαμβάνει ο κρύσταλλος (ισχύει για τέλειους κρυστάλλους). Επομένως, ο μηχανισμός που οδηγεί στα φαινόμενα της ηλεκτρικής αντίστασης, με τις επεκτάσεις που αυτά συνεπάγονται, είναι τέτοιος που δε δύναται να υπάρξει στο εννοιολογικό πλαίσιο της κλασσικής θεωρίας, αλλά προέρχεται από μία από τις πλέον θεμελιώδεις αρχές που διέπουν το μικρόκοσμο τη γενικευμένη απαγορευτική αρχή του Pauli μέσω της οποίας αντιμετωπίζεται η μη διακρισιμότητα των ταυτόσημων σωματιδίων. Ο λόγος λοιπόν που υφίσταται η διάκριση μεταξύ αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών έγκειται εν τέλει στο γεγονός ότι η αρχή του Pauli επιτρέπει ή απαγορεύει αντίστοιχα την αλλαγή της κινητικής κατάστασης των ηλεκτρονίων και άρα τους προσδίδει τη δυνατότητα να απορροφούν την ενέργεια ενός ηλεκτρικού πεδίου και να σχηματίζουν ρεύματα με υψηλότερη (αγωγοί) ή χαμηλότερη (μονωτές) ευκολία.Η επόμενη ενότητα παρουσιάζει μια απλουστευμένη μελέτη της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των κρυσταλλικών στερεών μέσα από την οποία προκύπτει η ερμηνεία της αντίστασης, αλλά και οι οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών οι οποίες αποτελούν βασικό στοιχείο μελέτης στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

#### 1.1.1 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των κρυσταλλικών στερεών

Είναι γνωστό ότι τα ελεύθερα άτομα διαθέτουν κβαντισμένα ηλεκτρονιακά ενεργειακά επίπεδα, καθώς η λύση της εξίσωσης Schrodinger για τα σύστηματα αυτά παράγει κβαντικούς αριθμούς που λαμβάνουν διακριτές τιμές. Σε πρώτη προσέγγιση θεωρείται ότι κατά τη δημιουργία ενός δεσμού μεταξύ δύο ατόμων η ολική κυματοσυνάρτηση που περιγράφει το σύστημα αποδίδεται με γραμμικό συνδυασμό των αντίστοιχων ατομικών τροχιακών (LCAO:Linear Combination of Atomic Orbitals). Επομένως, επεκτείνοντας και εφαρμόζοντας τα παραπάνω για ένα σύνολο χημικών δεσμών σε ένα εκτενές πλέγμα προκύπτουν βασικά συμπεράσματα για τη φύση των κρυσταλλικών στερεών<sup>1,2</sup>.

Χάριν απλότητας λαμβάνεται το απλούστερο δυνατό μοντέλο, δηλαδή αυτό ενός μονοδιάστατου κρυστάλλου άπειρου μήκους, με βάση το οποίο εξάγονται συμπεράσματα που γενικεύονται στις 3 διαστάσεις. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τη βασική ιδιότητα ενος κρυστάλλου, δηλαδή την περιοδικότητα, είναι ευνόητο ότι το δυναμικό (δυναμική ενέργεια) που σχετίζεται με ένα τέτοιο σύστημα οφείλει να είναι επίσης περιοδικό και άρα θα ισχύει:

V(x+a) = V(x)

ενώ η ολική κυματοσυνάρτηση δύναται να εκφραστεί ως:

$$\Psi = \sum c_n \varphi_n$$
 (LCAO)

όπου φ<sub>n</sub> τα ατομικά τροχιακά και c<sub>n</sub> ένας συντελεστής που εκφράζει τη συνεισφορά κάθε ενός απο αυτά στην ολική κυματοσυνάρτηση. Λόγω της μορφής του δυναμικού οφείλει και η ίδια η κυματοσυνάρτηση να εμφανίζει περιοδικότητα και άρα θα ισχύει:

$$\Psi(x+a) = e^{i\theta} \Psi(x)$$
 (Bloch's theorem)

με τον παράγοντα φάσης να εξασφαλίζει τη φυσική ισοδυναμία των Ψ(x+a) και Ψ(x). Ακόμη είναι προφανές ότι πρέπει να ισχύει φ<sub>n</sub>(x+a) = φ<sub>n-1</sub>(x) αφού η περίοδος a σχετίζεται με τη διαδοχή των πυρήνων (και άρα της εμφάνισης της παρουσίας των αντίστοιχων ατομικών τροχιακών) στον κρύσταλλο. Συνδυάζοντας τα παραπάνω προκύπτει:

$$\sum_{n \in a} c_n \varphi_n(x+a) = e^{i\theta} \sum_{n \in a} c_n \varphi_n(x) \Rightarrow$$
$$\sum_{n \in a} c_n \varphi_{n-1}(x) = e^{i\theta} \sum_{n \in a} c_n \varphi_n(x) \Rightarrow$$
$$c_{n+1} = e^{i\theta} c_n$$

Από την τελευταία αναδρομική σχέση συμπεραίνεται ότι το c<sub>n</sub> θα είναι της γενικής μορφής:

$$c_n = ae^{in\theta} + be^{-in\theta}$$

Με δεδομένα τα παραπάνω, απομένει η επίλυση της χρονικώς ανεξάρτητης εξίσωσης Schroedinger για το σύστημα του μονοδιάστατου κρυστάλλου ώστε να εξαχθούν τα βασικά ενεργειακά χαρακτηριστικά αυτού. Για την επίλυση λαμβάνεται η εξής προσέγγιση: το εσωτερικό γινόμενο (ολοκλήρωμα επικάλυψης) δύο διαδοχικών ατομικών τροχιακών στον κρύσταλλο είναι μη μηδενικό, αλλά έχει αμελητέα τιμή σε σχέση με την ιδιοενέργεια των τροχιακών. Οι αντίστοιχες εκφράσεις είναι:

$$\langle \varphi_n | \varphi_{n\pm 1} 
angle = -A$$
 µe A>0,

$$H\Psi_n = E_0 \Psi_n$$
 και  $E_0 >> A$ .

Τέλος, γίνεται η παραδοχή ότι για m ακέραιο ισχύει

$$\langle \varphi_n | \varphi_{n\pm m} \rangle = 0, m \in (-\infty, -1) \cup (1, \infty)$$

Αυτό όμως συνεπάγεται ότι δυο ατομικά τροχιακά που έχουν απόσταση μεγαλύτερη από a θα έχουν μηδενική επικάλυψη.

Επομένως η εξίσωση Schrodinger που προκύπτει με τις ανωτέρω παραδοχές θα είναι:

$$H\Psi = E\Psi \Rightarrow$$
  

$$H\sum_{e_{0}} e^{in\theta} \varphi_{n}(x) = E\sum_{e_{0}} e^{in\theta} \varphi_{n}(x) \Rightarrow$$
  

$$E_{0}e^{i(n+1)\theta} + Ae^{i(n-1)\theta} = Ee^{in\theta} \Rightarrow$$
  

$$E = E_{0} - 2A\cos\theta$$

Εφόσον έχει θεωρηθεί ότι ο κρύσταλλος είναι άπειρης διάστασης, η μόνη συνθήκη που πρέπει να ικανοποιείται είναι ότι η κυματοσυνάρτηση Ψ οφείλει να είναι συνεχής στο διάστημα  $(-\infty, +\infty)$ . Η συνθήκη αυτή ικανοποιείται για κάθε τιμή της γωνίας θ, και αυτό σημαίνει αντίστοιχα ότι η ενέργεια παίρνει συνεχείς τιμές στο διάστημα [E<sub>0</sub> – 2A, E<sub>0</sub> + 2A]. Αυτό το συμπέρασμα εμπεριέχει μια από τις πλέον ουσιώδεις ιδιότητες των κρυστάλλων, ότι δηλαδή οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις διαμορφώνονται σε ενεργειακές ζώνες και όχι σε διακριτές ενεργειακές στάθμες όπως αυτές νοούνται στα άτομα ή τα μόρια. Προφανώς, τα ρεαλιστικά συστήματα δεν είναι άπειρης διάστασης και επομένως στα άκρα του κρυστάλλου θα πρέπει η Ψ να μηδενίζεται οδηγώντας εκ νέου στην κβάντωση των ενεργειών. Παρά ταύτα η πυκνότητα των ενεργειακών σταθμών είναι αρκετά υψηλή ώστε το ενεργειακό φάσμα να δύναται να θεωρηθεί ως συνεχές.

Τα παραπάνω ερμηνεύουν τη διάκριση μεταξύ μονωτών, ημιαγωγών και αγωγών βάσει του ενεργειακού χάσματος μεταξύ της ανώτερης κατειλημμένης από ηλεκτρόνια ζώνης (ζώνη σθένους) και της πρώτης μη κατειλημμένης ζώνης (ζώνη αγωγιμότητας) (Σχ. 1.1). Η ύπαρξη του ενεργειακού χάσματος, καθώς και η τιμή του έχει καθοριστική επίδραση στις οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών.

Ένα ακόμη χρήσιμο πόρισμα που προκύπτει από την παραπάνω ανάλυση είναι η ύπαρξη της κρυσταλλικής ορμής που περιγράφεται από το κυματάνυσμα (wavevector) k. Πιο συγκεκριμένα δύναται στη θέση της αδιάστατης μεταβλητής θ να εισαχθεί η παράμετρος k μέσω της σχέσης

 $\theta = k \cdot a$ 

όπου a η χαρακτηριστική περίοδος του πλέγματος. Όπως είναι ευνόητο το k θα έχει διαστάσεις αντίστροφου μήκους δηλαδή κυματαριθμών και όπως θα δειχθεί στη συνέχεια είναι μια ιδιαίτερα σημαντική ποσότητα για την κατανόηση των μελετώμενων φαινομένων. Η φυσική σημασία της παραμέτρου k προέρχεται από την παρατήρηση ότι με την εισαγωγή της οι κυματοσυναρτήσεις και οι αντίστοιχες ενέργειες λαμβάνουν τη χαρακτηριστική μορφή που περιγράφει την ελεύθερη κίνηση ενός σωματιδίου (για k→0) με μάζα:

$$m = \frac{\hbar^2}{2 A a^2}$$

Επομένως εισάγοντας το κυματάνυσμα είναι εφικτό η κίνηση των ηλεκτρονίων να περιγραφεί με βάση τις εξισώσεις για ελεύθερη κίνηση, χρησιμοποιώντας αντί για τη μάζα τους τη λεγόμενη ανηγμένη μάζα που δίδεται από την παραπάνω σχέση. Με άλλα λόγια τα ηλεκτρόνια μπορούν προσομοιώνονται με ένα ιδανικό αέριο, προσέγγιση η οποία σε πρώτο επίπεδο διευκολύνει την κατανόηση των διαφόρων φαινομένων που παρουσιάζουν οι ημιαγωγοί.



Σχήμα 1.1 Αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών στην περίπτωση (a,b) Αγωγού, (c) Ημιαγωγού και (d) Μονωτή<sup>3</sup>

#### 1.1.2 Κρυσταλλική δομή και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι προφανώς ένα πολύ πιο πολύπλοκο σύστημα σε σχέση με το πρότυπο σύστημα που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο και ως εκ τούτου η διαμόρφωση των ενέργειακών ζωνών, αλλά και οι διάφορες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα απαιτούν περαιτέρω ανάλυση για την ορθή περιγραφή τους. Παρά ταύτα, το ZnO είναι ημιαγωγός και συνεπώς χαρακτηρίζεται από ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας με τιμή περίπου E<sub>g</sub> = 3.3 eV. Το χάσμα αυτό χαρακτηρίζεται ως άμεσο εφόσον η τιμή του k συμπίπτει για το ενεργειακό μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας.

