Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών

Τμήμα Φυσικής

Διπλωματική Εργασία

Επίδραση του αζώτου στις οπτικές και δομικές ιδιότητες του NiO (NiO:N) για διαφανείς οπτο-ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Αλέξανδρος Παπαδάκης

Υπεύθυνος: Ηλιόπουλος Ελευθέριος

Αναπληρωτής καθηγητής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων: Απεραθίτης Ηλίας

Ειδικός Λειτουργικός Επιστήμονας ΙΤΕ/ΙΗΔΛ

Ηράκλειο 11/2020

Πρόλογος:

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά των κ. Ηλία Απεραθίτη για την άψογη συνεργασία μας. Για την συνέπεια, την προθυμία του για να βοήθεια, καθώς και την επίμονη δουλεία του όλους αυτούς του μήνες, που έκαναν δυνατή την εκπόνηση αυτής της εργασίας μέσα σε αυτό το μικρό χρονικό διάστημα, στη διάρκεια αυτών των δύσκολων μηνών που διανύουμε όλοι μας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ελευθέριο Ηλιόπουλο, αρχικά για την εξαιρετική διδασκαλία του στα χρόνια φοίτησης μου, σε μαθήματα υψηλού ενδιαφέροντος για εμένα, ,και που με εμπιστεύτηκε και δέχθηκε να είναι υπεύθυνος για την παρούσα εργασία. Προσθέτοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Βασίλειο Μπίνα για την τη βοήθεια του στην δρομολόγηση αυτής της εργασίας ,την σύσταση αυτού στον υπεύθυνο της διπλωματικής εργασίας, καθώς και για την αποδοχή του στη συμμέτοχη ως μέλος στην επιτροπή, καθώς και για την διδασκαλία του.Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Χρύσα Αϊβαλιώτη για την βοήθεια της και τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις που μου έδωσε στη διάρκεια αυτών των μηνών. Τέλος,θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Μαρία Ανδρουλιδάκη και τον κ.Λάμπρο Παπουτσάκη για την υπόδειξη χειρισμού των μηχανημάτων μέτρησης καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Αλέξανδρος Παπαδάκης

Ηράκλειο

02/11/2020

Περιεχόμενα:

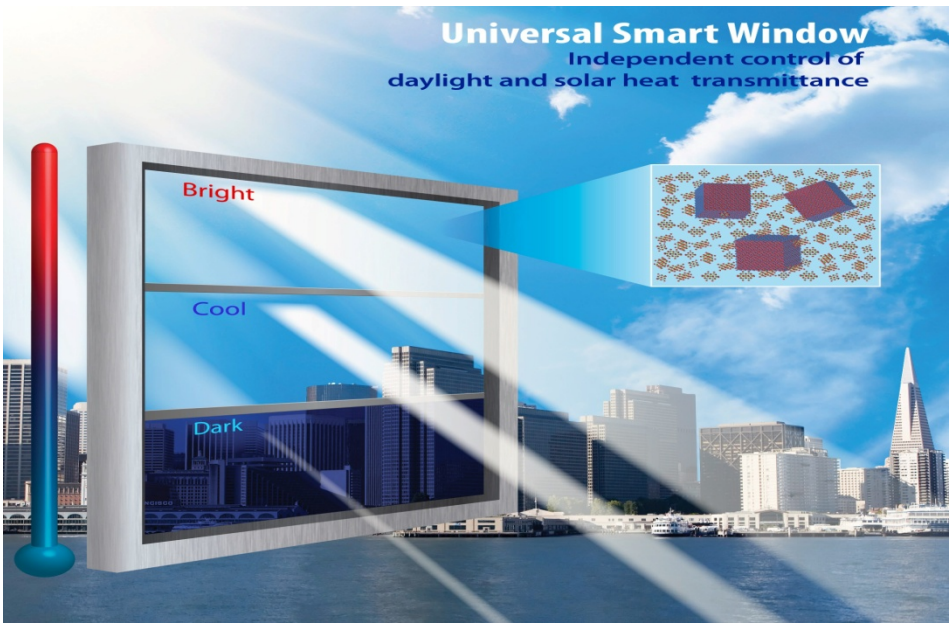
	Σελίδες
Κεφάλαιο 1:Διάφανα Αγώγιμα Οξείδια	4-6
Κεφάλαιο 2: Οξείδιο του Νικελίου	7-10
Κεφάλαιο 3: Παρασκευή Οξειδίου του Νικελίου-Sputtering	11-14
Κεφάλαιο 4:Οπτικές Μετρήσεις	15-25
Κεφάλαιο 5:Δομικές Μετρήσεις	26-31
Κεφάλαιο 6: Εναπόθεση δειγμάτων μελέτης	32
Κεφάλαιο 7: Παραλλαγές της μεθόδου του Tauc	33-38
Κεφάλαιο 8: Μελέτη Οπτικών και Δομικών ιδιοτήτων NiO	39-44
Κεφάλαιο 9:	
Μελέτη Οπτικών και Δομικών ιδιοτήτων 1ης ομάδας(Ar= 50%=σταθερό)	45-48
Κεφάλαιο 10:	
Μελέτη Οπτικών και Δομικών ιδιοτήτων 2ης ομάδας(O_2/N_2=1)	49-52
Κεφάλαιο 11:	
Μελέτη Οπτικών και Δομικών ιδιοτήτων 3ης ομάδας(O_2=2.8%)	53-56
Κεφάλαιο 12:	
Γενικά συμπεράσματα & Μελλοντική εργασία	57-58

Κεφάλαιο 1

Διάφανα Αγώγιμα Οξείδια-Transparent Conductive Oxides(T.C.Os)

Το οξείδιο του Νικελίου(NiO) ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των διαφανών αγώγιμων οξειδίων(T.C.Os).Τα T.C.Os είναι διάφανα στο ορατό(380-740nm) λόγω μεγάλου ενεργειακού χάσματος συνήθως μεγαλύτερο των 3 eV.Τα T.C.Os επίσης είναι αγώγιμα ,σε κάποιες περιπτώσεις έχουν μάλιστα και συμπεριφορά μετάλλων. Κάποια βασικά T.C.Os είναι το οξείδιο του Ινδίου-Κασσιτέρου (In_2O_3:Sn, Indium Tin Oxide -ITO) ,το οξείδιο του Κασσιτέρου(**ZnO**), το διοξείδιο του Τιτανίου(**TiO_2**),καθώς και το οξείδιο του Νικελίου(**NiO**) το οποίο ήταν και το αντικείμενο μελέτης μας. Όλες οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν τα T.C.Os κατάλληλα για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Κάποιες από αυτές είναι τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, παράθυρα δηλαδή τα οποία με εφαρμογή τάσης μπορούμε να ρυθμίσουμε πόσο σκούρα είναι, αλλά και να ρυθμίσουμε το ποσοστό του ορατού και υπέρυθρου φωτός που αφήνουμε να εισέλθει στο χώρο μας ανάλογα την εποχή του χρόνου. Για παράδειγμα το καλοκαίρι θα ήταν θεμιτό να μην αφήνουμε την υπέρυθρη ακτινοβολία στο χώρο μας, που θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας που απαιτεί δαπάνη ενέργεια για την ψύξη του χώρου μας μέσω του κλιματισμού .Έτσι τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα μας μετριάζουν την ενέργεια που χρησιμοποιούμε. Η αντίστροφη διαδικασία είναι επιθυμητή για ψυχρότερες εποχές δηλαδή θέλουμε να επιτρέψουμε την υπέρυθρη ακτινοβολία για να έχουμε θερμότερο περιβάλλον χωρίς σπατάλης ενέργειας. Μια απεικόνιση των ηλεκτροχρωμικών παράθυρων ακολουθεί παρακάτω

Σχήμα 1:Έξυπνα Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα



Επίσης με την αύξηση της ζήτησης τον «πράσινων» πηγών ενέργειας, τα T.C.Os έχουν να συμβάλουν σε αυτό των τομέα με την εφαρμογή αυτών σε διάφανα

φωτοβολταικά τα οποία μπορούν να τοποθετηθούν τόσο σε εύκαμπτα όσο σε άκαμπτα υποστρώματα. Κάποια παραδείγματα φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.

Σχήμα 2 Εφαρμογές Διάφανων Φωτοβολταικών

Στις παραπάνω εικόνες βλέπουμε δύο πιθανές εφαρμογές των διαφανών Φωτοβολταικών που είναι πολύ πιθανό να εφαρμοστούν στο άμεσο μέλλον καθώς με την αύξηση παραγωγής των υβριδικών και ηλεκτρικών αυτοκινήτων εάν θα μπορούσε να τοποθετηθεί ένα φωτοβολταικό πάνω σε κάποια ηλιοροφή η σε κάποιο από τα παράθυρα του ,καταλαβαίνουμε πόσο θα συμβάλει στην αύξηση της αυτονομίας του καθώς και στην μείωση των ρύπων αφού η ενέργεια θα προέρχεται καθαρά από την εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας. Μια άλλη πιθανή εφαρμογή είναι πάνω στα παράθυρα των μεγάλων κτηρίων και ουρανοξυστών που δεσπόζουν σε όλες τις σύγχρονες μεγάλες πόλεις. Αυτό θα έχει τεράστιο αντίκτυπο στην εξοικονόμηση ενέργεια και θα βοηθήσει στο κάποια κτήρια να μπορούν να τρέχουν κάποιες ηλεκτρικές διεργασίες καθαρά με τη χρήση ανανεώσιμων ενεργειών, και ίσως στο μέλλον εάν βελτιωθούν οι συντελεστές μετατροπής ενέργειας καθώς και οι τρόποι αποθήκευσης της να μπορούμε να έχουμε και κτήρια που βασίζονται καθαρά σε «πράσινες» ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. . Τα TCOs χρησιμοποιούνται στα ΦΒ για να ενισχύσουν την απόδοση τους είτε σαν αντι-ανακλαστική επιφάνεια, οπτικό και αγώγιμο παράθυρο, είτε σαν ΦΒ που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία αφού τα TCOs έχουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα.Κάποια T.C.Os έχουν την δυνατότητα επίσης να προκαλούν κατάλυση διάφορων βλαβερών ρύπων. Ένα από τα βασικά T.C.O που έχει βρεθεί να έχει αυτή τη βασική ιδιότητα είναι το διοξείδιο του Τιτανίου(**TiO_2**).

Βιβλιογραφία:

[1] Chien-Chen Diao , Chun-Yuan Huang , Cheng-Fu Yang , and Chia-Ching Wu , "Morphological, Optical, and Electrical Properties of p-Type Nickel Oxide Thin Films by Nonvacuum Deposition",
Nanomaterials **2020**, 10, 636, doi:10.3390/nano10040636

[2] Marius Grundmann, "Oxide bipolar electronics: materials, devices and circuits", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 213001, (2016)

[3] Roy G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors, MRS BULLETIN (2020)

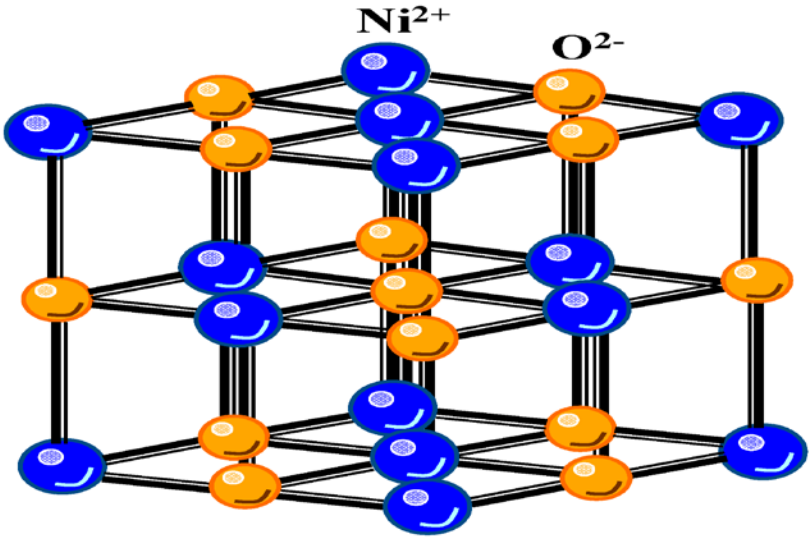
[4] Μιχαήλ Ιωάννης,Μεταπτυχιακή Εργασία, "Μελέτη Οξειδίου του Νικελίου(NiO) για ηλεκτροχρωμικές διατάξεις" , Πανεπιστήμιο Κρήτης,Τμήμα Φυσικής (2020)

Κεφάλαιο 2

2.1 Οξείδιο του Νικελίου

Το οξείδιο του Νικελίου είναι ένα από τα βασικότερα Τ.C.O, το οποίο είναι ένα από τα πολύ μελετημένα καθώς πρόκειται για ένα p τύπου ημιαγώγιμο υλικό που είναι λιγότερο συνηθισμένο από ένα n τύπου. Το ενεργειακό χάσμα του κυμαίνεται από 3.4 eV έως 4 e,ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής του την ποιότητα του υλικού και τις προσμίξεις που μπορεί να είναι παρούσες .Το Ni έχει ηλεκτρονιακή δομή $3d^8 4s^2$ ενώ το Οξυγόνο έχει ηλεκτρονιακή δομή $2s^2\ 2p^4$.Προκείπτει λοιπόν ότι ο δεσμός του μορίου μεταξύ Ni και O είναι ιοντικός λόγω της μεγάλης διαφοράς που υπάρχει στην ηλεκτραρνητικότητα των δύο στοιχείων, έχουμε δηλαδή το οξυγόνο να σχηματίζει ένα ανιόν με τα δύο ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας του Ni.. Η δομή της μοναδιαίας κυψελίδας του είναι κλειστή κυβική(Cubic Closed-Packing,CCP) και πιο συγκεκριμένα είναι τύπου ορυκτού άλατος(Rock Salt),όπως βλέπουμε παρακάτω.

Σχήμα 1:Δομή του NiO

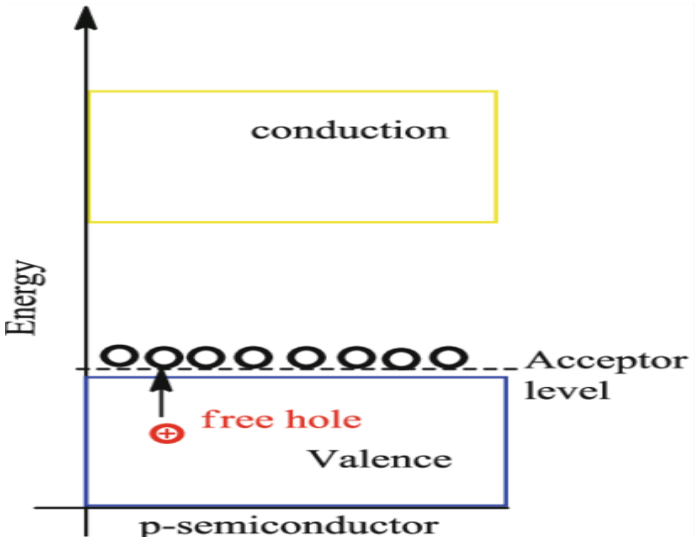


Όλα τα κατιόντα Ni^{2+} βρίσκονται σε οχταεδρικές θέσεις με αριθμό ένταξης δηλαδή 6.Πρακτικά οι θέσεις των ανιόντων(O^{2-}) και των κατιόντων Ni^{2+} είναι τυπολογίκα ταυτόσημες, δηλαδή έχουν το ίδιο αριθμό ένταξης(γειτονικών ιόντων) . Βλέπουμε επίσης ότι έχουμε την παρουσία κατιόντων στις έδρες της μοναδιαίας κυψελίδας(Face-Centered cubic,FCC),ενώ βρίσκονται σύνολο 4 μόρια NiO ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το NiO είναι ένας p τύπου ημιαγωγός λόγω της κενότητες Νικελίου που συνεισφέρουν θετικά φορτία (οπές),καθώς επίσης έχουμε την μετατροπή των Ni^{2+} σε Ni^{3+},έτσι λοιπόν έχουμε την «δημιουργία» περισσότερων οπών αυξάνοντας έτσι τους φορείς άρα και την αγωγιμότητα του υλικού. Τα ανιόντα Ni^{3+} παρουσιάζονται λόγω ότι της παρουσία του μορίου Ni_2O_3..Δηλαδή το στοιχειομετρικό NiO έχει πολύ μεγάλη αντίσταση.

2.2 Εμπλουτισμός με Άζωτο

Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό δεν έχουμε τόσο καλή αγωγιμότητα αφού ο αριθμός των οπών και των ηλεκτρονίων είναι ίδιος. Για να έχουμε καλύτερη αγωγιμότητα και άλλες θεμιτές αλλαγές στα χαρακτηριστικά του (π.χ. E_{gap}),συνήθως εμπλουτίζουμε(doping) με ένα διαφορετικό στοιχείο το οποίο μπορεί να προσφέρει περισσότερα ηλεκτρόνια (δότης,n-τύπου εμπλουτισμός) στη Ζώνη αγωγιμότητας ή με ένα στοιχείο το οποίο θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των οπών(αποδέκτης,p-τύπου εμπλουτισμός).Στην περίπτωση του NiO όπου έχουμε ένα p-τύπου ημιαγωγό θέλουμε να αυξήσουμε τις οπές μας στην ζώνη σθένους και να έχουμε σαν φορείς πλειονότητας τις οπές(h^+).Ο εμπλουτισμός p-τύπου λοιπόν επιτυγχάνεται όταν προσθέσουμε ένα στοιχείο που σχηματίζει ενεργειακές καταστάσεις πολύ κοντά στην Ζώνη Σθένους, με αποτέλεσμα να έχουμε θερμική διέγερση ηλεκτρονίων(για μη μηδενική θερμοκρασία) το οποίο έχει έως αποτέλεσμα να αφήσουν πίσω οπές οι οποίες λειτουργούν σαν φορείς του ρεύματος , κάνοντας έτσι τον ημιαγωγό μας πιο αγώγιμο. Μια απεικόνιση ενός p-τύπου εμπλουτισμού ακολουθεί παρακάτω.

Σχήμα 2:p-τύπου εμπλουτισμός



Για την βελτίωση λοιπόν του NiO έχει δοκιμαστεί να εμπλουτιστεί με διάφορα στοιχεία όπως Li,K,Cu,Al αλλά και με άζωτο(N) που είναι το αντικείμενο μελέτη μας. Κάποια αποτελέσματα λοιπόν άλλων ερευνών σε δείγματα που είχαν παραχθεί από την μέθοδο Sol-gel spin coating και μια πιο απλοποιημένης spray pyrolysis τεχνική. Έδειξαν ότι εμπλουτισμός με άζωτο μείωσε την διαπερατότητα του λεπτού υμενίου, πιθανώς επειδή αυξήθηκε το μέγεθος των σχηματισμένων κρυσταλλιτών του υμενίου, αυξάνοντας έτσι την επιφάνεια που συνεισφέρει στην σκέδαση του φωτός. Ενώ μειώθηκε αισθητά το ενεργειακό χάσμα κατά (0.1-0.3 eV),λόγω του σχηματισμού καταστάσεων ενδιάμεσα στο ενεργειακό χάσμα του NiO από την συνεισφορά των 2p καταστάσεων του N_2.Σε μια άλλη έρευνα όπου τα λεπτά υμένια παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο RF Magnetron Sputtering βρέθηκε ότι το άζωτο είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη κρυσταλλικότητα, καθώς και τράχυνση της

επιφάνειας του λεπτού υμενίου σε σχέση με το αρχικό. Από άλλη έρευνα με την ιδία μέθοδο παρασκευής βρέθηκε πάλι ότι μειώνεται το ενεργειακό χάσμα του NiO λόγω του σχηματισμού ενδιάμεσων καταστάσεων, μεταξύ της ΖΣ και της ΖΑ, από τα τροχιακά 2p του N_2 που βρίσκονται ακριβώς πάνω από τα 2p του O_2,το μέγιστο της ΖΣ του ενδογενούς NiO, σχηματίζοντας έτσι το καινούργιο μέγιστο της ΖΣ και μειώνοντας την ενεργειακή διαφορά από τη ΖΣ στην ΖΑ που έπεται μείωση του Ενεργειακού χάσματος. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συνοπτικά οι τρόποι παρασκευής και εμπλουτισμού του NiO με Άζωτο(N).

Τρόπος εναπόθεσης / target	**Περιβάλλον εναπόθεσης**	**Θερμοκρ. εναποθ.**	**Πάχος (nm)**	**Θερμική κατεργας.**	**Οπτικές ιδιότ.** **Tvis / Egap (dir & Indir)**	**Ηλεκτρ. Ιδιότ.**	**Αναφορά**
Chemical solution Spin-coating		280oC, 1h, air	10	-	80-82%	NiO: 7.1MΩcm	2019 [6] (HTL ΦΒ)
						NiO:N: 4.8 MΩcm	
Rf magn sputt / NiO	Ar & N:20%Ar / 80%N2	100-400°C	300	-	NiO: ~90% / 3,53eV	NiO: 28.3 Ω	2019 [7]
					NiO:N: 90% / 3.5eV	NiO:N: 28 Ω	
Sol-gel, N:1-15%	-	120 °C	200	450 °C, 1 h, controlled furnace	NiO: ~70% / 4 & 3.5eV		2018 [4]
					NiO:N: 70-50% / 3.8 & 3.25eV		
DC magn sputt / Ni	10sccm Ar & 5sccm N_2/O_2, O_2=0-80% N_2	RT	300		NiO: ~30-40% /3.6eV		2017 [1]
					NiO:N: <40% / 3.3-2.3eV		
Spray technique	10 & 20 at.%N	350°C	NiO:720		NiO: ~40-60% / 3.5eV	NiO: 3.8kΩcm	2016 [3]
			NiO:N: 820 & 900		NiO:N: <30-50% / 3.45 & 3.41eV	NiO:N: 1.7 kΩcm & 0.5 Ωcm	
Rf sputt / Ni	% Ar – O_2 – N_2	RT	~120-170	**TT:** 500°C, N_2, 15min	**As-** NiO: 5-20%/ 3.4 & 1.8eV, **TT-** NiO: 70-85% /3.8 & 3.4eV	>200 kΩ	Our work
					As- NiO:N: 65-80% /3.8 & 3.2eV **TT-** NiO:N: 70-85% /3.8 & 3.4eV	MΩ	

Βιβλιογραφία:

[1] Julien Keraudy, Axel Ferrec, Mireille Richard-Plouet, Jonathan Hamon, Antoine Goullet, Pierre-Yves Jouan, "Nitrogen doping on NiO by reactive magnetron sputtering: A new pathway to dynamically tune the optical and electrical properties", Applied Surface Science 409 (2017) 77–84

[2] Van Hoang Luan , Huynh Ngoc Tien , Seung Hyun Hur , Jong Hun Han and Wonoh Lee, "Three-Dimensional Porous Nitrogen-Doped NiO Nanostructures as Highly Sensitive NO2 Sensors" ,
nanomaterials( )

[3] S. Sriram, A. Thayumanavan & K. Ravichandran, "Influence of nitrogen doping on properties of NiO films",
Surface Engineering(2016),
https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000380

[4] V. Ganesh, L. Haritha, Mohd Anis, Mohd Shkir, I.S. Yahia, Arun Singh, S. AlFaify, "Structural, morphological, optical and third order nonlinear optical response of spin-coated NiO thin films: An effect of N doping",
Solid State Sciences 86 (2018) 98–106