Όσον αφορά στην κρυσταλλική δομή, το ZnO απαντάται σε τρεις διαφορετικές μορφές: Βουρτσίτης (wurtzite), Σφαλερίτης (zinc-blende) και κυβική δομή άλατος (rocksalt) (Σχ. 1.2)

Από τις τρεις αυτές μορφές σταθερότερη σε συνήθεις συνθήκες είναι αυτή του βουρτσίτη. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2 η γεωμετρία ένταξης είναι τετραεδρική γεγονός που καταδεικνύει υβριδισμό τύπου sp<sup>3</sup>, παρ' όλα αυτά οι δεσμοί μεταξύ του ψευδαργύρου και του οξυγόνου ευρίσκονται στο μεταίχμιο μεταξύ ομοιοπολικού και ιοντικού δεσμού.



**Σχήμα 1.2** Μοναδιαία κυψελίδα των κρυσταλλικών μορφών του ZnO (άτομα Ο: μαύρες σφαίρες άτομα Zn: γκρι σφαίρες) (a) Κυβική δομή άλατος, (b) Σφαλερίτης, (c) Βουρτσίτης<sup>4</sup>

Οι οπτικές ιδιότητες του ZnO αναφέρονται στα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση του ημιαγωγού με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Από τις ποικίλες διεργασίες αλληλεπίδρασης φωτονίων διαφορετικής ενέργειας με τον ημιαγωγό εκείνες που έχουν ιδιαίτερη σημασία, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας σχετίζονται με τις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα, ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από E<sub>g</sub> = 3.3 eV (όσο δηλαδή το ενεργειακό χάσμα) δύναται να προκαλέσει διέγερση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω της απορρόφησης ενός φωτονίου, ή αντίστροφα, ηλεκτρόνιο ευρισκόμενο στη ζώνη αγωγιμότητας δύναται να μεταβεί στη ζώνη σθένους εκπέμποντας ένα φωτόνιο κατάλληλης συχνότητας. Για την κατανόηση των οπτικών φαινομένων στους ημιαγωγούς γενικά και στο ZnO ειδικότερα δεν επαρκεί η γνώση της ενέργειας χάσματος, καθώς η πολυπλοκότητα των συστημάτων αυτών εισάγει πρόσθετους παράγοντες που οδηγούν σε διαφοροποιήσεις της τιμής Ε<sub>g</sub>.

Ο πιο σημαντικός ίσως από τους παράγοντες αυτούς είναι η ύπαρξη ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού. Για παράδειγμα είναι δυνατόν σε θέσεις του πλέγματος που αναμένεται η ύπαρξη ενός συγκεκριμένου μεταλλικού ιόντος να υπάρχει άλλο είδος ιόντος με διαφορετικό φορτίο. Η αντικατάσταση αυτή οδηγεί στην ύπαρξη καταστάσεων με ενέργεια ελάχιστα υψηλότερη από τη ζώνη σθένους ή ελάχιστα χαμηλότερη από τη ζώνη αγωγιμότητας ανάλογα με το αν το πλεόνασμα φορτίου που προκύπτει είναι αρνητικό (n-type semiconductor) ή θετικό (p-type semiconductor). Σε κάθε περίπτωση η ύπαρξη προσμίξεων μειώνει την τιμή του ενεργειακού χάσματος εφόσον εισάγει νέες καταστάσεις με ενδιάμεση ενέργεια.

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει με παρόμοιο τρόπο τη διαμόρφωση των ενεργειακών επιπέδων είναι η ύπαρξη των εξιτονιών. Όταν ένα ηλεκτρόνιο διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνει πίσω του μια οπή η οποία μπορεί να περιγραφεί ως απουσία ενός αρνητικού φορτίου ή ισοδύναμα ως ένα θετικά φορτισμένο σωματίδιο. Συνεπώς τα ηλεκτρόνια και οι οπές αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά ελαττώνοντας τη συνολική ενέργεια τους και άρα ευρίσκονται σε ενεργειακές στάθμες με ενέργεια ελάχιστα μικρότερη αυτής της ζώνη αγωγιμότητας (Σχ. 1.3). Οι δέσμιες καταστάσεις αυτών των ζευγών ηλεκτρονίων και οπών ονομάζονται εξιτόνια. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η ερμηνεία των εξιτονίων ως τα κβάντα διέγερσης του ηλεκτρονιακού συστήματος των ημιαγωγών<sup>3</sup>. Για την περιγραφή τους χρησιμοποιείται ένα μοντέλο στο οποίο θεωρείται ότι το ηλεκτρόνιο και η οπή περιστρέφονται

εξιτόνια χαρακτηρίζονται είτε ως ελεύθερα (free) είτε ως δέσμια (bound) σε περίπτωση που αυτά αλληλεπιδρούν με κάποιο ατέλεια (δότη ή δέκτη). Η ειδοποιός διαφορά είναι η ύπαρξη ή μη μεταφορικών βαθμών ελευθερίας. Συγκεκριμένα στο οξείδιο του ψευδαργύρου η ενέργεια σταθεροποίησης των ελεύθερων εξιτονίων είναι περίπου 60 meV.

Οι ενεργειακές στάθμες που οφείλονται τόσο στις ατέλειες του πλέγματος όσο και στα εξιτόνια, και οι σχετικές μεταβάσεις αποδίδονται σε ένα τυπικό ενεργειακό διάγραμμα (Σχ. 1.3)



**Σχήμα 1.3** Ενεργειακές καταστάσεις και μηχανισμοί αποδιέγερσης κατά την επανασύνδεση φορέων ημιαγωγών άμεσου χάσματος<sup>5</sup>

Τέλος, ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά τις οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών είναι η συγκέντρωση των φορέων, δηλαδή το πλήθος των διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το θέμα αυτό παρουσιάζονται στην ενότητα 1.2.

#### 1.1.3 Απορρόφηση και φθορισμός σε συστήματα ZnO

Τα πειράματα που οδήγησαν στη σύνταξη της παρούσας εργασίας βασίζονται στη μέτρηση της ακτινοβολίας φθορισμού από νανοσύνθετα συστήματα οξειδίου του ψευδαργύρου. Επομένως κρίνεται σκόπιμη η παράθεση των βασικών διεργασιών κατά την εκπομπή φθορισμού και των βασικών παραμέτρων που τη χαρακτηρίζουν. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη φύση των δειγμάτων παρέχονται στο Κεφάλαιο 2.

Ακτινοβολία με ενέργεια φωτονίου ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος του ημιαγωγού δύναται να απορροφηθεί από τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους οπότε τα τελευταία μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, προφανώς σε κατάσταση που συνάδει με τη συχνότητα διέγερσης (αρχή διατήρησης της ενέργειας, ΔΕ = hv). Από την κατάσταση αυτή πραγματοποιείται μία ταχεία μη ακτινοβολική (non-radiative) αποδιέγερση μέσω αλληλεπιδράσεων με το κρυσταλλικό πλέγμα (παραγωγή φωνονίων, ταλαντώσεις πλέγματος) στην χαμηλότερη διαθέσιμη κατάσταση της ζώνης αγωγιμότητας από την οποία πραγματοποιείται αποδιέγερση προς την ζώνη σθένους μέσω της εκπομπής φωτός, η τελευταία διαδικασία ονομάζεται φθορισμός (fluorescence) ή φωτοφωταύγεια (photoluminescence). Ο τυπικός χρόνος ζωής φθορισμού του οξειδίου του ψευδαργύρου είναι περίπου 200 ps. Χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής φωταύγειας παρατίθεται στο σχήμα 1.4.



**Σχήμα 1.4** Χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής φθορισμού οξειδίου του ψευδαργύρου (Δείγμα νανοσωματιδίων διεσπαρμένων σε πολυμερική μήτρα) με μέγιστο εκπομπής στα 388 nm ή 3.2 eV. Η κορυφή στα 355 nm οφείλεται στη σκεδαζόμενη από το δείγμα διεγείρουσα ακτινοβολία laser.

Είναι εμφανές στο παραπάνω φάσμα ότι η ακτινοβολία φθορισμού χαρακτηρίζεται από αρκετά μεγάλο φασματικό εύρος, εκτεινόμενη από τα 370 nm ωςς τα 430 nm με FWHM≈20 nm. Αυτό προκύπτει λόγω της συνεισφοράς των διαφόρων διεργασιών που οδηγούν σε ακτινοβολική (radiative) αποδιέγερση και οι οποίες περιλαμβάνουν, εκτός από την επανασύνδεση (recombination) ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου και μιας οπής, τις εξιτονικές μεταπτώσεις και τις μεταβάσεις από προσμίξεις δότες ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους ή σε αποδέκτη (Σχ. 1.3).

### 1.2 Δράση random laser σε συστήματα ZnO

Στα συστήματα random laser που μελετώνται, η χαρακτηριστική ακτινοβολία εκπομπής του ZnO ενισχύεται μέσω πολλαπλών σκεδάσεων. Σημειώνεται ότι παρατηρείται χαρακτηριστική συμπεριφορά κατωφλίου, δηλαδή η δράση random laser εμφανίζεται όταν η πυκνότητα ενέργειας άντλησης (διέγερσης) υπερβαίνει μια χαρακτηριστική τιμή, που ονομάζεται τιμή κατωφλίου (threshold value). Έτσι παράγεται ακτινοβολία που διαθέτει χαρακτηριστικά ακτινοβολίας laser (σύμφωνη, μονοχρωματική κ.τ.λ) πλην της κατευθυντικότητας, εφόσον τα φαινόμενα σκέδασης είναι τυχαία. Ως αποτέλεσμα η διάδοση της ακτινοβολίας πραγματοποιείται προς όλες τις κατευθύνσεις<sup>6</sup>. Το φάσμα που προκύπτει στην περίπτωση που εκδηλώνεται το φαινόμενο random lasing παρουσιάζει σημαντική φασματική όξυνση, δηλαδή αύξηση της έντασης και ελάττωση του εύρους (FWHM), σε σχέση με το

σύνηθες φάσμα εκπομπής φθορισμού όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5. Παρά τη φαινομενική απλότητα του φαινομένου οι μηχανισμοί που οδηγούν στην εκδήλωση του είναι αρκετά περίπλοκοι και απαιτούν την εξασφάλιση συγκεκριμένων συνθηκών οι οποίες συζητώνται στις υποενότητες (1.2.1-1.2.3).