[5] Michael Nolan, Run Long, Niall J. English, and Damian A. Mooney, "Hybrid density functional theory description of N- and C-doping of NiO**" ,**
THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **134**, 224703 (2011)

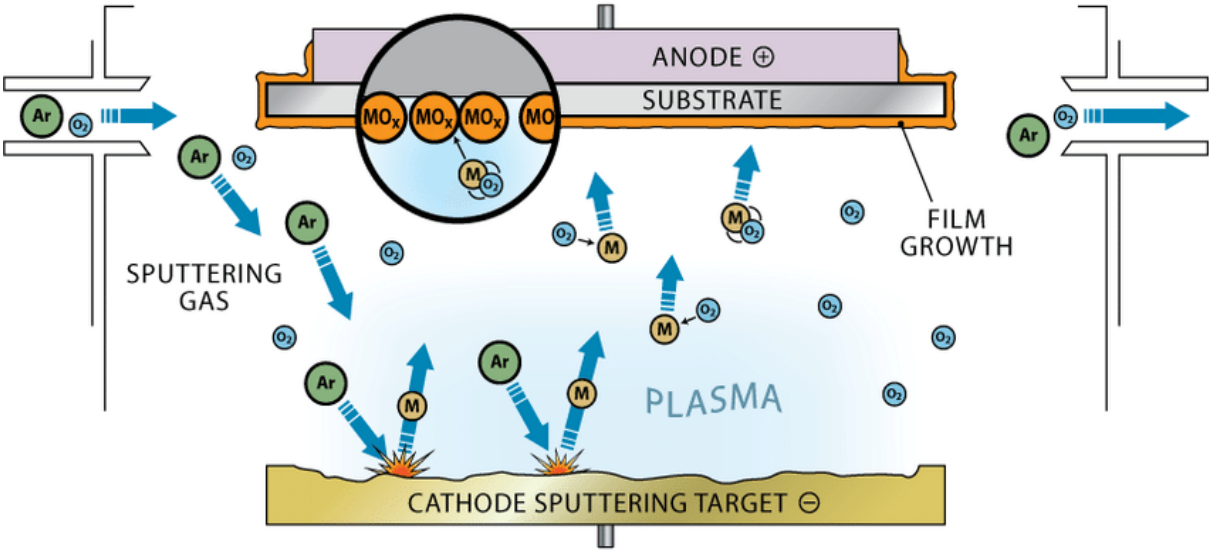
[6] Nitrogen-Doped Nickel Oxide as Hole Transport Layer for High-Efficiency Inverted Planar Perovskite Solar Cells, P. Zhou, et al, Sol. RRL 2019, 3, 1900164,

[7] Effect of Substrate Temperature on the Optical and Electrical Properties of Nitrogen-Doped NiO Thin Films, Y. Tian, et al, Coatings 2019, 9, 634,

Κεφάλαιο 3
3.1 Παρασκευή Οξειδίου του Νικελίου-Sputtering

Όπως αναφερθήκαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο υπάρχουν διάφορες μέθοδοι εναπόθεσης λεπτού υμενίου NiO.Μια από αυτές είναι η μέθοδος του Sputtering που χρησιμοποιήσαμε στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας. Η μέθοδος του spattering είναι μια φυσική μέθοδος εναπόθεσης αέριας φάσης(Physical Vapor Deposition).Υπάρχουν διάφορες εκδοχές της συγκεκριμένης μεθόδου όπως η D.C,magnetron R.F Sputtering καθώς και η R.F sputtering,που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της εργασίας μας. Η μέθοδος του sputtering είναι μια μέθοδος ευρέως διαδεδομένη μέθοδος καθώς έχουμε τον έλεγχο της δομής των υμενίων, επίσης μας δίνει υμένια υψηλής ποιότητας, ομοιομορφίας και καθαρότητας. Ένα θετικό στοιχείο επίσης είναι το ότι έχουμε μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης. Παρακάτω ακολουθεί μια ποιοτική περιγραφή της μεθόδου.

Σχήμα 1:Μέθοδος εναπόθεσης Sputtering



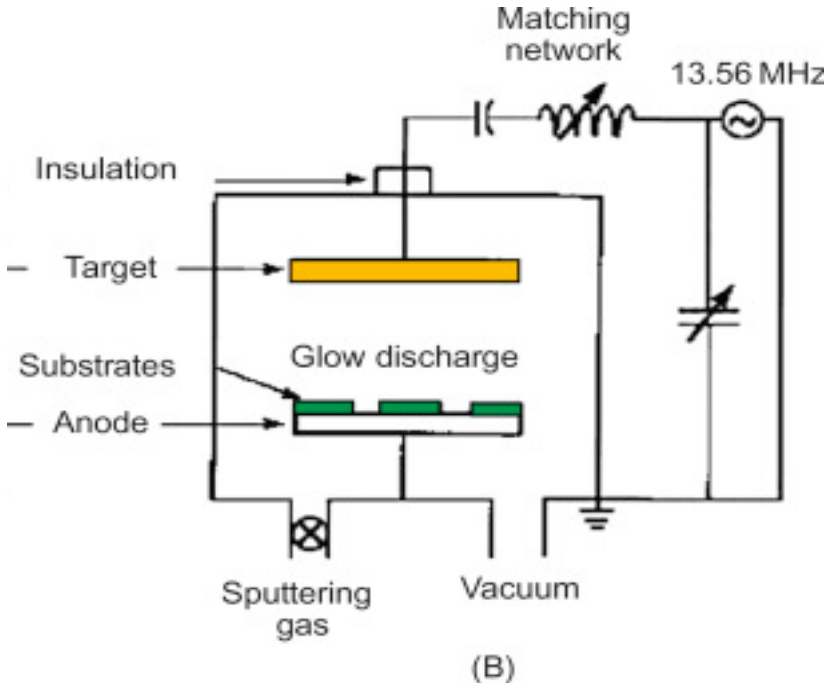
Έχουμε τοποθετήσει το στόχο στο θάλαμο που έχει έλθει σε κενό υψηλότερο της τάξεως των 10^{-6} Torr ύστερα από χρήση αρχικά μηχανικής αντλίας για το προκαταρκτικό κενό και αντλίας διαχύσεως για να πετύχουμε το τελικό κενό. Το κενό βοηθάει στο να απομακρύνουμε τυχόν υγρασία, σκόνη, υδρατμούς ή γενικά ανεπιθύμητα άτομα η μόρια που θα ίσως χαλούσαν την ποιότητα του υμενίου μας. Με το υψηλό κενό επίσης έχουμε όσο το λιγότερο απώλειας ενέργειας της δέσμης των εκτοξευόμενων ιόντων(συνήθως αδρανές αέριο-Ar)που χρησιμοποιείται. Εισάγοντας στο θάλαμο κενού λοιπόν το επιλεγμένο μας αέριο σε πίεση τάξεως 2-10 mTorr, συνήθως Ar,ανάλογα το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε ,έπειτα εφαρμόζουμε μια διαφορά δυναμικού μεταξύ στόχο και υποστρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό του αερίου και τα κατιόντα του Ar να προσπίπτουν και να βομβαρδίζουν ουσιαστικά τον αρνητικά φορτισμένο στόχο μας, που έχει ως αποτέλεσμα την αποδόμηση υλικού την δημιουργία πλάσματος και τελικώς την εναπόθεση του στοιχείου μας στο υπόστρωμα. Τα ιόντα πρέπει να έχουν την

απαραίτητη ενέργεια για να έχουμε διάσπαση των δεσμών και την αποδόμηση του στόχου μας, καθώς η αποδόμηση του στόχου μας γίνεται άμεσα από τον βομβαρδισμό, όπως π.χ. να εκτοξεύαμε μεταλλικές οβίδες σε ένα τοίχο και να προκαλούσαμε το ξεφλούδισμα αυτού, δεν γίνεται λοιπόν η αποδόμηση του υλικού από δευτερεύοντα φαινόμενα(όπως π.χ. θερμική εξάχνωση) άλλα γίνεται άμεσα με την κρούση των ιόντων. Όταν το αέριο του πλάσματος περιέχει και μη αδρανή αέρια όπως πρόσμιξη Ar και O2 ή/και N2 τότε έχουμε το 'ανριδρών' sputtering για την παρασκευή οξειδίων ή οξειδίων με προσμίξεις αζώτου N2 . Τα δείγματα μας εναποτέθηκαν με την μέθοδο R.F Sputtering σε πλάσμα που περιείχε μείγμα Ar-O2-N2.

3.2 R.F Sputtering

Η μέθοδος R.F(Radio Frequency) Sputtering εφευρέθηκε αρχικά διότι ήταν αδύνατο να εναποτεθούν μονωτικά υλικά καθώς ο αρνητικά φορτισμένος στόχος προσέλκυε τα θετικά ιόντα Ar μέχρις ότου καλύπτονταν πλήρως , κάτι το οποίο είχε έως αποτέλεσμα να μην έχουμε πρόσκρουση ιόντων πάνω στο στόχο, από την άπωση των θετικών ιόντων που καταφθάνουν στο στόχο και να μην υπάρχει αποδόμηση αυτού. Μια λύση λοιπόν για αυτό το πρόβλημα ήταν να έχουμε την εφαρμογή μια R.F τάσης από την συμβατική D.C.Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στο θετικό μισό του κύκλου να έχουμε εξουδετέρωση του θετικού φορτίου, που έχει συσσωρευτεί στο στόχο κατά τη διάρκεια του αρνητικού μισού κύκλου, κάνοντας έτσι δυνατό να έχουμε πρόσκρουση ιόντων πάνω στο στόχο και την αποδόμηση του. Επειδή τα ηλεκτρόνια λόγω μικρής μάζας επιτυγχάνονται πολύ γρηγορότερα από τα θετικά ιόντα θέλουμε μεγάλη συχνότητας εναλλαγής της τάξεως των MHZ(συνήθως 13.56 Hz για να μην έχουμε παρεμβολές με άλλες ηλεκτρονικές συσκευές) έτσι ώστε τα βραδύτερα κινούμενα βαρύτερα θετικά ιόντα να μην προλάβουν να αλλάξουν κατεύθυνση στο θετικό μισό και να προσκρούσουν με τη μέγιστη δυνατή ενέργεια στο στόχο. Μια σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ακολουθεί παρακάτω.

Σχήμα 2:RF-Sputtering



3.3 Παραμέτροι Μεθόδου Sputtering

- **Μέση ελεύθερη διαδρομή:** Είναι η διαδρομή που διανύει κάποιο σωματίδιο μέσα στο θάλαμο μέχρι να σκεδαστεί με κάποιο άλλο σωματίδιο. Είναι ανάλογο του 1/p όπου p είναι η πίεση του θαλάμου. Άρα όσο υψηλότερο κενό έχω τόσο λιγότερες σκεδάσεις θα έχω που έχει ως αποτέλεσμα να έχουμε ανάπτυξη μεγαλύτερων κινητικών ενεργειών στα σωματίδια που τελικώς προσκρούουν στο στόχο μας με αποτέλεσμα να έχω περισσότερη αποδόμηση του υλικού. Σε περίπτωση που η πίεση του θαλάμου είναι μεγάλη θα έχω τα αντίστροφα αποτελέσματα, δηλαδή μικρότερες ενέργειες προσκρούσεις που ισοδυναμούν σε λιγότερη αποδόμηση υλικού.

- **Ρυθμός εναπόθεσης:** Είναι ανάλογος της ισχύς που εφαρμόζουμε και μας δείχνει πόσο υλικό εναποθέτουμε σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μικρή ισχύς έχει ως αποτέλεσμα λιγότερο αποδομημένο υλικό άρα μικρό ρυθμό εναπόθεσης, αυξάνοντας λοιπόν την ισχύ αυξάνεται ποσοστό της αποδόμησης του στόχου. Χρειάζεται προσοχή ωστόσο για να μη καταστρέψουμε το στόχο μας και του προκαλέσουμε ρωγμές.

- **Απόσταση στόχου-υποστρώματος:** Ένας σημαντικός παράγοντας είναι η πίεση του θαλάμου καθώς και η απόσταση στόχου-υποστρώματος πίεση του θαλάμου περιορίζοντας έτσι τον αριθμό των μέγιστων συγκρούσεων , επηρεάζοντας έτσι τη κρυσταλλικότητα και την σύσταση των υμενίων. Η απόσταση μπορεί να αλλάξει ανάλογα την χρήση και το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε και αφήνεται πάνω στην κρίση του εκάστοτε χρήστη.

- **Στοιχειομετρία του δείγματος:** Η στοιχειομετρία του δείγματος τη καθορίζετε από τα αέριο ή αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία του πλάσματος, ανάλογα με το ατομικό βάρος του(ς) και πόσο δραστικό-α είναι.

- **Θερμοκρασία υποστρώματος:** Επηρεάζει αισθητά την διάχυση των σωματιδίων και πυρήνων μετά την εναπόθεση στο υπόστρωμα, κάτι το οποίο έχει αντίκτυπο στην ποιότητα, κρυσταλλικότητα καθώς και πόσο πυκνά δομημένα είναι τα υμένια μας.

- **Γωνία κλίσης υποστρώματος:** Αλλάζοντας την γωνία του υποστρώματος έχουμε αλλαγή ουσιαστικά στην κατεύθυνση στην οποία γίνεται η εναπόθεση.

3.4 Θερμική διεργασία

Αφού κάναμε τις απαραίτητες μετρήσεις στα παραπάνω δείγματα, προβήκαμε σε θερμική διεργασία των δειγμάτων. . Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της ELITE, τριών ζωνών θερμοκρασίας.

Αφού τοποθετήθηκαν τα δείγματα μας μέσα σε ένα κεραμικό βαρκάκι εισερχόταν μέσα στο γυάλινο σωλήνα του φούρνου με τη βοήθεια μιας κατάλληλα σχεδιασμένη ράβδου. Ξεκινήσαμε τη θέρμανση του φούρνου με ρυθμό 5 C°/min,μέχρι να φτάσουμε στους 500 C° και αφήσαμε τα δείγματα για 15 λεπτά σε αυτή τη θερμοκρασία. Έπειτα κλείσαμε την θερμοκρασία και τον αφήσαμε να χαμηλώσει την θερμοκρασία χωρίς κάποια εξωτερική παρέμβαση, όταν η θερμοκρασία ήταν στα επίπεδα περιβάλλοντος, αποσπάσαμε τα δείγματα μας από τον σωλήνα με τη βοήθεια της ράβδου. Καθόλη τη διάρκεια της θερμικής διεργασίας είχαμε ροή Αζώτου στο σωλήνα με ρυθμό 4 ml/min.

Βιβλιογραφία:

[1] Καμπυλαυκά Βασιλική(2008),*Λεπτά Υμένια Zn3N2 : Παρασκευή, μελέτη και εφαρμογές,* Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Φυσικής. Πανεπιστήμιο Κρήτης

[2] Κουφάκη Μαρία, *Ποιοτικός και Ποσοτικός προσδιορισμός του Αζώτου σε λεπτά film οξεί-Αζωτούχου Ινδίου νοθευμένα με Κασσίτερο (ITON)*, Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης

[3] Σπυρίδων Παππάς (2008), *Παρασκευή με τη μέθοδο sputtering, χαρακτηρισμός και ιδιότητες λεπτών μαγνητικών υμενίων τεχνολογικού ενδιαφέροντος*, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας, Πανεπιστήμιο Πάτρας

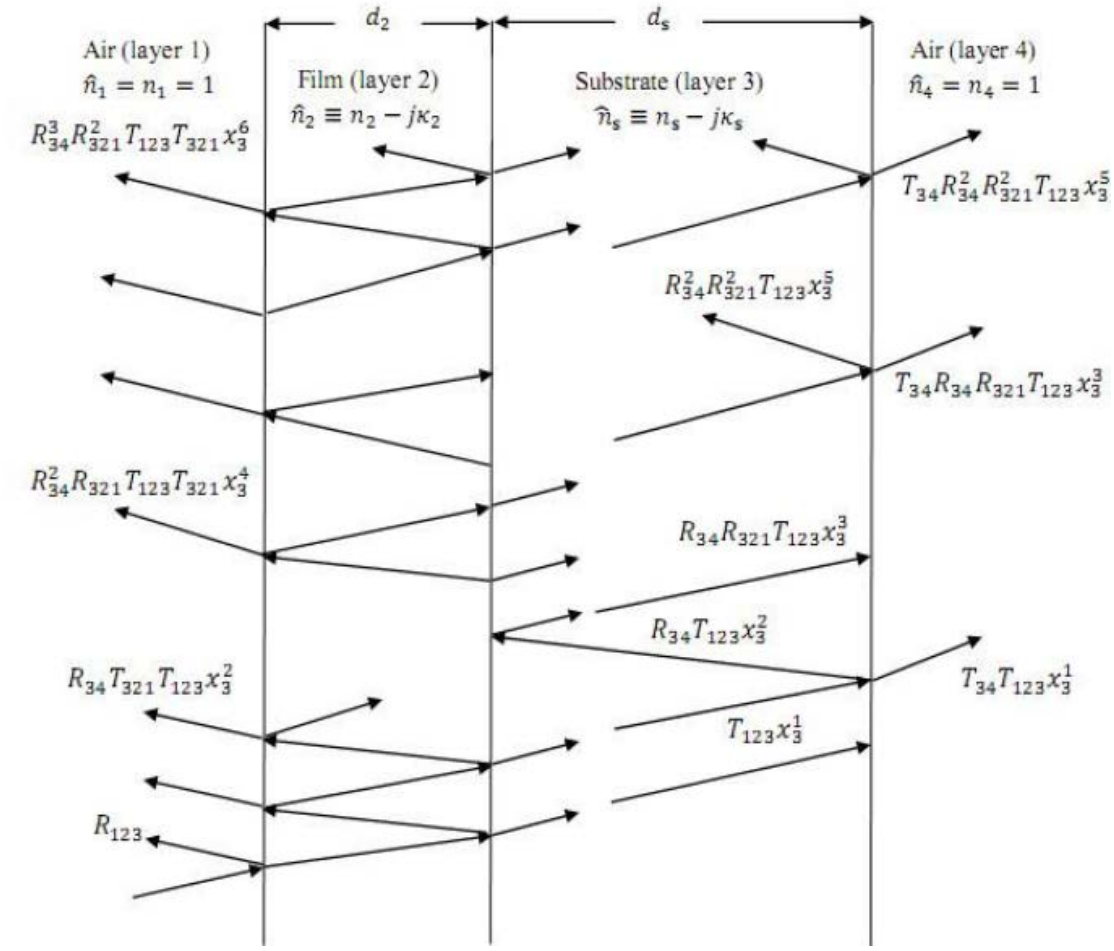
[4] http://www.ajaint.com/whatis.htm

[5] http://www.tcbonding.com/sputtering.html

Κεφάλαιο 4
4.1Οπτικές μετρήσεις

Για να πάρουμε τις οπτικές μας μετρήσεις χρησιμοποιήσαμε το φασματόμετρο Lamda 950 της Perkin Elmer.Ρίξαμε κάθετα στο υμένιο μια δέσμη φωτός καλά εστιασμένη, μεταβάλλοντας με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα (diffraction grating) το μήκος κύματος από το υπέρυθρο μέχρι το κοντινό υπεριώδες (200-2500 nm). Η δέσμη έχει αρχική ένταση $\mathbf{I_i}$ προσπίπτει κάθετα στο λεπτό υμένιο, που έχει εναποτεθεί πάνω στο υπόστρωμα (γυαλί), και στην έξοδο μετράμε την ανακλώμενη και αυτή που διαπερνά το με υμένιο/γυαλί με $\mathbf{I_o}$. Όταν έχουμε τη πρόσπτωση μιας μονοχρωματικής δέσμης φωτός πάνω σε ένα λεπτό υμένιο που έχει εναποτεθεί σε υπόστρωμα γυαλιού παρατηρούμε τα φαινόμενα της ανάκλασης στις επιφάνειες αέρας-υμένιο,υμένιο-γυαλί και γυαλί-αέρας ,απορρόφησης στο υμένιο και στο γυαλί και κάποιες δέσμες να το διαπερνούν είτε απευθείας είτε μετά από πολλαπλές εσωτερικές ανακλάσεις. Οι παραπάνω διεργασίες ,καθώς και τα πάχη των στρωμάτων (d_2, d_s) και οι σύνθετοι δείκτες διάθλασης φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.[1]

Σχήμα 1:Διεργασίες στην διάταξη Λεπτού Υμενίου-Υποστρώματος



Υπάρχει ένα ποσοστό ανάκλασης της δέσμης από τον αέρα προς το υμένιο, από το υμένιο στο υπόστρωμα και από το υπόστρωμα στον αέρα ,λόγω ότι έχουν

διαφορετικό δείκτη διάθλασης μεταξύ τους όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα. Εάν έχουμε συντελεστή απορρόφησης του λεπτού υμενίου(**α**) και υποθέσουμε ότι η απορρόφηση του υποστρώματος(γυαλί) είναι $\boldsymbol{\alpha_g=0}$,η διαπερατότητα (**T**) ορίζεται από τον λόγο της έντασης εξόδου($\mathbf{I_o}$) ως προς την αρχική μας ένταση($\mathbf{I_i}$),εάν αθροίσουμε όλες τις παραπάνω διεργασίες. δεδομένου τώρα ότι το υμένιο έχει πάχος (d_2=**d**) η συνολική διαπερατότητα δίνεται από τον τύπο :

$$T = \frac{Io}{Ii} \cong \frac{Mx}{U-Wx^2} \quad (\text{εξ.1})$$

Όπου

$$x = e^{-\alpha d}$$

$$M = (1 - R_{af})(1 - R_{fg})(1 - R_{ga})$$

$$U = 1 - R_{fg}R_{ga}$$

και $W = R_{af}R_{fg} + R_{fg}R_{ga} - 2R_{af}R_{fg}R_{ga}$

όπου βάσει του Σχ.1 ισχύει $\mathbf{R_{12}=R_{af}}$:ανακλαστικότητα από τον αέρα στο υμένιο, $\mathbf{R_{23}=R_{fg}}$:η ανακλαστικότητα από το υμένιο στο υπόστρωμα και $\mathbf{R_{34}=R_{ga}}$:ανακλαστικότητα από το υπόστρωμα στον αέρα. Η συνολική ανακλαστικότητα επίσης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$R_{tot} \cong \left[\frac{R_{af}+R_{fg}(1-2R_{af})x^2}{1-R_{af}R_{fg}x^2}\right] + \left[\frac{R_{ga}}{(1-R_{ga})^2(1-R_{af}R_{fg}x^2)}\right]\left[\frac{M^2x^2}{U-Wx^2}\right] \quad [1]$$

Από τα παραπάνω και υποθέτοντας ότι το υπόστρωμα δεν έχει απόλυτη διαπερατότητα αλλά έχει μια διαπερατότητα T_g προκύπτει από τα παραπάνω ότι η συνολική διαπερατότητα είναι :

$$T = \frac{T_{fg}}{T_g}(1-R_g)$$

Υποθέτοντας τώρα ότι η ανακλαστικότητα από το υπόστρωμα στον αέρα είναι μηδέν $\mathbf{R_{ga}=0}$, $\mathbf{T_g=1}$ και ότι το υμένιο έχει την ίδια ανακλαστικότητα στην είσοδο αλλά και στην έξοδο, δηλαδή $\mathbf{R_{af}=R_{fg}=R}$, τότε προκύπτει από τη παραπάνω σχέση.