**Σχήμα 1.5** Σύγκριση φασματικών κορυφών εκπομπής από δείγματα ZnO, που οφείλονται σε δράση random laser (διακεκομμένη καμπύλη) και εκπομπή φθορισμού (συνεχής καμπύλη)

#### 1.2.1 Συγκέντρωση φορέων

Ένας από τους βασικούς παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν κατά τη μελέτη της δράσης random laser σε συστήματα ZnO είναι η συγκέντρωση των φορέων (διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών). Αυτό είναι προφανές δεδομένου ότι η προς ενίσχυση ακτινοβολία που προέρχεται από το φθορισμό του οξειδίου του ψευδαργύρου και η εξαναγκασμένη εκπομπή, που αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την εκδήλωση του φαινομένου, συνδέονται άρρηκτα με την πλήθυνση της ζώνης αγωγιμότητας. Στο απόλυτο μηδέν (T = 0 K) και εφόσον το σύστημα παραμένει αδιατάρακτο η συγκέντρωση των φορέων είναι μηδενική καθώς όλα τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στη ζώνη σθένους και δεν υπάρχει κάποια μορφή ενέργειας ικανή να τα διεγείρει στη ζώνη αγωγιμότητας. Η θερμοκρασία είναι συνυφασμένη με την ενέργεια που είναι διαθέσιμη στο κρυσταλλικό πλέγμα και άρα στα ηλεκτρόνια ώστε να μεταβούν, με μικρή πιθανότητα, στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε θερμοκρασία δωματίου η θερμική ενέργεια είναι αρκετή ώστε να υπάρχει κάποια μικρή πλήθυνση της ζώνης αγωγιμότητας η οποία δίδεται από τη σχέση:

$$N = N_0 e^{\frac{-E_g}{kT}}$$

η οποία είναι μια κατανομή τύπου Boltzmann η οποία προκύπτει ως το όριο της πραγματικής κατανομής για ενεργειακές στάθμες που απέχουν περισσότερο από μερικά kT από τη στάθμη Fermi (ανώτερη ενεργειακά κατειλημμένη στάθμη του συστήματος)<sup>7</sup>. Στην πραγματικότητα οι φορείς υπόκεινται στην απαγορευτική αρχή του Pauli και ως εκ τούτου ακολουθούν μια στατιστική κατανομή

Fermi-Dirac. Όμως, αφού και οι οπές που αφήνουν πίσω τους τα ηλεκτρόνια είναι φορείς, θα πρέπει ο αριθμός τους να συνυπολογιστεί για την εύρεση της συγκέντρωσης των φορέων η οποία δίδεται τελικά από τη σχέση:

$$N = N_0 e^{\frac{-E_a}{2kT}}$$

Παρ' όλα αυτά για την πλήθυνση που οδηγεί στα υπό μελέτη φαινόμενα δεν αρκεί η θερμική παραγωγή φορέων αλλά χρειάζεται μια εξωτερική πηγή διέγερσης, όπως ένα laser για οπτική άντληση, που θα διασφαλίσει την αναστροφή πληθυσμών. Είναι προφανές ότι αυξανομένης της ισχύος της διέγερσης θα αυξάνεται και ο πληθυσμός των φορέων, βάσει του οποίου μπορεί να προσδιοριστεί η κατάσταση του συστήματος ως μία από τις εξής περιπτώσεις: Αραιό εξιτονικό αέριο, Πυκνό εξιτονικό αέριο, και πλάσμα ηλεκτρονίων-οπών (electron-hole plasma/ EHP) (Σχ. 1.6)



**Σχήμα 1.6** Διαφορετικές καταστάσεις διέγερσης ημιαγωγού σε σχέση με τη συγκέντρωση φορέων<sup>8</sup>

Σε κάθε μία από τις προαναφερθείσες καταστάσεις η εκπομπή φωταύγειας τροποποιείται με βάση τις συγκεκριμένες διεργασίες επανασύνδεσης. Στην περίπτωση του αραιού εξιτονικού αερίου οι κύριες ακτινοβολικές διεργασίες σχετίζονται με την αυθόρμητη διάσπαση των εξιτονίων, ενώ αυξανομένης της συγκέντρωσης των φορέων κυρίαρχο ρόλο παίζουν οι ανελαστικές κρούσεις μεταξύ εξιτονίων και η διάσπαση διεξιτονίων (δέσμιες καταστάσεις δύο εξιτονίων). Τέλος όταν η συγκέντρωση των φορέων υπερβεί μια κρίσιμη τιμή (Mott density) τα εξιτόνια ιονίζονται εφόσον λόγω της υψηλής πυκνότητας τους υφίστανται ισχυρή προάσπιση Coulomb (Coulomb screening) και έτσι προκύπτει το πλάσμα ηλεκτρονίων οπών, το οποίο αποτελείται από ελεύθερους φορείς. Η κρίσιμη τιμή αυτή δίδεται από τη σχέση:

$$n_{M} = \frac{kT}{2a_{B}^{3}E_{ex}^{b}}$$
 (πυκνότητα Mott)

όπου  $\alpha_B$  η ακτίνα Bohr και  $E_{ex}^{\ B}$  η ενέργεια δέσμευσης των εξιτονίων. Σημειώνεται ότι αυξανομένης της

πυκνότητας των φορέων, η τιμή του ενεργειακού χάσματος ελαττώνεται λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών.

Έτσι ανάλογα με την κατάσταση στην οποία θα βρεθεί το σύστημα μετά από διέγερση, οι προαναφερθείσες διεργασίες επανασύνδεσης προκύπτουν με διαφορετική απόδοση (yield) επομένως η εκδήλωση της φωταύγειας θα οφείλεται κυρίως στις ακτινοβολικές διαδικασίες που συμβαίνουν με μεγαλύτερη πιθανότητα. Το γεγονός αυτό καθιστά τις πιθανότερες από αυτές ικανές να εμφανίσουν σημαντικά ποσοστά εξαναγκασμένης εκπομπής και άρα, εφόσον πληρούνται και οι υπόλοιπες προϋποθέσεις, δράση random laser. Με βάση τα παραπάνω δύναται να παρατηρηθεί ακτινοβολία laser προερχόμενη είτε από την επανασύνδεση λόγω ανελαστικής σκέδασης εξιτονίων είτε από την επανασύνδεση ελεύθερων φορέων στην κατάσταση ΕΗΡ, είτε και από τα δύο εάν η συνθήκες είναι τέτοιες που επιτρέπουν την συνύπαρξη των φαινομένων (Σχ.1.7)



**Σχήμα 1.7** Φάσματα φθορισμού ZnO για διαφορετικές τιμές ισχύος διέγερσης. Σε κάθε περίπτωση φαίνονται οι κορυφές που οφείλονται στην επανασύνδεση λόγω ανελαστικής σκέδασης εξιτονίων και στην αποδιέγερση από την κατάσταση EHP.<sup>9</sup>

#### 1.2.2 Πυκνότητα σκεδαστών

Ένας δεύτερος βασικός παράγοντας απαραίτητος για την εκδήλωση της δράσης random laser είναι η επαρκής πυκνότητα σκεδαστών στο υπό μελέτη δείγμα. Για την ενίσχυση της ακτινοβολίας απαιτούνται πολλαπλές σκεδάσεις (multiple scattering) οι οποίες οδηγούν σε εντοπισμό της ακτινοβολίας σε μικρό όγκο υλικού και κατά συνέπεια αποτελεσματική εξαναγκασμένη εκπομπή και ενίσχυση. Στην

πραγματικότητα εντός το αντλούμενου όγκου του υλικού δημιουργούνται τυχαίες διαδρομές τις οποίες ακολουθεί η σκεδαζόμενη ακτινοβολία εκπομπής και οι οποίες δύναται να θεωρηθεί ότι συνιστούν μια υπέρθεση μικροσκοπικών κοιλοτήτων laser. Σχηματικά αυτό αναπαρίσταται ως εξής:



**Σχήμα 1.8** Τυχαίες διαδρομές του φωτός λόγω πολλαπλών σκεδάσεων<sup>6</sup>

Ειδικότερα στα δείγματα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία το ρόλο των σκεδαστών διαδραματίζουν τα ίδια τα νανοσωματίδια ZnO που παράγουν την ακτινοβολία εκπομπής. Παρά ταύτα σε περιπτώσεις ισχυρού εντοπισμού (υψηλής πυκνότητας σκεδαστών) έχει παρατηρηθεί εκπομπή η οποία πέραν της φασματικής όξυνσης (Σχ 1.5) παρουσιάζει χαρακτηριστικές πολύ στενές γραμμές που αποδίδονται σε διακριτούς τρόπους εκπομπής (lasing modes) και σχετίχεται με συγκεκριμένες διαδρομές εντός του υλικού, οι οποίες παρέχουν σύμφωνη ανάδραση (coherent feedback)<sup>10-14</sup>. Είναι λοιπόν σαφές ότι εάν η πυκνότητα των σκεδαστών είναι χαμηλή ο σχηματισμός τέτοιων διαδρομών είναι αμελητέος, επομένως η εκδήλωση του φαινομένου random lasing είναι ασθενής ή ανύπαρκτη. Αύξηση της πυκνότητας των σκεδαστών οδηγεί στην παρατήρηση δράσης random laser με μηχανισμούς ασύμφωνης (incoherent) ή σύμφωνης ανάδρασης.

Σημειώνεται επίσης ότι η ακτινοβολία αντί για πολλαπλές σκεδάσεις δύναται να υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις στις έδρες του κρυστάλλου (Fabry-Perot resonators) και με τον τρόπο αυτό να προκύπτει η απαραίτητη ενίσχυση. Όμως, τέτοιου είδους συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε νανοδομές τύπου nanowires, nanotubes κτλ και όχι σε μη δομημένες (random) διατάξεις σωματιδίων όπως αυτά που μελετώνται. Ένα πρόσθετο επιχείρημα που συνηγορεί στον πρώτο τύπο μηχανισμού ανάδρασης είναι το γεγονός ότι το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας φθορισμού και επομένως θα υφίσταται σκεδάσεις με μεγαλύτερη πιθανότητα σε σχέση με τις ανακλάσεις στο εσωτερικό των σωματιδίων.

#### <u>1.2.3 Θερμοκρασία</u>

Βασικός στόχος της εργασίας αυτής είναι η συσχέτιση της θερμοκρασίας με τη δράση random laser σε νανοσύνθετα υλικά οξειδίου του ψευδαργύρου. Όπως αναλύεται περαιτέρω (Κεφάλαιο 3) ο φθορισμός που προκύπτει από τα συστήματα αυτά, παρουσιάζει θερμοκρασιακή εξάρτηση η οποία αναμένεται να έχει επιπτώσεις στα φαινόμενα random lasing. Προηγούμενες μελέτες σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν καταλήξει σε σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά στο χρόνο ζωής του φαινομένου αλλά και στην ένταση του<sup>11</sup>. Πιο συγκεκριμένα έχει δειχθεί ότι η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του χρόνου ζωής του φθορισμού και σε υψηλότερη οπτική απολαβή. Επίσης έχουν διενεργηθεί μελέτες σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά με συνθήκες που δεν επιτρέπουν την εκδήλωση δρασης random laser, από τις οποίες προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος συνάδει με την ελάττωση της έντασης εκπομπής φθορισμού, την αύξηση του φασματικού εύρους (FWHM) και τη μετατόπιση του μεγίστου εκπομπής φθορισμού σε μεγαλύτερα μήκη κύματος<sup>15</sup>. Βάσει αυτών, αναμένεται να παρατηρηθούν παρόμοιες τάσεις και στην παρούσα μελέτη.