$$\mathbf{T} = \frac{(1-R)^2 e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} \quad (\text{εξ.2}) \quad [1]$$

Πολλαπλασιάζοντας με e^{2ad} Λύνοντας την εξ.2 προκύπτει η παρακάτω δευτεροβάθμια εξίσωση:

$$Te^{2\alpha d} - (1-R)^2 e^{\alpha d} - TR^2=0$$

Με λύσεις $$(e^{\alpha d})_{\pm}=\frac{(1-R)^2 \pm \sqrt{(1-R)^4+4T^2R^2}}{2T}$$

Από τις δυο λύσεις θα κρατήσουμε αυτή με την πρόσθεση των δύο όρων του αριθμητή ,αφού το εκθετικό δεν μπορεί να πάρει αρνητικές τιμές άρα έχουμε τη σχέση:

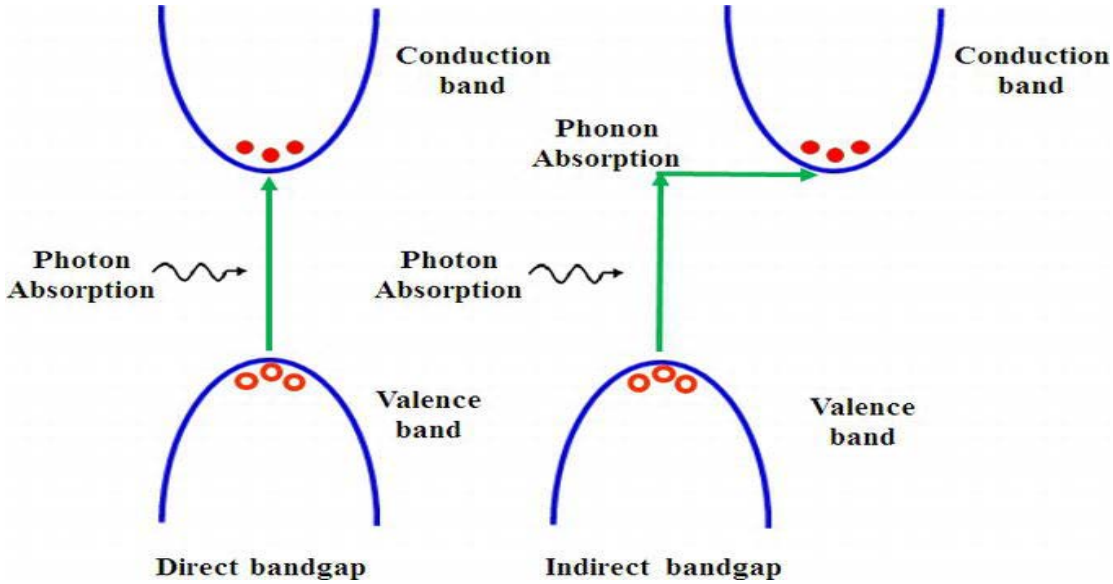
$$(e^{\alpha d})=\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4+4T^2R^2}}{2T}$$

Την οποία εάν λύσουμε θα καταλήξουμε τελικώς στην παρακάτω σχέση για τον συντελεστή απορρόφησης **(α)**

$$\boldsymbol{\alpha=\frac{1}{d}\ln\left(\frac{(1-R)^2+\sqrt{(1-R)^4+4T^2R^2}}{2T}\right)} \quad (\text{εξ.3})$$

Ουσιαστικά από τα παραπάνω καταλαβαίνουμε ότι ο συντελεστής απορρόφησης **α** όπου **h** :σταθερά Planck και **ν**:συχνότητα φωτονίου, μας δείχνει το κατά πόσο μειώθηκε η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας I(hν).Ας θυμίσουμε εδώ ότι η ενέργεια φωτονίου είναι ίση με $\mathbf{E_{ph}=h\nu}$ όπου $\boldsymbol{\nu=\frac{c}{\lambda}}$ με **c: ταχύτητα φωτός** και **λ:μήκος κύματος ακτινοβολίας.** Αρχικά όσον αφορά τους ημιαγωγούς, πρέπει να αναφέρουμε ότι για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας από την απορρόφηση φωτονίου, έχουμε δύο είδη πιθανών διεγέρσεων ανάλογα με τον τύπο του ημιαγωγού. Η πρώτη περίπτωση αφορά τη διέγερση σε ημιαγωγό άμεσου χάσματος που έχουμε απευθείας τη διέγερση ηλεκτρονίου από την ΖΣ (ζώνη σθένους) στην ΖΑ(ζώνη αγωγιμότητας) αφήνοντας πίσω στην ΖΣ μια οπή . Η δεύτερη περίπτωση είναι να έχουμε ημιαγωγό έμμεσου χάσματος. Τότε η διέγερση δεν γίνεται απευθείας με την απορρόφηση του φωτονίου αλλά με την βοήθεια ενός φωνονίου(ταλάντωση του κρυστάλλου).Αυτού του τύπου οι ημιαγωγοί δεν είναι κατάλληλοι για φωτοβολταικά λεπτών υμενίων γιατί απορροφούν πολύ λιγότερο φως από λεπτά υμένια άμεσου χάσματος. Κυρίως γιατί η απορρόφηση τους είναι ανάλογη της θερμοκρασίας αφού η πυκνότητα των φωνονίων που αυτή ουσιαστικά βοηθάει στην δημιουργία φορέων, ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής ,είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Παρακάτω ακολουθεί σχηματική απεικόνιση των διαφορών αυτών των δυο τύπων ημιαγωγών.

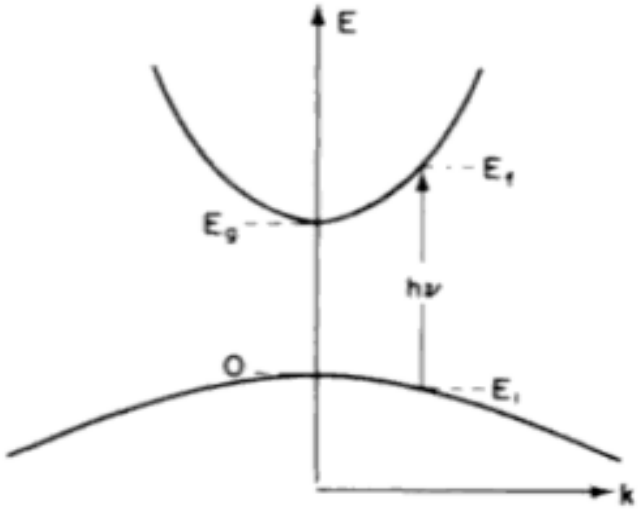
Σχήμα 2:Απορρόφηση φωτονίου από Ημιαγωγό Άμεσου-Έμμεσου χάσματος



Ο συντελεστής απορρόφησης επίσης ορίζεται σαν ένα άθροισμα με τον ακόλουθο τρόπο $\alpha(h\nu)=A\sum P_{if}\, n_i n_f$ (εξ.4)

όπου $\mathbf{P_{if}}$ είναι η πιθανότητα απορρόφησης διέργεσης του ηλεκτρονίου από την ΖΣ στη ΖΑ,$\mathbf{n_i}$ είναι η πυκνότητα της αρχικής κατάστασης δηλαδή των ηλεκτρονίων στην ΖΣ, Ενώ $\mathbf{n_f}$ είναι οι άδειες καταστάσεις στην τελική κατάσταση δηλαδή στη ΖΑ. Θεωρούμε ότι $\mathbf{n_f}$ είναι εντελώς άδεια πριν την ακτινοβόληση και $\mathbf{n_i}$ γεμάτη κάτι το οποίο ισχύει για ημιαγωγούς σε θερμοκρασία T=0K.Όσον αφορά τώρα την απορρόφηση ενός φωτονίου από λεπτό υμένιο NiO που ουσιαστικά πρόκειται για ένα ημιαγωγό ευθέος χάσματος ,μια καλή εικόνα για να καταλάβουμε τι συμβαίνει είναι η παρακάτω.

Σχήμα 3:Απεικόνιση απορρόφησης φωτονίου ημιαγωγού άμεσου χάσματος



Από το Σχήμα 3 βλέπουμε ότι ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις

- $E_f = h\nu - |E_i|$ (εξ.5)
- $E_f - E_g = h^2k^2/2m^*_e$ (εξ.6)
- $E_i = h^2k^2/2m^*_h$ (εξ.7)

Όπου m^*_h και m^*_e πρόκειται για τις ενεργές μάζες οπών και ηλεκτρονίων και οπών, **k** είναι το κυμάτανυσμα της ορμής και το E_g πρόκειται για την ενεργειακή διαφορά των δύο ζωνών που ονομάζεται ενεργειακό χάσμα. Άρα από την αφαίρεση της εξ.5 από την εξ.6 προκύπτει η παρακάτω σχέση

$$h\nu = E_g + h^2k^2/2m^*_h + h^2k^2/2m^*_e \quad (\text{εξ.8})$$

λύνοντας την παραπάνω σχέση ως προς την ανηγμένη μάζα προκύπτει η παρακάτω σχέση

$$\mathbf{h\nu - E_g = \frac{h^2k^2}{2m_r}} \quad (\text{εξ.9})$$

όπου η ανηγμένη μάζα $m_r = m^*_e\, m^*_h / (m^*_e + m^*_h)$.

Για ένα τρισδιάστατο ημιαγωγό(3D),όπως το NiO, γνωρίζουμε ότι το πλήθος όλων των καταστάσεων δίνεται από τον παρακάτω τύπο

$$N(E) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}} \quad (\text{εξ.10})$$

. Άρα από εξ.9 χρησιμοποιώντας την σχέση $\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE}$ και θεωρώντας τον όγκο V μονάδα προκύπτει ότι η πυκνότητα καταστάσεων δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\boldsymbol{\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_r}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}} \quad (\text{εξ.11}) \; [2],[3]$$

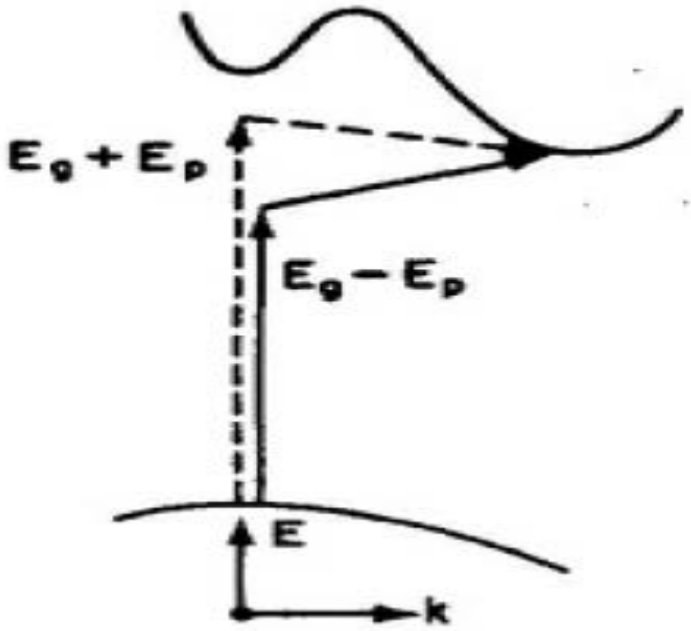
Από την εξ.10 τώρα χρησιμοποιώντας τις εξ.9 και εξ.4 προκύπτει τελικά ότι ο συντελεστής απορρόφησης δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\boldsymbol{\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}} \quad (\text{εξ.12})$$

όπου **α**:συντελεστής απορρόφησης ,**A:**σταθερά εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ημιαγωγού και $\mathbf{E_g}$**:**Ενεργειακό χάσμα

Βασιζόμενοι στο παρακάτω σχήμα και κάνοντας την ίδια διεργασία με την παραπάνω απόδειξη προκύπτει ότι:

Σχήμα 4: Απεικόνιση απορρόφησης φωτονίου ημιαγωγού έμμεσου χάσματος



$$\alpha = A(h\nu - E_g + E_p)^2/(e^{\frac{Ep}{kT}} - 1) + A(h\nu - E_g - E_P)/(1 - e^{-Ep/kT})$$ (εξ.13)

Από την εξ.13 τώρα και υποθέτοντας ότι βρισκόμαστε στο απόλυτο μηδέν T=0 και ότι η ενέργεια του φωνονίου είναι μηδενική E_p=0 τότε προκύπτει ότι:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$$ (εξ.14) [4]

Τώρα από τις σχέσεις εξ.12 κ εξ.14 προκύπτει ότι μπορούμε να καταλήξουμε στην γενική σχέση :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$ (εξ.15)

όπου A=σταθερά. Έπειτα ανάλογα την περίπτωση του ενεργειακού χάσματος έχουμε $n=\frac{1}{2}$ για ημιαγωγό άμεσου χάσματος και n=2 για ημιαγωγό έμμεσου χάσματος. Κάνοντας το διάγραμμα της εξ.15,ανάλογα τον τύπο του χάσματος, δηλαδή το διάγραμμα $(\alpha h\nu)^2$-hν για άμεσο χάσμα και το διάγραμμα $(\alpha h\nu)^{1/2}$-hν ,για τι διάφορες ενέργειες προσπιπτόντων φωτονίων(hν),παίρνοντας την ευθεία ελάχιστων τετραγώνων στο γραμμικό κομμάτι που προκύπτει και μπορούμε από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα x(hν) βρίσκουμε το ενεργειακό χάσμα $\mathbf{E_g}$ του ημιαγωγού.

Συντελεστής απόσβεσης(k) & Δείκτης Διάθλασης(n)

Έχοντας υπολογίσει το συντελεστή απορρόφησης α, σε συνδυασμό από την παρακάτω σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε τον συντελεστή απόσβεσης k[5].

$$\mathbf{k}=\frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{(Εξ.16)}$$

όπου α:συντελεστής απορρόφησης και λ:μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτονίου.

Από την εξίσωση του Fresnel

$$\mathbf{R}=\frac{(\mathbf{n}-1)^2+\mathbf{k}^2}{(\mathbf{n}+1)^2+\mathbf{k}^2} \quad \text{(εξ.17)}$$

Λύνοντας ως προς το δείκτη διάθλασης (n),την παραπάνω σχέση, προκύπτει η παρακάτω δευτεροβάθμια εξίσωση:

$$(1-R)n^2 - 2(1+R)n + (1-R)(1+k^2)=0$$

Η οποία με τη σειρά της έχει λύσεις:

$$\mathbf{n}_{\pm}=\frac{1+R}{1-R} \pm \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}$$

Με δεδομένο τελικά ότι ο δείκτης διάθλασης πρέπει να έχει θετικές τιμές, θα κρατήσουμε τη n_+ λύση .

Άρα τελικώς προκύπτει ότι : [5]

$$\mathbf{n}=\frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - \mathbf{k}^2} \quad \text{(εξ.18).}$$

4.2 Lamda 950 UV-Vis spectrophotometer Perkin Elmer

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήσαμε το Lamda 950 UV-Vis spectrophotometer Perkin Elmer.Πρόκειται για ένα φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης. Μετρήσαμε από το μακρινό υπέρυθρο(2500 nm) έως το υπεριώδες (250 nm) που είναι το μέρος του ηλιακού φάσματος που απορροφάει το οξείδιο του Νικελίου. Ακολουθεί μια εικόνα του φασματοφωτομέτρου.

Σχήμα 5:Φασματοφωτόμετρο Lamda 950 UV-Vis

Η δέσμη μας προέρχεται από την λάμπα Δευτερίου(D2) από τα 2500 nm έως τα 320 nm,οπού εκεί έχουμε την αλλαγή αυτής λάμπα βολφραμίου έως τα 250 nm[6].Η δέσμης μας αρχικά διασχίζει ένα μονοχρωμάτορα για να έχουμε την απομόνωση του εκάστοτε μήκους κύματος .Έπειτα περνάει από έναν οπτικό διάδρομο από διαφορές σχισμές και φακούς για να έχουμε καλή εστίαση αυτής.Το Lamda 950 φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης έτσι πριν πάρουμε μέτρηση για το δείγμα μας πρέπει πρώτα να λάβουμε μια δέσμη αναφοράς(Autozero) χωρίς να έχουμε τοποθετήσει κάποιο δείγμα στη διάταξη. Οι μετρήσεις που μας δίνει τη δυνατότητα το φασματοφωτόμετρο να λάβουμε είναι αυτές της διαπερατότητας(T),Απορρόφησης(A) και ανακλαστικότητας (R).

Μέτρηση Διαπερατότητας T(%) & Απορρόφησης A(%)

Έχοντας λάβει τη δέσμη αναφοράς μας τοποθετούμε το δείγμα μας μπροστά από τη σφαίρα ολοκλήρωσης του φασματοφωτομέτρου μας, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνες τόσο ποιοτικά όσο και πως είναι η σφαίρα ολοκλήρωσης στην πραγματικότητα εξωτερικά και εσωτερικά:

Σχήμα 6:Σφαίρα ολοκλήρωσης και Είσοδος Σφαίρας ολοκλήρωσης

Σχήμα 7 :Απεικόνιση μέτρησης Διαπερατότητας &Απορρόφησης

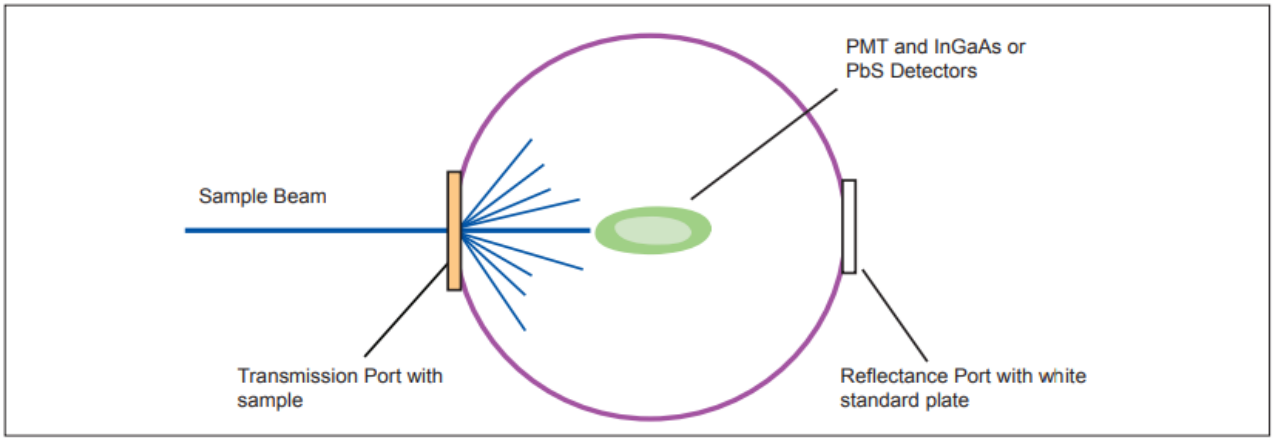


Figure Total transmittance.

Ακτινοβολώντας λοιπόν το δείγμα μας ένα ποσοστό της δέσμης μας διαπερνάει και καταλήγει στη σφαίρα ολοκλήρωσης σφαίρα ολοκλήρωσης μας είναι ουσιαστικά μια σφαίρα επικαλυμμένη Θειούχο Βάριο, που έχει 100% ανακλαστικότητα. Στο κάτω μέρος της βρίσκονται οι ανιχνευτές μολύβδου από τα 2500 nm έως τα 860 nm,έπειτα αλλάζουν σε ανιχνευτή τύπου φωτοπολλαπλασιαστή (860nm-250 nm).Μέσα λοιπόν σε αυτή τη σφαίρα ανιχνεύονται τα σκεδαζόμενα και μη φωτόνια, που έχουν διαπεράσει το δείγμα μας, από τους ανιχνευτές μας και καταγράφονται σε ποσοστό ως λόγος με την αρχική δέσμη αναφοράς μας(T(%))[6]. Η σφαίρα μας είναι κλειστή σε αυτή την περίπτωση και δεν έχουμε έξοδο φωτός. Για να πάρουμε απευθείας τιμές απορρόφησης από το φασματόμετρο αλλάζουμε τις ρυθμίσεις στο λογισμικό κρατώντας ίδια διάταξη, τότε έχουμε πάλι ουσιαστικά μέτρηση διαπερατότητας και

έπειτα έχουμε την πράξη **A(%)=log(100/T(%))** για την απόκτηση της τιμής A(%).Αυτή η μέτρηση χρησιμοποιείται κυρίως για υγρά που θεωρούμε μηδενική ανακλαστικότητα.

Μέτρηση Ανακλαστικότητας-R(%)

Αλλάζοντας την διάταξη μας και τοποθετώντας τώρα το δείγμα μας στο πίσω μέρος της σφαίρας ολοκλήρωσης αντικαθιστώντας το λευκό πλακίδιο που ήταν εκεί, παίρνουμε πάλι μετρήσεις της ανακλαστικότητας (R(%))[6] για τα διάφορα μήκη κύματος σε σχέση πάλι με την αρχική δέσμη αναφοράς. Το δείγμα μας είναι υπό γωνία 7 μοιρών για μην έχουμε κάθετη ανάκλαση που θα έχει ως αποτέλεσμα την έξοδο της δέσμης από τη σφαίρα ολοκλήρωσης. Μια ποιοτική απεικόνιση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Σχήμα 7:Μέτρηση Ανακλαστικότητας

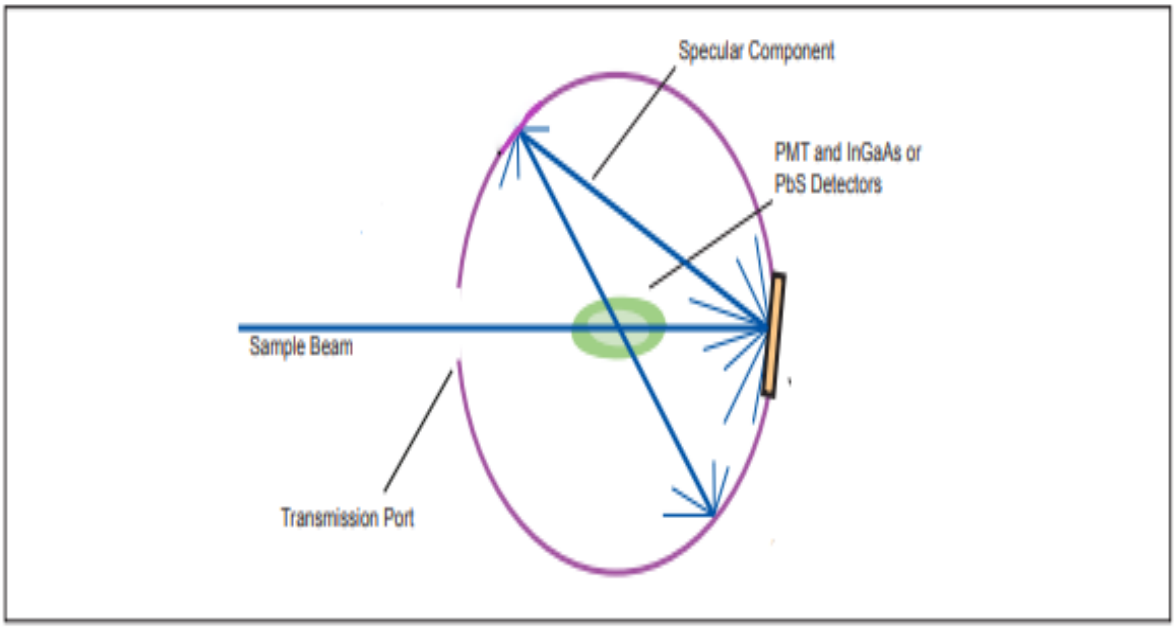


Figure Total reflectance.