#### <u>1.2.4 Συνθήκες άντλησης</u>

Μια πρώτη παρατήρηση αφορά στο χρονικό εύρος του παλμού διέγερσης, το οποίο οφείλει να είναι μικρότερο από το χρόνο ζωής του φθορισμού του ZnO. Επομένως είναι επιτακτική η χρήση πηγής ακτινοβολίας laser με χρονοδιάρκεια παλμού της τάξης των μερικών ps ή μικρότερη, εφόσον το φαινόμενο του φθορισμού χαρακτηρίζεται από χρόνο ζωής της τάξης των μερικών εκατοντάδων ps. Σημειώνεται ότι διέγερση με λέιζερ μεγάλου εύρους παλμού (π.χ ns) έχει παρατηρηθεί ότι οδηγεί σε αναποτελεσματική άντληση του δείγματος η οποία οδηγεί σε ασταθή δράση random laser (Σχ. 1.9)



**Σχήμα 1.9** (a) Διέγερση δείγματος με παλμό εύρους 5 ps (b) Διέγερση δείγματος με παλμό εύρους 8 ns<sup>10,11,14</sup>

Επίσης, ένα ίσως από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της δράσης random laser, σε σχέση με τις συνθήκες άντλησης, αποτελεί η εμφάνιση συμπεριφοράς κατωφλίου της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ως προς την πυκνότητα ενέργειας διέγερσης. Σύμφωνα με την τελευταία, διέγερση των δειγμάτων με ακτινοβολία που χαρακτηρίζεται από μικρότερη πυκνότητα ενέργειας σε σχέση με την τιμή κατωφλίου δε δύναται να παρουσιάσει random laser. Αντίθετα εαν η τιμή υπερβαίνει το κατώφλίου προκύπτει πειραματικά, με την εύρεση της καμπύλης κατωφλίου η οποία έχει την εξής μορφή:



**Σχήμα 1.10** Καμπύλες κατωφλίου προερχόμενες από δείγμα νανοσωματιδίων ZnO σε πολυμερική μήτρα (PDMS) περιεκτικότητας 60%. Διέγερση δείγματος με παλμό laser χρονικού εύρους 0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.

Σημειώνεται ότι η προσαρμογή των δύο πρώτων σημείων του διαγράμματος I=I(T) σε ευθεία γραμμή πραγματοποιείται προκείμενου να καταστεί εμφανής η συμπεριφορά κατωφλίου, εφόσον τα υπόλοιπα σημεία βρίσκονται πάνω από την ευθεία.

## Κεφάλαιο 2

## Υλικά και πειραματική διάταξη

### 2.1 Νανοϋβρίδια οξειδίου του ψευδαργύρου

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα αποτελούνται από νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO, 99.9%, Aldrich 20,553-2) διαμέτρου 125 ± 25 nm διεσπαρμένα σε μια οργανική (PDMS, πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο) ή ανόργανη (silica) πολυμερική μήτρα. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν δύο κατηγορίες δειγμάτων, ZnO-PDMS και ZnO-silica με εύρος περιεκτικοτήτων περιεκτικοτήτων ZnO 40%-70% w/w 60%-80% w/w.

To PDMS (πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο) είναι ένα οργανικό πολυμερές το οποίο προκύπτει από την επανάληψη του εξής μονομερούς:



**Σχήμα 2.1** Δομική μονάδα PDMS

Αντίστοιχα η silica (SiO<sub>2</sub>) είναι ένα ανόργανο πολυμερές στο οποίο το πυρίτιο υιοθετεί τετραεδρική διαμόρφωση και επομένως το πολυμερικό πλέγμα παρουσιάζει την εξής δομή:



**Σχήμα 2.2** Γεωμετρική διαμόρφωση των ατόμων στο πλέγμα SiO<sub>2</sub>

Σε κάθε περίπτωση θεωρείται ότι η μήτρα είναι οπτικά αδρανής και επομένως δε συμμετέχει με άμεσο τρόπο στα παρατηρούμενα φαινόμενα. Ειδικότερα, το πολυμερές δεν παρουσιάζει απορρόφηση στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης ή στο μήκος κύματος του φθορισμού, ενώ επίσης δεν εμφανίζει φαινόμενα σκέδασης.

Η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων περιγράφεται με λεπτομέρεια στη βιβλιογραφία $^{10,11}$ 

## 2.2 Φασματόμετρο εκπομπής με διέγερση από παλμικό laser

Στο πλαίσιο των πειραμάτων που διενεργήθηκαν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εκπομπής φθορισμού από διάφορα δείγματα ZnO με σκοπό τη μελέτη των φασματικών χαρακτηριστικών της εκπομπής ως συνάρτηση της θερμοκρασία του δείγματος. Για την υλοποίηση των μετρήσεεων είναι απαραίτητα τρία επί μέρους στοιχεία: μία πηγή διέγερσης των υλικών, ένα σύστημα συλλογής και καταγραφής της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού και μια μέθοδος ρύθμισης και μέτρησης της θερμοκρασίας του δείγματος. Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται διαγραμματικά η πειραματική διάταξη.



Σχήμα 2.3 Πειραματική διάταξη μέτρησης φθορισμού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος

#### <u>2.2.1 Σύστημα laser</u>

Ως πηγή διέγερσης των δειγμάτων χρησιμοποιείται ένα παλμικό laser διεγερμένων διμερών, KrF, με μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda$  = 248 nm και χρονοδιάρκεια παλμών τ = 500 fs. Η ενέργεια εξόδου του laser είναι E<sub>L</sub> = 10 mJ και ο ρυθμός επανάληψης κυμαίνεται μεταξύ 1 και 10 Hz. Τα φωτόνια της δέσμης laser έχουν ενέργεια περίπου 5 eV η οποία επομένως επαρκεί για την πραγματοποίηση μονοφωτονικής διέγερσης, εφόσον η τιμή του ενεργειακού χάσματος του ZnO είναι Eg = 3.3 eV. Το στενό χρονικό εύρους του παλμού (500 fs) είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την εκδήλωση του φαινομένου random lasing, για τους λόγους που αναλύθηκαν στην ενότητα 1.2.

Οι παλμοί στο σύστημα laser δημιουργούνται σε μια ειδική διάταξη που βασίζεται στη χρήση ενός παλμικού laser διεγερμένων διμερών, XeCl (λ = 308 nm, τ = 10 ns) που αντλεί ένα σύστημα laser οργανικών χρωστικών (DFDL: Distributed Feedback Dye Laser) δημιουργώντας παλμούς χρονοδιάρκειας 500 fs στα 496 nm. Η ακτιβολία αυτή υφίσταται διπλασιασμό της συχνότητας της οπότε το παραγόμενο μήκος κύματος είναι λ=248 nm. Η ακτινοβολία δεύτερης αρμονικής ενισχύεται σε δεύτερη κοιλότητα laser διεγερμένων διμερών KrF, η οποία παράγει τους παλμούς που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

Για την κατεύθυνση της δέσμης χρησιμοποιείται ένα σύνολο κατόπτρων υψηλής ανακλαστικότητας στα 248 nm. Ακόμη χρησιμοποιείται ίριδα για την επιλογή κυκλικού τμήματος, διαμέτρου περίπου 1cm στο κέντρο της δέσμης, συμβάλλοντας στην ομοιογένεια της ακτινοβολίας που διεγείρει το δείγμα. Τέλος χρησιμοποιείται συγκλίνων φακός (εστιακή απόσταση F= +20 cm) για τη συγκέντρωση της δέσμης στην

επιφάνεια του δείγματος, σε περιοχή ακτίνας ≈0.5 mm. Η ρύθμιση της ενέργειας της δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος πραγματοποιείται μέσω κατόπτρου μεταβλητής κατά γωνία ανάκλασης (μειωτήρας, attenuator). Το πηλίκο της ενέργειας του παλμού laser ως προς το εμβαδό της ακτινβολούμενης επιφάνειας ορίζεται ως η πυκνότητα ενέργειας:

$$F = \frac{E}{S}$$

#### 2.2.2 Φασματογράφος-Ανιχνευτής

Για τη φασματική ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού και την καταγραφή αυτής χρησιμοποιείται φασματογράφος φράγματος περίθλασης (Czerny-Turner) και ανιχνεύτης τύπου ICCD.

Πιο συγκεκριμένα η συλλογή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πραγματοποιείται με τη βοήθεια οπτικής ίνας (διαμέτρου 500 μm) τοποθετημένη σε απόσταση περίπου 0.5 cm από την επιφάνεια του δείγματος και υπό γωνία περίπου 45 μοίρες ως προς την κάθετο. Εξερχόμενη από την ίνα η ακτινοβολία εκπομπής εισάγεται σε φασματογράφο φράγματος περίθλασης (PTI).Το εσωτερικό του φασματογράφου και τα οπτικά στοιχεία αεπικονίζονται στο σχήμα 2.4. Ο φασματογράφος φέρει σχισμή εισόδου ρυθμιζόμενου εύρους. Εντός του φασματογράφου η ακτινοβολία εκπομπής προσπίπτει σε ένα κοίλο κάτοπτρο και παραλληλίζεται οδηγούμενη στο φράγμα περίθλασης όπου και κατόπιν ανάκλασης σε δεύτερο κοίλο κάτοπτρο και παραλληλίζεται οδηγούμενη στο φράγμα περίθλασης όπου και κατόπιν ανάκλασης σε δεύτερο κοίλο κάτοπτρο προβάλλεται στο εστιακό επίπεδο του φασματογράφου, όπου και τοποθετείται η φωτοευαίσθητη επιφάνεια του ανιχνευτή. Κατά αυτόν τον τρόπο τα διάφορα μήκη κύματος της ακτινοβολίας εκπομπής διασπείρονται κατά μήκος του οριζοντίου άξονα του επίπέδου εστίασης. Στα πειράματα που παρουσιάζονται χρησιμοποιήθηκε περιθλαστικό φράγμα με 300 χαραγές ανα χιλιοστό (grooves/mm), το οποίο καθορίζει και την ανάλυση των φασμάτων που καταγράφηκαν. Με τα συγκεκριμένα χαρκατηριστικά ο συντελεστής γραμμικής διασποράς είναι D = 15 nm/mm. Σημειώνεται ότι το φράγμα περίθλασης έτσι ώστε στον ανιχνευτή να απεικονίζεται το επιθυμητό τμήμα του φάσματος.



**Σχήμα 2.4** Απεικόνιση του εσωτερικού του φασματογράφου και των οπτικών στοιχείων (κάτοπτρα, φράγμα περίθλασης)

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται είναι τύπου ICCD (Intensified Charge-Coupled Device), Andor

technology DH520-18F. Η λειτουργία του βασίζεται σε δύο επί μέρους τμήματα, τον ενισχυτή εικόνας (Image Intensifier) και το πλακίδιο CCD.<sup>16</sup> Το τελευταίο είναι ουσιαστικά μια φωτοευαίσθητη επιφάνεια πυριτίου (ημιαγωγός τύπου p), χωρισμένη σε εικονοστοιχεία, 2048 (οριζόντιος άξονας) x 512 (κατακόρυφος άξονας). Η φωτοευαίσθητη αυτή περιοχή ευρίσκεται σε επαφή με μια δεύτερη επιφάνεια πυριτίου, ημιαγωγό τύπου n. Έτσι όταν προσπίπτει φως στο πλακίδιο CCD παράγονται ηλεκτρόνια τα οποία συλλαμβάνονται από ένα θετικό δυναμικό, ενώ οι αντίστοιχες οπές μεταναστεύουν στην επιφάνεια τύπου n. Ο διαχωρισμός αυτός των φορτίων, που προκύπτει σε κάθε εικονοστοιχείο, είναι ανάλογος του αριθμού των φωτονίων που προσπίπτουν σε αυτό. Το συνολικό φορτίο κάθε στήλης εικονοστοιχείων (512 pixel) μεταφέρεται σε έναν καταχωρητή και μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα το οποίο εν τέλει αντιστοιχίζεται στην ένταση των διαφόρων κορυφών στο φάσμα (Σχ 2.5).

Το τμήμα του CCD όμως δεν επαρκεί για την πραγματοποίηση πειραμάτων με υψηλή χρονική διακριτική ικανότητα (της τάξης των ns). Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η χρήση του ενισχυτή εικόνας ο οποίος αποτελείται από μια φωτοκάθοδο η οποία όταν δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ένα εύρος συχνοτήτων παράγει φωτοηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά εισέρχονται σε έναν ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (πολυκαναλικό πλακίδιο, multi-channel plate) οπότε ο αριθμός τους αυξάνεται (διαδικασία ενίσχυσης) και τέλος προσπίπτουν σε μια οθόνη φωσφόρου παράγοντας φωτόνια τα οποία οδηγούνται στο πλακίδιο του CCD. Η χωρική κατανομή των φωτονίων παραμένει αναλλοίωτη από τη διαδικασία αυτή και συνεπώς το ίδιο και η φασματική κατανομή της εκπομπής όπως απεικονίζεται στο επίπεδο εστίασης του φασματογράφου. Η ενεργοποίηση του ενισχυτή πραγματοποιείται με πόλωση της καθόδου μέσω της εφαρμογής ενός παλμού τάσης (gate pulse). Η διαδικασία αυτή είναι ταχύτατα αναστρέψιμη με αντίστροφή της πόλωσης στη φωτοκάθοδο, οπότε τα προσπίπτοντα σε αυτήν φωτόνια δεν οδηγούν σε παραγωγή φωτοηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό δίδεται η δυνατότητα χρονισμού (gating) του ανιχνευτή για την παρακολούθηση διεργασιών οι οποίες είναι ταχείες.



**Σχήμα 2.5** Σχεδιαγραμματική απεικόνιση των επί μέρους τμημάτων του ανιχνευτή <sup>17</sup>

### 2.2.3 Θέρμανση δείγματος – Μέτρηση της θερμοκρασίας

Το δείγμα τοποθετείται σε βάση μέσω της οποίας πραγματοποιείται η θέρμανση του. Η βάση φέρει αντίσταση η οποία συνδέεται με τροφοδοτικό συνεχούς τάσης και έτσι ρυθμίζοντας την τάση μεταβάλλεται η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την αντίσταση με αποτέλεσμα τη θέρμανση της βάσης και στη συνέχεια του δείγματος. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται ηλεκτρονικό θερμόμετρο διακριτικής ικανότητας 1 °C, του οποίου το θερμοανιχνευτικό εξάρτημα τοποθετείται στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια του δείγματος. Αυτό εξασφαλίζει ότι η μετρούμενη θερμοκρασία είναι αυτή η οποία αντιστοιχεί στην υπό μελέτη περιοχή του δείγματος.

Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη διάταξη παρέχει μόνο δυνατότητα θέρμανσης και συνεπώς όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία ίση ή υψηλότερη από αυτήν του περιβάλλοντος.

### 2.3 Πειραματική διαδικασία

Στο πλαίσιο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις που αφορούν στη διερεύνηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του φθορισμού σε διαφορετικές συνθήκες οπτικής άντλησης. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην πλειονότητα των περιπτώσεων είναι η εξής:

Αρχικά, τοποθετείται το υπό μελέτη δείγμα στη θερμαινόμενη βάση και μετράται η θερμοκρασία του, η οποία ταυτίζεται με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Στη συνέχεια εκκινείται η ακτινοβόληση και με γνώμωνα τα φάσματα εκπομπής που προκύπτουν μεταβάλλεται η ενεργειακή ροή της διεγείρουσας ακτινοβολίας αλλάζοντας γωνία στον μειωτήρα, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές συνθήκες άντλησης (π.χ σε σχέση με το κατώφλι lasing). Κατόπιν, το δείγμα θερμαίνεται εώς ότου η ένδειξη του θερμομέτρου σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή και παρέλθει ικανό χρονικό διάστημα ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει επέλθει θερμική ισορροπία σε ολόκληρο τον όγκο του, οπότε αρχίζει η ακτινοβόληση με μια σειρά παλμών για τη λήψη φάσματος. Τα διάφορα χαρακτηριστικά του τελευταίου καταγράφονται και η διαδικασία επαναλάμβανεται για τις διάφορες θερμοκρασίες. Όταν το δείγμα φτάσει στην ανώτατη θερμοκρασία, η θέρμανση διακόπτεται και λαμβάνονται μετρήσεις κατά την ψύξη του υλικού, η οποία μπορεί να θεωρηθεί αδιαβατική διαδικασία λόγω της μικρής θερμικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν τα δείγματα.

## Κεφάλαιο 3

## Επίδραση της θερμοκρασίας στη δράση Random Laser

### 3.1 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της φωταύγειας σε νανοϋβρίδια ΖηΟ

Σε προηγούμενες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η ακτινοβολία εκπομπής φθορισμού προερχόμενη από νανοϋβριδικά υλικά που περιέχουν ZnO παρουσιάζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία<sup>15</sup>. Ειδικότερα, έχουν μελετηθεί δείγματα ZnO-PDMS περιεκτικότητας 10%, 40% και 70% w/w, καθώς και ανόργανες νανοδομές που περιλαμβάνουν κεραμικά υμένια ZnO με ή χωρίς επικάλυψη με λεσπτό στρώμα πολυμερούς PMMA (Poly-methyl methacrylate) στην επιφάνεια τους, στο εύρος τιμών θερμοκρασίας 20-90°C. Στο σύνολο των δειγμάτων αυτών για μεταβολή της θερμοκρασίας από 20°C σε 70°C παρατηρείται μείωση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά ένα παράγοντα του 2 ή 3, το φασματικό εύρος αυξάνεται ελαφρά από 18 nm σε 20 nm, ενώ το μέγιστο του φάσματος εκπομπής μετατοπίζεται από 383 nm σε 393 nm. Ως πηγή διέγερσης των υπό μελέτη δειγμάτων χρησιμοποίηθηκε η τρίτη αρμονική παλμικού λέιζερ Nd:YAG (τ = 10 ns) σε μήκος κύματος λ=355 nm και τιμές ροής ενέργειας της τάξης των λίγων δεκάδων μJ/cm<sup>2</sup>. Σηεμιώνεται ότι υπό αυτές τις συνθήκες ήπιας άντλησης τα νανοϋβριδικά υλικά δεν παρουσίασαν δράση random laser για τους λόγους που εξηγήθηκαν στην παράγραφο 1.2 (Κεφάλαιο 1).

Ακόμη, έχει μελετηθεί εκτενώς η δράση random laser των δειγμάτων αυτών (ZnO-PDMS) σε χαμηλές θερμοκρασίες<sup>11</sup>. Πιο συγκεκριμένα έχουν διενεργηθεί μετρήσεις σε ένα εύρος τιμών θερμοκρασίας από 110-300 K σύμφωνα με τις οποίες τα φαινόμενα ενίσχυσης της ακτινοβολίας και άρα η δράση random laser εντείνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (T=111 K), ενώ παράλληλα παρατηρείται σημαντική φασματική όξυνση (μείωση του φασματικού εύρους από 16 nm σε 8 nm) και μετατόπιση του μεγίστου του φάσματος σε μικρότερα μήκη κύματος (μείωση από λ=385.1 nm σε λ'=373.5 nm). Ακόμη έχει παρατηρηθεί η μείωση του χρόνου ζωής του φθορισμού των δειγμάτων αυξανομένης της τιμής της θερμοκρασίας. Ειδικότερα τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στη χρονική μεταβολή της έντασης της εκπομπής φθορισμού προσαρμόστηκαν σε μια συναρτηση διπλής εκθετικής μείωσης με μία ταχεία και μία βραδεία συνιστώσα της μορφής:

$$I(t) = I_F e^{-(\frac{t-\tau_0}{\tau_F})} + I_S e^{-(\frac{t-\tau_0}{\tau_S})} + I_0$$

όπου τ<sub>F</sub> η ταχεία συνιστώσα και τ<sub>S</sub> η βραδεία συνιστώσα. Η μείωση της θερμοκρασίας από 298 K σε 111 K οδήγησε στη μείωση της ταχείας συνιστώσας από τ<sub>F</sub> = 253±6 ps σε τ<sub>F</sub> = 102±2 ps και της βραδείας συνιστώσας από τ<sub>S</sub> = 1172±39 ps σε τ<sub>S</sub> = 432±8 ps.

Σε επέκταση των παραπάνω εργασιών πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς της δράσης random laser σε υψηλές τιμές της θερμοκρασίας (18°C-60°C), με κίνητρο αφ' ενός τη διερεύνηση του μηχανιστικού υποβάθρου του φαινομένου και αφ' ετέρου την πιθανή χρήση των αποτελεσμάτων στην ανάπτυξη εφαρμογών οπτικής θερμομετρίας.

#### 3.1.1 Μελέτη δειγμάτων ZnO - PDMS

Τα δείγματα αυτά είναι τα εκτενέστερα μελετημένα, καθώς η υψηλή μηχανική και θερμική τους αντοχή τα καθιστά ιδανικά για την πραγματοποίηση πειραμάτων σε μεγάλο εύρος τιμών θερμοκρασίας. Κατά συνέπεια υπάρχουν δεδομένα για ένα εύρος αναλογιών νανοσωματιδίων-πολυμερούς από 40% εώς 70% και για θερμοκρασίες από 18°C εως 60°C.

Ένα προκαταρκτικό πείραμα στο οποίο αναδεικνύεται η ευαισθησία της δράσης random laser ως προς τη θερμοκρασία έγκειται στη χρονική παρακολούθηση της μεταβολής των χαρακτηριστικών της εκπομπής random laser κατά τη θέρμανση του δείγματος. Πιο αναλυτικά, μετρήθηκε η εκπομπή ακτινοβολίας random laser σε δείγμα ZnO-PDMS 40% με συνεχή καταγραφή φασμάτων εκπομπής (1 φάσμα, μέσος όρος 10 παλμών, ανά 20 s) κατά τη διαδικασία θέρμανσης του δείγματος στην περιοχή 19-48 °C και κατά την ακόλουθη αυθόρμητη ψύξη. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται ως η χρονική εξέλιξη της έντασης εκπομπής καθώς και του φασματικού εύρους αυτής (Σχ 3.1, 3.2).Πριν την έναρξη της θέρμανσης του δείγματος τόσο η ένταση της εκπομπής όσο και το φασματικό εύρος είναι σταθερά στη θερμοκρασία 19 °C. Από τα δεδομένα είναι εμφανής δραστική μείωση στην ένταση της εκπομπής και αντίστοιχα αύξηση του εύρους του φάσματος με αύξηση της θερμοκρασίας κατά ένα ή δύο βαθμούς παρουσιάζει μετρήσιμο αποτέλεσμα.



**Σχήμα 3.1** Χρονική εξέλιξη του φασματικού εύρους κατά την μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος. Δείγμα ZnO-PDMS 40%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.2** Χρονική εξέλιξη της ολικής έντασης εκπομπής της ακτινοβολίας random laser κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 40%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.