Βιβλιογραφία:

[1]. M. Abdul-Gader Jafar, “Comprehensive formulations for the total normal-incidence optical reflectance and transmittance of thin films laid on thick substrates”, European International Journal of Science and Technology, 2(5) (**2013**) 214-274

[2]‘Σ.Τραχανάς’ Κβαντομηχανική Ι ,Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης(Π.Ε.Κ) 2011

[3]‘Ε.Οικονόμου’ ,Φυσική Στερεάς Κατάστασης Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης(Π.Ε.Κ) 2013

[4] J.I. Pankove “Optical Processes in Semiconductors”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (NJ) **1971**.

[5] Structural, morphological, optical and third order nonlinear optical response of spin-coated NiO thin films: An effect of N doping
V. Ganesha, L. Harithab, Mohd Anisc, Mohd Shkira, I.S. Yahiaa, Arun Singhd, S. AlFaifya,*

Solid State Sciences 86 (2018) 98–106

[6] Perkin Elmer,Lamda 950 spectrophotometer manual:
https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_Lambda950850650Americas.pdf

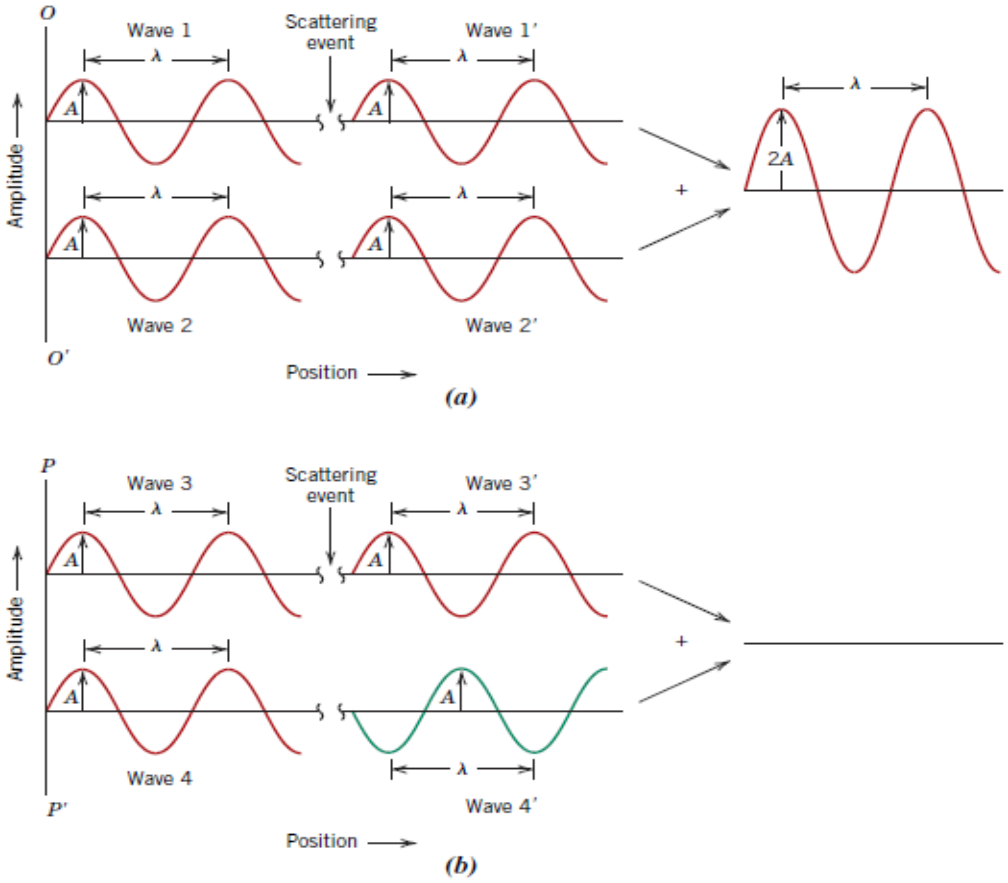
Κεφάλαιο 5

5.1 Περίθλαση ακτινών X- XRD

Μια μέθοδος για τον καθορισμό της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού είναι η μέθοδος της περίθλασης των ακτινών X, η εν συντομία XRD(X-Ray Diffraction).Ουσιαστικά εκμεταλλευόμενοι την κυματική φύση των ηλεκτρονίων, τοποθετώντας εμπόδια που η απόστασης μεταξύ τους είναι της τάξης μεγέθους της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (ακτίνες x), τότε έχουμε την περίθλαση της ακτινοβολίας που ανάλογα με τον εάν έχουμε ενισχυτική η καταστρεπτική συμβολή μπορούμε να ανιχνεύσουμε ή όχι την σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Η παρακάτω εικόνα [1] μας δείχνει την ενισχυτική και καταστρεπτική δυο κυμάτων και ποιες είναι οι προϋποθέσεις τους

Σχήμα 1 :Συμβολή Κυμάτων

.



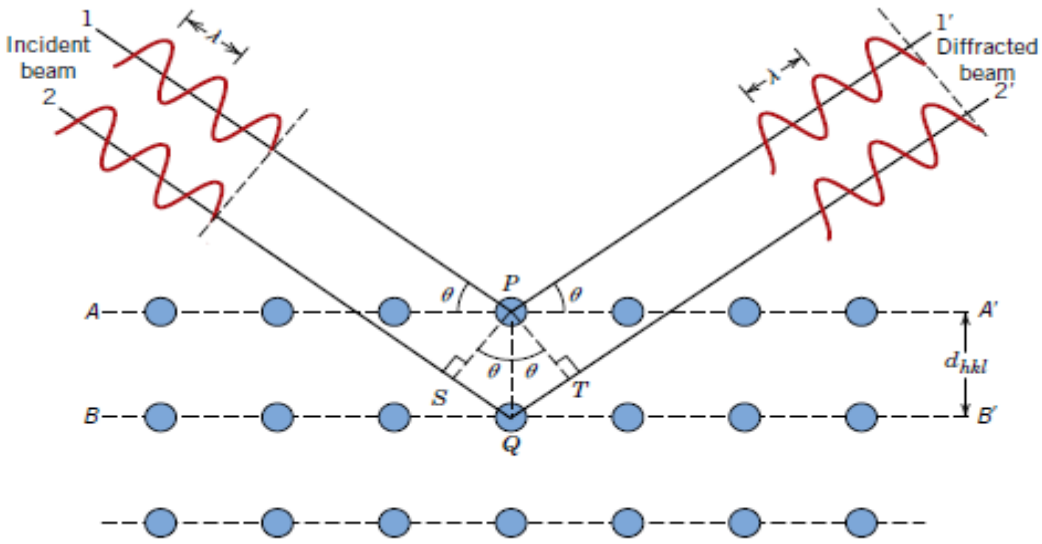
Στην πρώτη περίπτωση (1a) βλέπουμε την ενισχυτική συμβολή κυμάτων που λαμβάνει χώρα όταν η απόσταση της διαδρομής του είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ, τότε λοιπόν τα δύο κύματα είναι σε φάση και ως αποτέλεσμα έχουμε ένα κύμα ίδιας φάσης άλλα διπλάσιου πλάτους. Άρα δηλαδή έχουμε ενίσχυση του αρχικού σήματος. Στη δεύτερη περίπτωση(1b) βλέπουμε την καταστρεπτική

συμβολή η οποία επιτυγχάνεται όταν η διαφορά διαδρομής των δύο κυμάτων είναι ημι-ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκος κύματος λ. Σε αυτή την περίπτωση βλέπουμε ότι τα κύματα έχουν αντίθετη φάση με αποτέλεσμα να έχω αναίρεση των δύο κυμάτων που έχει έως αποτέλεσμα την καταστροφή του σήματος μας και την αποτυχία ανίχνευσης του από τυχόν ανιχνευτή.

Νόμος του Bragg

Οι ακτίνες X είναι υψηλής ενέργειας Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και μικρού μήκους κύματος, άρα ένα μέρος της προσπίπτουσα δέσμη ακτινών X πάνω σε ένα αντικείμενο σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις από τα δέσμια ηλεκτρόνια των ατόμων καθώς και από τυχόντα ιόντα που βρίσκονται στη διαδρομή της. Αυτό που κάνει της ακτίνες X κατάλληλες για την διερεύνηση της δομής της ύλης είναι ότι το μήκος κύματος είναι της τάξης μεγέθους της απόστασης των ατόμων. Μια καλή εικόνα για να καταλάβουμε την περίθλαση των ακτινών X,μετά τη πρόπτωσή τους σε ένα εμπόδιο(π.χ. δείγμα) είναι η παρακάτω:[1]

Σχήμα 2:Διαδρομή & Συμβολή ακτινών X



Βλέπουμε λοιπόν από το παρακάτω σχήμα ότι για να έχουμε ενισχυτική συμβολή θα πρέπει η παραπάνω διαδρομή που κάνει η δέσμη 2 να ισούται με ακέραιο πολλαπλάσιο(n) του μήκους κύματος λ. Το οποίο γράφεται αλλιώς έως:

$$n\lambda=SQ+QT \quad (\text{εξ.}1)$$

Το οποίο μπορούμε να το εκφράσουμε συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των ατόμων και του ημιτόνου του θ και προκύπτει ότι :

$$n\lambda=d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta$$

δηλαδή προκύπτει τελικώς η παρακάτω εξίσωση που είναι γνωστή έως ο νόμος του Bragg:[1]

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{εξ.2})$$

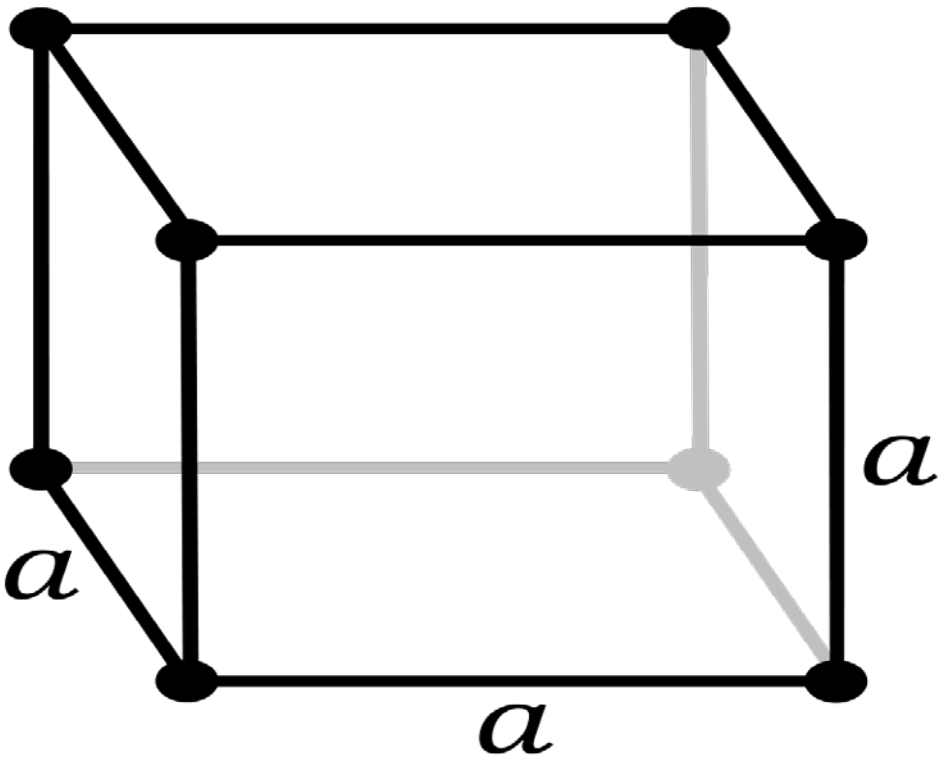
όπου το n:τάξη της ανάκλασης(0,1,2,..),hkl:οι δείκτες Miller του επιπέδου που προκαλεί τη σκέδαση,d_{hkl}: είναι η απόσταση παράλληλων επιπέδων και sinθ το ημίτονο της γωνίας πρόπτωσης έως προς το κάθετο επίπεδο.