Σε θερμοκρασία 25°C η ένταση έχει μειωθεί στο 20% της αρχικής, ενώ το φασματικό εύρος είναι περίπου 17-19 nm. Η συμπεριφορά αυτή διατηρείται μέχρι και τη μέγιστη τιμή θερμοκρασίας (T = 48°C) στην οποία θερμάνθηκε το δείγμα κατά την παρούσα πειραματική μελέτη. Κατά την αυθόρμητη διαδικασία ψύξης του δείγματος παρατηρείται μια τάση αντιστροφής του φαινομένου κατά την οποία η ένταση της εκπομπής αυξάνει ενώ το φασματικό εύρος μειώνεται. Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι όμως εμφανές ότι η δράση random laser δεν αποκαθίσταται στα αρχικά επίπεδα έντασης μετά το πέρας του θερμοκρασιακού κύκλου, ενώ το φασματικό εύρος προσεγγίζει την αρχική τιμή όταν το δείγμα έχει επανέλθει στην αρχική του θερμοκρασία.

Μια πιθανή εξήγηση της απουσίας αντιστρεπτότητας ενδεχόμενα συνδέεται με το γεγονός ότι η διεγείρουσα ακτινοβολία ευρίσκεται σε υψηλά επίπεδα πυκνότητας ενέργειας απαραίτητης για την αποτελεσματική οπτική άντληση του υλικού, αλλά και ικανής να επαγάγει φωτοχημικές διεργασίες οι οποίες αλλοιώνουν την οπτική δραστικότητα του ημιαγωγού και το αποτέλεσμα αυτών καθίσταται μετρήσιμο όταν το δείγμα υπόκειται σε παρατεταμένη ακτινοβόληση.

Για τη διεξακρίβωση του ρόλου της συνεχούς ακτινοβόλησης στις ιδιότητες του δείγματος πραγματοποιήθηκε εναλλακτικό πείραμα κατά το οποίο καταγράφηκε περιορισμένος αριθμός φασμάτων (το κάθε ένα ως μέσος όρος 5 παλμών) αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου (18°C), στη συνέχεια σε θερμοκρασία 32 βαθμών και εκ νέου σε θερμοκρασία δωματίου (μετά την ψύξη). Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίστηκε η ελάχιστη ακτινοβόληση του δείγματος και επομένως ο περιορισμός της επίδρασης των φωτοχημικών διεργασιών.

Πίνακας 3.1 Φασματικά χαρακτηριστικά δείγματος ZnO-PDMS 40% κατά την πραγματοποίηση ενός θερμοκρασιακού κύκλου

T (°C)	FWHM (nm)	I (counts*10⁵)
18	5.3 ± 0.3	3.2
32	19.8 ± 0.3	1.3
18	5.7 ± 0.3	2.5

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1 το φασματικό εύρος παρουσιάζει αμελητέα μεταβολή, ενώ η ένταση της εκπομπής εμφανίζεται μειωμένη κατά περίπου 20% μετά την ολοκλήρωση του κύκλου. Κατά συνέπεια η ένταση της εκπομπής αποτελεί ένα ενδεικτικό μέτρο της φωτοχημικής μεταβολής του υλικού ενώ το φασματικό εύρος εξακολουθεί να συνδέεται αξιόπιστα με τη θερμοκρασία.

Περαιτέρω μελέτη σε σχέση με το φαινόμενο πραγματοποιήθηκε με τη διεξαγωγή πειράματος παρατεταμένης και συνεχούς (10 παλμοί διέγερσης ανα δευτερόλεπτο) ακτινοβόλησης του δείγματος υπό σταθερή θερμοκρασία. Ειδικότερα καταγράφηκε σειρά μερικών χιλιάδων φασμάτων (κάθε φάσμα ως μέσος όρος 3 παλμών) σε δείγμα το οποίο παρουσιάζει δράση random laser (Σχ. 3.3). Η δράση random laser παύει να υφίσταται μετά από την ακτινοβόληση του δείγματος με περίπου ένα σύνολο 300 παλμών όπως καταδεικνύεται από τη μείωση της έντασης και την αύξηση του φασματικό εύρος.

Η επίδραση λοιπόν της παρατεταμένης, συνεχούς ακτινοβόλησης στη δράση random laser επιβεβαιώνεται, αλλά και σε αυτήν την περίπτωση δεν μπορεί να αποκλειστεί αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος ως αποτέλεσμα της μακράς ακτινοβόλησης.



**Σχήμα 3.3** Μεταβολή της έντασης φθορισμού κατά την παρατεταμένη ακτινοβόληση του δείγματος. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.

Στη συνέχεια συστηματικά πειράματα διενεργήθηκαν για τη λεπτομερή αποτύπωση της θερμοκρασιακής εξάρτησης που εμφανίζει η δράσς random laser σε δείγματα ZnO-PDMS (περιεκτικότητας σε ZnO 60% w/w και 70% w/w) ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2 ( παράγραφος 2.3).

Ειδικότερα από τη μελέτη των δειγμάτων ZnO-PDMS 60% προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα κατά τη διαδικασία θέρμανσης στην περιοχή 18-34°C:



**Σχήμα 3.4** Ένταση εκπεμπόμπενης ακτινοβολίας στο μέγιστο (λ<sub>max</sub>) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.5** Φασματικό εύρος (FWHM) της κορυφής που οφείλεται στη δράση random laser ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.6** Ολική ένταση εκπομπής φθορισμού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.7** Μήκος κύματος του μεγίστου της έντασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.

Είναι εμφανές από τα σχήματα 3.4, 3.5 και 3.6 ότι η δράση random laser μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, εφόσον παύει να υφίσταται το κύριο χαρακτηριστικό της, δηλαδή η φασματική όξυνση. Ειδικότερα στο διάγραμμα I=I(T) (Σχ. 3.4) η ένταση της εκπομπής παρουσιάζει δραστική μείωση στην περιοχή 18-24°C ενώ στη συνέχεια, στην περιοχή 24-34°C εξακολουθεί να παρατηρείται πτωτική τάση της έντασης αλλά με μικρότερο ρυθμό. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζεται και στο διάγραμμα FWHM(T) (Σχ 3.5) το οποίο εμφανίζει σιγμοειδή μορφή. Το φασματικό εύρος παρουσιάζει αρχικά ήπια αύξηση στην περιοχή 18-21°C στη συνέχεια μια δραματική μετάβαση από 7 σε 15 nm στην περιοχή 21-26°C. Σε θερμοκρασίες άνω των 26°C δεν παρατηρείται δράση laser και το φάσμα διευρύνεται ελαφρώς προσεγγίζοντας το εύρος του τυπικού φάσματος φωταύγειας σε θερμοκρασία δωματίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι προσεγγιστικά το σημείο καμπής της σιγμοειδούς καμπύλης που περιγράφει το διάγραμμα FWHM(T) αντιστοιχεί σε θερμοκρασία περίπου 24°C η οποία συμπίπτει με τη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η μεταβολή της κλίσης στο διάγραμμα ΓΟ οποίο αποτυπώνει το σύνολο της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (ως εμβαδό της φασματικής καμπύλης, *αrea*  $\int I_{\lambda} d\lambda$ ) ως συνάτηση της θερμοκρασίας. Είναι σαφές ότι με αύξηση της θερμοκρασίας από

18°C στους 34°C το υλικό εμφανίζει συνολική εκπομπή μειωμένη κατά 50%. Αυτό υποδηλώνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενεργοποιεί μη ακτινοβολικές διεργασίες. Παράλληλα από το διάγραμμα I=I(T) (Σχ. 3.4) συνάγεται ότι η ένταση στο μέγιστο της εκπομπής μειώνεται κατά ένα παράγοντα του 6 σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της στους 18°C, γεγονός που αντανακλά την απώλεια της ενίσχυσης (random lasing). Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα I<sub>max</sub>(T) το μήκος κύματος στο οποίο η εκπομπή φωταύγειας εμφανίζει μέγιστο αυξάνει με τη θερμοκρασία.

Η τάση των παραμέτρων που μελετήθηκαν ήταν σε κάθε περίπτωση η αναμενόμενη. Σημαντική

παρατήρηση όμως σχετίζεται με την εμφάνιση μη πλήρους αντιστρεψιμότητας των μελετώμενων φασματικών παραμέτρων μετά την ολοκλήρωση ενός φασματικού κύκλου σε συμφωνία με τα ευρήματα των προκαταρκτικών μετρήσεων (Σχ 3.1-3.3).

Οι μετρήσεις που λαμβάνονται κατά τη διαδικασία ψύξης παρατίθενται στα ακόλουθα διαγράμματα:



**Σχήμα 3.8** Ένταση εκπεμπόμπενης ακτινοβολίας στο μέγιστο (λ<sub>max</sub>) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.9** Φασματικό εύρος (FWHM) της κορυφής που οφείλεται στη δράση random laser ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.10** Μήκος κύματος του μεγίστου της έντασης εκπομπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.11** Ολική ένταση εκπομπής φθορισμού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.

Τα διαγράμματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις που καταγράφηκαν κατά τη διαδικασία ψύξης, παρουσιάζουν γενικά την αναμενόμενη αντιστροφή σε σχέση με τα δεδομένα θέρμανσης, παρά ταύτα δεν είναι διακριτές σαφείς περιοχές μετάβασης της συμπεριφοράς του συστήματος. Όσον αφορά στην αντιστρεπτότητα το φασματικό εύρος μετά την ολοκήρωση της ψύξης τείνει να λάβει την αρχική τιμή, ενώ η ένταση της εκπομπής αποκαθίσταται κατά ποσοστό περίπου 65%.

Όμοια συμπεριφορά αποτυπώθηκε και σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα ZnO-PDMS 70% στην περιοχή θερμοκρασιών 15-40°C.

Ειδικότερα, όσον αφορά στις υψηλότερες θερμοκρασίες, τα δεδομένα φαίνεται να εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, η οποία όμως είναι ομαλότερη και σε πολλές περιπτώσεις τα σημεία μπορούν να προσαρμοστούν σε μια ευθεία γραμμή σε αντίθεση με τα προηγούμενα διαγράμματα των οποίων τα σημεία εμφανώς αποκλίνουν από τη γραμμική συμπεριφορά. Στην περίπτωση που η ενεργειακή ροή υπερβαίνει την τιμή κατωφλίου το διάγραμμα που προκύπτει είναι το σχήμα 3.12



**Σχήμα 3.12** Ένταση εκπομπής ακτινοβολίας στο μέγιστο (λ<sub>max</sub>) σε ενεργειακή ροή πάνω από την τιμή κατωφλίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm, πυκνότητα ενέργειας F≈2.4 mJ/cm<sup>2</sup>.

Αντίστοιχα, για ενεργειακή ροή κάτω από την τιμή κατωφλίου προκύπτει το γράφημα που φαίνεται στο σχήμα 3.14 στο οποίο είναι ορατή η ραγδαία μεταβολή που υφίσταται η ένταση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 18°C στους 30°C, ακολουθούμενη από την πολύ ομαλότερη, γραμμική συμπεριφορά σε θερμοκρασίες άνω των 30 βαθμών.



**Σχήμα 3.13** Εξάρτηση της έντασης στο μέγιστο (λ<sub>max</sub>) σε υψηλές θερμοκρασίες και ενεργειακή ροή κάτω από την τιμή κατωφλίου. Δείγμα ZnO-PDMS 60%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm, πυκνότητα ενέργειας F≈1.6 mJ/cm².

#### 3.1.2 Μελέτη δειγμάτων ZnO-Silica

Με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο μελετήθηκαν και τα δείγματα ZnO-Silica. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος τιμών θερμοκρασίας 18-25°C καθώς το δείγμα θρυμματίζεται και καταστρέφεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η αδυναμία μελέτης των δειγμάτων αυτών σε υψηλότερες θερμοκρασίες, παρά το γεγονός ότι συρρικνώνει τον όγκο των πειραματικών δεδομένων, αποτελεί πηγή πληροφορίας όσον αφορά στη συμμετοχή της μήτρας του δείγματος στα οπτικά φαινόμενα που μελετώνται. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις κατά τη θέρμανση του δείγματος (Σχ. 3.14-3.17)



**Σχήμα 3.14** Ένταση εκπεμπόμπενης ακτινοβολίας στο μέγιστο (λ<sub>max</sub>) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-silica 75%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.15** Φασματικό εύρος (FWHM) της κορυφής που οφείλεται στη δράση random laser ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-silica 75%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.16** Μήκος κύματος του μεγίστου της έντασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-silica 75%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.17** Ολική ένταση εκπομπής φθορισμού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-silica 75%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.

Στο διάγραμμα I=I(T) (Σχ 3.14) η ένταση της εκπομπής παρουσιάζει δραστική μείωση στην περιοχή 18-21°C ενώ στη συνέχεια, στην περιοχή 21-25°C εξακολουθεί να παρατηρείται πτωτική τάση της έντασης αλλά με μικρότερο ρυθμό. Στο διάγραμμα FWHM(T) παρατηρείται αντίστοιχη συμπεριφορά και ειδικότερα είναι εμφανή δύο επί μέρους τμήματα: το εύρος τιμών θερμοκρασίας 18-21°C το οποίο χαρακτηρίζεται από ήπια αύξηση του φασματικού εύρους και το εύρος τιμών θερμοκρασίας 21-25°C το οποίο χαρακτηρίζεται από ήπια αύξηση του φασματικού εύρους και το εύρος τιμών θερμοκρασίας 21-25°C το οποίο χαρακτηρίζεται από ραγδαία αύξηση του φασματικού εύρους. Συνολικά η μελετώμενη παράμετρος μεταβάλλεται από 4 nm σε 18 nm. Στο σχήμα 3.15 δεν είναι εμφανής η χαρακτηριστική σιγμοειδής μορφή που υπάρχει στο σχήμα 3.5, όμως καθώς το εύρος τιμών θερμοκρασίας στο πρώτο είναι περιορισμένο, το ενδεχόμενο το διάγραμμα να αποτελεί ένα μόνο μέρος μιας σιγμοειδούς καμπύλης παραμένει ανοιχτό. Όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων ZnO-PDMS το διάγραμμα της ολικής έντασης εκπομπής συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχ. 3.17) παρουσιάζει σημείο καμπής στην ίδια θερμοκρασία με το διάγραμμα I(T) και συγκεκριμένα στους 21°C, όπως είναι όμως αναμενόμενο η ένταση στο μέγιστο του φάσματος μειώνεται συνολικά κατά ένα παράγοντα του 5 ενώ η ολική ένταση κατά ένα παράγοντα του 3. Τέλος από το διάγραμμα Ι<sub>max</sub>(T) είναι εμφανής η αύξηση του μήκους κύματος στο οποίο εμφανίζεται το μέγιστο του φάσματος, αυξανομένης της θερμοκρασίας.

Αντίστοιχα, παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις κατά τη διάρκεια της ψύξης του δείγματος (Σχ. 3.18-3.21):



**Σχήμα 3.18** Ένταση εκπεμπόμπενης ακτινοβολίας στο μέγιστο (λ<sub>max</sub>) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-silica 75%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.19** Φασματικό εύρος (FWHM) της κορυφής που οφείλεται στη δράση random laser ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-silica 75%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.20** Μήκος κύματος του μεγίστου της έντασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-silica 75%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.



**Σχήμα 3.21** Ολική ένταση εκπομπής φθορισμού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δείγμα ZnO-silica 75%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm.

Τα διαγράμματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις που καταγράφηκαν κατά τη διαδικασία ψύξης, παρουσιάζουν γενικά την αναμενόμενη αντιστροφή σε σχέση με τα δεδομένα θέρμανσης όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων ZnO-PDMS, ενώ μάλιστα είναι διακριτές οι περιοχές μετάβασης της συμπεριφοράς του συστήματος στους 20-21°C. Όσον αφορά στην αντιστρεπτότητα το φασματικό εύρος μετά την ολοκήρωση της ψύξης τείνει να λάβει την αρχική τιμή, ενώ η ένταση της εκπομπής αποκαθίσταται κατά ποσοστό περίπου 55%.

Είναι εμφανές από τα παραπάνω ότι τόσο τα δείγματα με μήτρα silica όσο και με PDMS παρουσιάζουν τις ίδιες τάσεις, γεγονός που οδηγεί στην υπόθεση ότι η επίδραση της μήτρας έχει δευτερεύοντα ρόλο στα υπό μελέτη φαινόμενα τα οποία προσδιορίζονται κυρίως από τη συμπεριφορά του ημιαγωγού.

## 3.2 Μελέτη καμπυλών κατωφλίου

Ένα εύλογο ερώτημα που προκύπτει από την εξέταση των προηγούμενων αποτελεσμάτων είναι αν η συμπεριφορά των δειγμάτων αυξανομένης της θερμοκρασίας είναι αντιστρέψιμη με αύξηση της πυκνότητας ενέργειας της οπτικής άντλησης. Εξάλλου, είναι προφανές ότι η θέρμανση οδηγεί σε μείωση της απόδοσης με την οποία συμβαίνει η ενίσχυση της ακτινοβολίας φθορισμού για παραγωγή ακτινοβολίας laser και άρα θα ανεμένετο ότι η αύξηση της ενεργειακής ροής της ακτινοβολίας διέγερσης θα μπορούσε να την αντισταθμίσει. Τα πειράματα που διεξήχθησαν παρ' όλα αυτά καταδεικνύουν ότι η πραγματικότητα είναι διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά της εκπομπής φθορισμού συναρτήσει της ροής της διεγείρουσας ακτινοβολίας για την αποτύπωση των καμπυλών κατωφλίου (threshold curves), σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε δείγμα ZnO-PDMS 40%.

Σε θερμοκρασία 18°C παρατηρήθηκε η ήδη γνωστή συμπεριφορά που έχει προκύψει ως αποτέλεσμα παλαιότερων μελετών<sup>11,12</sup> (Σχ. 3.22)



**Σχήμα 3.22** Ένταση εκπεμπόμπενης ακτινοβολίας στο μέγιστο (λ<sub>max</sub>) ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας της ακτινοβολίας laser. Δείγμα ZnO-PDMS 40%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm. Θερμοκρασία: 18°C



**Σχήμα 3.23** Εξάρτηση του φασματικού εύρους (FWHM) της εκπομπής φθορισμού ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας της ακτινοβολίας laser. Δείγμα ZnO-PDMS 40%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm. Θερμοκρασία: 18°C

Είναι σαφές από τα διαγράμματα αυτά ότι υπάρχει φασματική όξυνση και συμπεριφορά κατωφλίου, άρα και δράση random laser, στην περιοχή πυκνότητας ενέργειας κοντά στα 2.5 mJ/cm<sup>2</sup>. Αντίθετα, τα διαγράμματα που προκύπτουν από αντίστοιχο πείραμα σε θερμοκρασία 25°C δεν επιδεικνύουν αυτήν την τάση.



**Σχήμα 3.24** Ένταση εκπεμπόμπενης ακτινοβολίας στο μέγιστο (λ<sub>max</sub>) ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας της ακτινοβολίας laser. Δείγμα ZnO-PDMS 40%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm. Θερμοκρασία: 25°C



**Σχήμα 3.25** Εξάρτηση του φασματικού εύρους (FWHM) της εκπομπής φθορισμού ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας της ακτινοβολίας laser. Δείγμα ZnO-PDMS 40%. Διέγερση με παλμό laser χρονοδιάρκειας τ=0.5 ps και μήκος κύματος λ=248 nm. Θερμοκρασία: 25°C

Γίνεται λοιπόν εμφανές ότι η θέρμανση του δείγματος ακόμα και κατά λίγους βαθμούς καθιστά αδύνατη τη φασματική όξυνση, καθώς παύει να υφίσταται η συμπεριφορά κατωφλίου που παρατηρείται σε χαμηλότερες τιμές της θερμοκρασίας. Είναι συνεπώς ευνόητο ότι υπάρχει κάποια διεργασία (ή διεργασίες) η οποία ανταγωνίζεται την εξαναγκασμένη εκπομπή, ελαττώνοντας την απόδοση της ενίσχυσης, η οποία κυριαρχεί αυξανομένης της θερμοκρασίας.

### 3.3 Συζήτηση

Στις προηγούμενες ενότητες παρουσιάστηκε ένας όγκος πειραματικών δεδομένων τα οποία δεν έχουν κάποιο σαφές θεωρητικό υπόβαθρο που να τα ερμηνεύει. Αυτό φυσικά είναι αναμενόμενο στο πλαίσιο μιας ερευνητικής εργασίας, ιδιαίτερα όταν αυτή σχετίζεται με πολυπαραγοντικά συστήματα. Είναι παρ' όλα αυτά απαραίτητο να γίνει μία προσπάθεια εξήγησης των δεδομένων αυτών, έστω και από καθαρά φαινομενολογική σκοπιά. Με αυτόν τον τρόπο θα πραγματοποιηθεί μια παρουσίαση κάποιων βασικών αντιλήψεων που υπάρχουν και το πως αυτές μπορούν να χρησιμεύσουν στη ζητούμενη εξήγηση.

#### 3.3.1 Ενεργειακό χάσμα ημιαγωγού – Εξίσωση Varshni

Η εξίσωση Varshni<sup>18</sup> είναι μία εμπειρική σχέση που συνδέει το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού με τη θερμοκρασία και έχει την εξής μορφή:

$$E_g = E_0 - \frac{aT^2}{T + \beta}$$

όπου Ε₀ η ενέργεια χάσματος σε Τ = 0 Κ και α,β χαρακτηριστικές σταθερές του ημιαγωγού. Η γραφική παράσταση της παραπάνω σχέσης φαίνεται στο σχήμα 3.26



Σχήμα 3.26 Γραφική παράσταση της εξίσωσης Varshni για το οξείδιο του ψευδαργύρου

Για τη συμπεριφορά αυτή θεωρείται ότι είναι υπεύθυνοι δύο επί μέρους παράγοντες. Πρώτον η μετατόπιση στη σχετική θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας λόγω της θερμοεξαρτώμενης διαστολής του κρυσταλλικού πλέγματος και δεύτερο και κυριότερο η μετατόπιση λόγω της θερμοεξαρτώμενης αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό πλέγμα (electron-lattice interaction). Επομένως, η εξάρτηση της τιμής του ενεργειακού χάσματος από τη θερμοκρασία είναι δυνατό σε πρώτη προσέγγιση να ερμηνευθεί με βάση τους μηχανισμούς αυτούς.

Η μετατροπή της παραπάνω εξίσωσης σε σχέση μηκών κύματος παράγει την ακόλουθη σχέση:

$$\lambda = \frac{hc\lambda_0(T+\beta)}{hc(T+\beta) - a\lambda_0 T^2}$$

Η γραφική παράσταση σε αυτήν την περίπτωση αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι η εξίσωση Varshni είναι μια εμπειρική σχέση, δηλαδή δε στηρίζεται σε κάποια θεμελιώδη φυσική αρχή, εφόσον τα αποτελέσματα που παράγει η εξίσωση είναι εμφανώς μη ρεαλιστικά. Αυτό συμβαίνει καθώς προκύπτει ασυνέχεια της συνάρτησης περίπου στην τιμή T=100 K με αποτέλεσμα στην περιοχή T>100 K τα υπολογιζόμενα μήκη κύματος να λαμβάνουν αρνητικές τιμές (Σχ. 3.27). Επομένως η σχέση αυτή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση με τα περιαματικά δεδομένα, αλλά απαιτείται μια εναλλακτική προσέγγιση.



**Σχήμα 3.27** Γραφική παράσταση της εξίσωσης μηκών κύματος για το οξείδιο του ψευδαργύρου Συνεπώς για τον υπολογισμό των μηκών κύματος μπορεί να χρησιμποιηθεί απευθείας η σχέση:

$$\frac{hc}{E_g} = \frac{hc}{E_0 - \frac{aT^2}{T + \beta}}$$

Η οποία δίνει τη γραφική παράσταση του σχήματος 3.28 με την οποία φαίνεται να συμφωνούν και τα δεδομένα της βιβλιογραφίας<sup>15</sup> εφόσον στην περιοχή τιμών θερμοκρασίας T=300-400 K η εξάρτηση του μήκους κύματος από τη θερμοκρασία είναι σχεδόν γραμμική. Όσον αφορά στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας η σύγκριση με την εξίσωση Varshni παρουσιάζει δύο προβλήματα. Αφ' ενός το μελετούμενο εύρος τιμών θερμοκρασίας είναι πολύ στενό και άρα μια οποιαδήποτε προσαρμογή των δεδομένων δεν θα ήταν σε θέση να αποδείξει (ή να απορρίψει) ότι πράγματι η εξίσωση Varshni διέπει τη συμπεριφορά του συστήματος και αφ' ετέρου εφόσον ο ημιαγωγός ευρίσκεται υπό συνθήκες υψηλής πυκνότητας ενέργειας άντλησης εκδηλώνονται φαινόμενα τα οποία δε λαμβάνονται υπ' όψιν από την εξίσωση.



Σχήμα 3.28 Γραφική παράσταση της εξίσωσης μηκών κύματος για το οξείδιο του ψευδαργύρου

Όμως τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής βασίζονται κυρίως στις υπόλοιπες φασματικές παραμέτρους που εξετάστηκαν, η εξάρτηση των οποίων από τη θερμοκρασία δεν εξηγείται στο παραπάνω πλαίσιο. Στην πραγματικότητα, θα μπορούσαν να υπεισέρχονται και άλλοι μηχανισμοί αλληλεσχετιζόμενοι ή μη, οι οποίοι να οδηγούν στην παρατηρούμενη συμπεριφορά, αλλά προκειμένου να δημιουργηθεί μια συνεκτική θεώρηση των πραγμάτων λαμβάνεται η οδός που απαιτεί τον ελάχιστο αριθμό αυθαίρετων παραδοχών και ως εκ τούτου μπορεί σε πρώτη προσέγγιση να υποτεθεί ότι η εξάρτηση όλων των παραμέτρων προκύπτει άμεσα ή εμμεσα από τους δύο παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω.

#### 3.3.2 Χρόνος ζωής φθορισμού

Ένας ακόμη πιθανός παράγοντας που σχετίζεται με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της δράσης random laser είναι η μεταβολή του χρόνου ζωής φθορισμού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων οδηγεί στη μείωση του χρόνου ζωής<sup>11</sup>. Αυτό ενδεχομένως να οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της διαδικασίας ενίσχυσης της ακτινοβολίας, εφόσον η αυθόρμητη αποδιέγερση του ημιαγωγού ανταγωνίζεται ως διαδικασία την εξαναγκασμένη εκπομπή. Έτσι, αν το οξείδιο του ψευδαργύρου αποδιεγείρεται αυθόρμητα σε πολύ μικρούς χρόνους μετά την αρχική διέγερση δεν θα δύναται να προκύψει δράση random laser όπως πράγματι παρατηρείται.

Παρά ταύτα, τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν προκύψει στο πλαίσιο των παλαιότερων αυτών μελετών αναφέρονται σε μετρήσεις που αναφέρονται σε χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας, με τη μέγιστη τιμή να φτάνει τη θερμοκρασία δωματίου. Συνεπώς ένα ερώτημα που εκκρεμεί είναι κατά πόσο μεταβάλλεται ο χρόνος ζωης φθορισμού σε υψήλες θερμοκρασίες και εαν πράγματι η μεταβολή αυτή είναι επαρκής ώστε να ερμηνεύσει τα παρατηρούμενα πειραματικά δεδομένα.

#### 3.3.3 Επίδραση του περιβάλλοντος

Πρόσφατες έρευνες<sup>19-21</sup> έχουν δείξει ότι τα νανοϋβριδικά υλικά αυτά παρουσίαζουν μια ποικιλία αλληλεπιδράσεων με το περιβάλλον τους και για το λόγο αυτό έχουν γίνει και εντατικές προσπάθειες άναπτυξης αισθητήρων αερίων (π.χ Ο<sub>2</sub>, αιθανόλη) βασισμένων στο οξείδιο του ψευδαργύρου. Επομένως είναι σημαντικό να λάβει κανείς υπ' όψιν την επίδραση της ατμόσφαιρας στην οποία εκτίθεται το δείγμα, εφόσον τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ενδέχεται να έχουν καθοριστική σημασία.

Ειδικότερα έχει διαπιστωθεί ότι το μοριακό οξυγόνο της ατμόσφαιρας μπορεί να παρεμβαίνει σε οπτικές διεργασίες που συντελούνται στο ZnO "παγιδεύοντας" είτε ηλεκτρόνια είτε οπές, ενώ το ίδιο το οξυγόνο προσροφάται ή απελευθερώνεται από την επιφάνεια αντίστοιχα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$$O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(ad)$$
  
 $h^+ + O_2^-(ad) \rightarrow O_2(g)$ 

Είναι ευνόητο με βάση τα παραπάνω ότι υπό συνθήκες στις οποίες τα δείγματα δεν υφίστανται ακτινοβόληση και ευρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ προσροφημένου O<sub>2</sub><sup>-</sup> και ατμοσφαιρικού O<sub>2</sub> λόγω της ύπαρξης κάποιου πληθυσμού ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Θεωρείται ότι όταν το ZnO ακτινοβοληθεί στο υπεριώδες η ισορροπία αυτή διαταράσσεται, καθώς το προσροφημένο οξυγόνο αντιδρά με τις δημιουργούμενες οπές και αποδεσμεύεται από την επιφάνεια, γεγονός που έχει αντίκτυπο στο φάσμα εκπομπής φθορισμού.

Συνεπώς, άλλο ένα ερώτημα που εκκρεμεί προς απάντηση είναι κατά πόσο τα επιφανειακά φαινόμενα αυτά μεταβάλλονται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και αν η μεταβολή αυτή σχετίζεται με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

#### <u>3.3.4 Σύνοψη</u>

Εξετάστηκαν δείγματα νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου διεσπαρμένα σε PDMS ή silica, όσον αφορά στην εξάρτηση της δράσης random laser που παρουσιάζουν από τη θερμοκρασία.

Τα πειραματικά αποτελέσματα καταδεικνύουν ραγδαία μείωση της δράσης random laser σε θερμοκρασία μόλις λίγους βαθμούς υψηλότερη από τη θερμοκρασία δωματίου, που συνάδει με μείωση της έντασης της ακτινοβολίας, αύξησης του FWHM και μετατόπιση της προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Οι παρατηρήσεις αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες. Επίσης, συμπεραίνεται ότι η συμπεριφορά αυτή δεν είναι αναστρέψιμη με αύξηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης.

Τέλος, δεν υπάρχει κάποια σαφής ένδειξη ως προς τον μηχανισμό που οδηγεί στα υπό μελέτη φαινόμενα και ως εκ τούτου απαιτείται η διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας.

### Αναφορές

- 1. Σ. Τραχανάς, "Κβαντομηχανική 1", ΠΕΚ (2013)
- J. Wilson, J. Hawkes, "Οπτοηλεκτρονική: μια εισαγωγή", Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π (2007)
- 3. C. Klingshirn "Advanced Texts in Physics: Semiconductor Optics", Springer (2005)
- 4. Ü. Özgür, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* **98**, 1–103 (2005)
- Α. Κλίνη "Ανάπτυξη ιδιότητες και εφαρμογές νανοδομών ZnO", Διδακτορική διατριβή (Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2013)
- 6. A. B. Djurisic, & Y. H. Leung, Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* **2**, 944–961 (2006).
- Π. Τζανετάκης, "Εισαγωγή στην φυσική των ημιαγωγών", Σημειώσεις για το μάθημα: Εισαγωγή στη φυσική των ημιαγωγών (Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 1998)
- P. Taylor ,R. Cingolani, & K. Ploog, Advances in Physics Frequency and density dependent radiative recombination processes in III V semiconductor quantum wells and superlattices. (2006).
- 9. D. M. Bagnall, *et al.* High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1038–1040 (1998).
- 10 Α. Στασινόπουλος, " Δράση random laser σε νανοϋβρίδια οξειδίου του ψευδαργύρου",
   Μεταπτυχιακή διατριβή (Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2005)
- 11. Α. Στασινόπουλος "Ενίσχυση εκπομπής και δράση λειζερ σε νανοδομημένα υβριδικά υλικά",
   Διδακτορική διατριβή (Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2009)
- D. Anglos, A. Stassinopoulos, RN. Das, G. Zacharakis, M. Psyllaki, R. Jakubiak, RA. Vaia, EP.
   Giannelis, SH. Anastasiadis, Random laser action in organic–inorganic nanocomposites. JOSA B. (2004)
- 13. H. Cao, J. Xu, S.-H. Chang & S. T. Ho, Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media. *Phys. Rev. E* **61**, 1985–1989 (2000).
- 14. A. Stassinopoulos, *et al.* Laser-like emission from highly scattering ZnO nanoparticle films. *AIP Conf. Proc.* **1172**, 44–48 (2009).
- 15. Α. Τσουκαλά "Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην εκπομπή φωταύγειας νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) σε οργανικές και ανόργανες μήτρες.
   Προοπτικές για εφαρμογές οπτικής θερμομετρίας." Πτυχιακή εργασία (Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2016)

- 16. D. Skoog, F.Holler, S. Crouch, "Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης" εκδόσεις Κωσταράκη (2007)
- 17. <u>http://www.andor.com/pdfs/literature/Andor\_iStar\_ICCD\_Brochure</u>
- 18. Y. P. Varshni, Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* **34**, 149–154 (1967).
- 19. S. Wilken, J. Parisi & H. Borchert Role of Oxygen Adsorption in Nanocrystalline ZnO Interfacial Layers for Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 19672 (2014).
- 20. J. Bao, *et al.* Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 404 (2011).
- 21. S. W. Fan, A. K. Srivastava & V. P. Dravid, UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 2007–2010 (2009).