Ο παραπάνω τύπος λοιπόν μας δίνει την εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε τελικώς για τον υπολογισμό του d_{hkl} με τάξη ανάκλασης ίση με την μονάδα προκύπτει τελικώς ότι:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{εξ.3})$$

Εκμεταλλευμένοι ότι το NiO έχει κυβική μοναδιαία κυψελίδα όπως αυτή του παρακάτω σχήματος :

Σχήμα 3:Κυβική Μοναδιαία κυψελίδα



Δηλαδή όπως βλέπουμε παραπάνω όλες παράμετροι του πλέγματος(μήκος ακμής του κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας) είναι όλες ίσες μεταξύ τους με α. Προκύπτει λοιπόν ότι για να υπολογιστεί η παράμετρος του πλέγματος **α** πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη παρακάτω σχέση.[1]

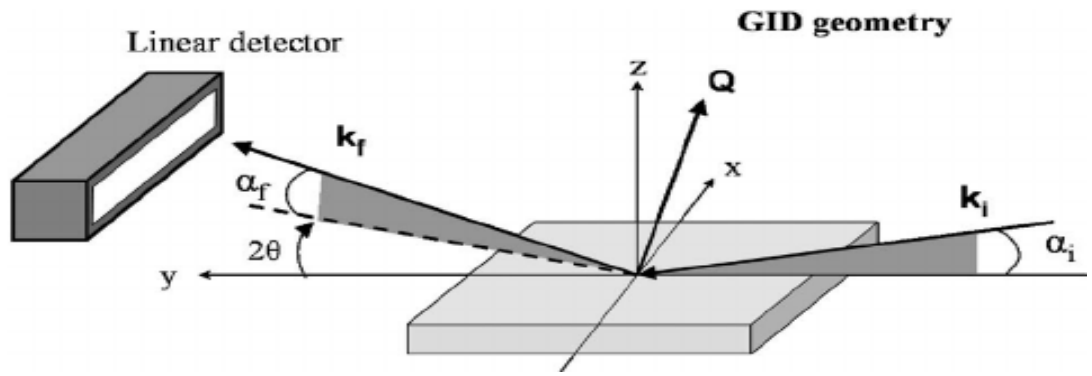
$$\alpha = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{εξ.4})$$

5.2 Φασματομετρία Περίθλαση ακτινών Χ Οριζόντιας πρόσπτωσης

GIXD:Grazing Incidence XRD

Η μέθοδος ooριζόντιας πρόσπτωσης GIXD[2] είναι μια παραλλαγή της κλασικής μεθόδου XRD,με την μεγάλη διαφορά ότι ακτίνες Χ προσπίπτουν υπό μικρή γωνία(γενικά <5°) στην περίπτωση μας η γωνία πρόσπτωσης ως προς το δείγμα ήταν **1.6°**.Μια ποιοτική παράσταση της μεθόδου είναι η ακόλουθη.

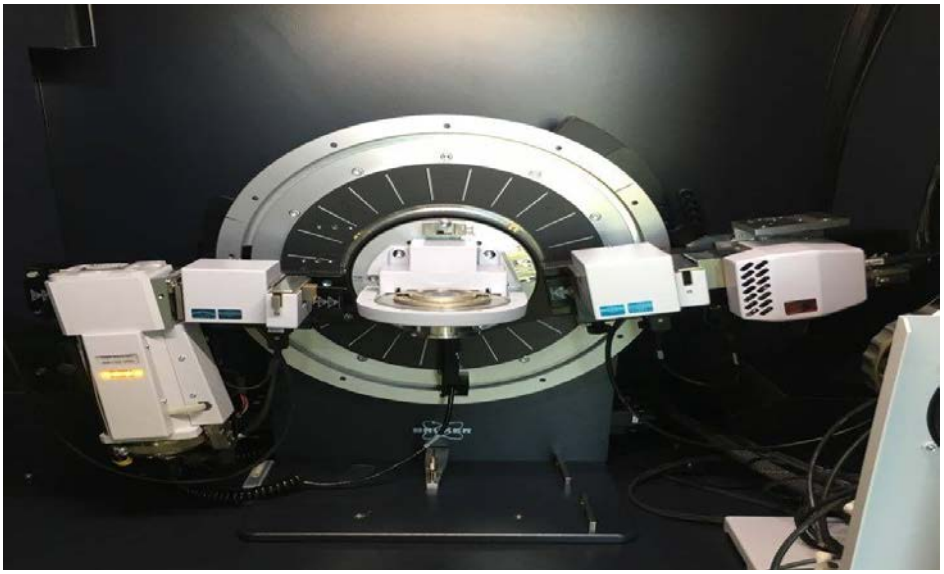
Σχήμα 4:Γεωμετρία της GIXD



Στη μέθοδο GIXD έχουμε σταθερή την πηγή των ακτινών Χ και έχουμε μόνο τον ανιχνευτή να διαγράφει γωνία 2θ από τις 20□ έως τις 90□ με βήμα 0.02□.Έχοντας μικρή γωνία πρόσπτωσης(α_i) μας δίνεται η δυνατότητα να εστιάσουμε στην πάνω επιφάνεια του δείγματος και να έχουμε όσο γίνεται το λιγότερο αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα, το οποίο είναι το επιθυμητό όταν θέλουμε να μετρήσουμε λεπτά υμένια με πάχος της τάξης των μερικών δεκάδων nm ή και της τάξεως 100-200 nm.

Για τις μετρήσεις μας χρησιμοποιήθηκε το XRD D8 Advance της Bruker, το οποίο απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα:

Σχήμα 5:Πειραματική Διάταξη Οργάνου



Παρατηρώντας το σχήμα 5,αριστερά βλέπουμε την ακίνητη πηγή των ακτινών Χ(**Cu-K ακτινοβολία α**) ,στο μέσο της διάταξης βρίσκεται το δείγμα μας το οποίο είναι τοποθετημένο πάνω σε μαγνητική βάση πυριτίου και δεξιά βλέπουμε τον ανιχνευτή που κινείται από τις 20□ έως τις 90□.

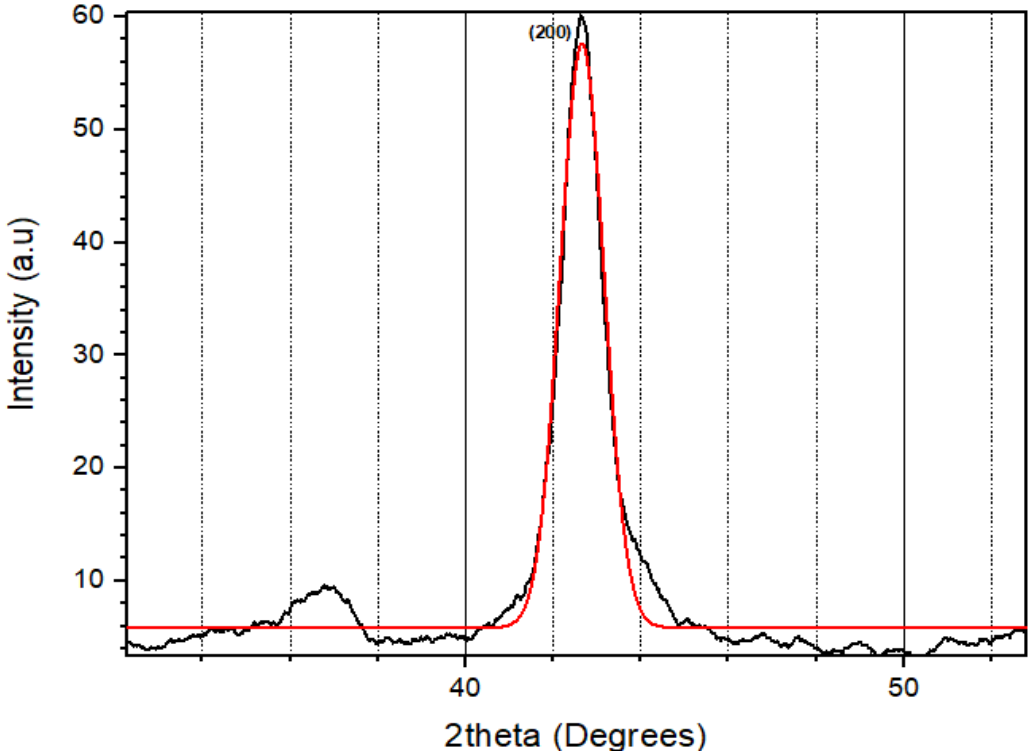
Χαρακτηριστικά GIXD

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά[2] της μεθόδου GIXD είναι ότι βάθος διαίσθησης παραμένει σταθερό σε όλη διάρκεια της μέτρησης, λόγω ότι η πηγή των ακτινών Χ παραμένει σταθερή. Με το να έχουμε μικρή γωνία πρόσπτωσης επίσης επικεντρωνόμαστε κυρίως στην πάνω επιφάνεια του δείγματος, αποφεύγοντας έτσι θόρυβο και ανεπιθύμητες κορυφές λόγο υποστρώματος.

Υπολογισμός μεγέθους Κρυσταλλίτη

Έχοντας τα πειραματικά διαγράμματα της μεθόδου GIXD,διαλέγοντας την πιο έντονη και ευδιάκριτη κορυφή μπορούμε να υπολογίσουμε το μέγεθος του κρυσταλλίτη.

Σχήμα 6:Τυπική κορυφής NiO



Αρχικά προσεγγίζουμε την κορυφή μας σαν μια Γκαουσιανή κατανομή(κόκκινη γραμμή),εάν εξαλείψουμε τους παράγοντες του οργάνου, διαπλάτυνση στη κορυφή μας καθώς και μετακίνηση της γωνίας 2θ από δύο παράγοντες: από τη παραμόρφωση του πλέγματος και από το μέγεθος του κρυσταλλίτη **(D).** Χρησιμοποιώντας την

εξίσωση του Scherrer[3](Scherrer equation) για το μέγεθος του κρυσταλλίτη προκύπτει ότι:

$$\mathbf{D(nm)}=\frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \text{ (εξ.4)}$$

Όπου η σταθερά του Scherrer **K=0.9**,το μήκος κύματος των προσπιπτόντων ακτινών X **λ=0.15406nm**,το πλάτος στο ημι-ύψος(Full width at half maximum-**FWHM**) **β(ακτίνια)** της κορυφής, και **θ(ακτίνια)** είναι το μισό της γωνίας περίθλασης (2θ/2) του σημείου της κορυφής.

Υπολογισμός Παραμόρφωσης Πλέγματος(Lattice Strain)

Όπως αναφέραμε διαπλάτυνση της κορυφής μας καθώς και μετακίνηση της γωνίας 2θ μπορεί να επέλθει και από την παραμόρφωση του πλέγματος(ε_w) λόγω προσμίξεων η ατελειών .Έχοντας προσεγγίσει πάλι την κορυφή μας σαν μια γκαουσιανή κατανομή μπορούμε με την μέθοδο των Williamson-Hall[4]να υπολογίσουμε τη παραμόρφωση του πλέγματος με την χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\varepsilon_w=\frac{\beta cot\theta}{4} \text{ (εξ.5)}$$

όπου **β(ακτίνια)** είναι το πλάτος στο ημι-ύψος(FWHM) της γκαουσιανής κατανομής και **θ(ακτίνια)** το μισό της τετμημένης του σημείου της κορυφής γκαουσιανής κατανομής.

Βιβλιογραφία:

[1] WILLIAM D. CALLISTER, JR. & DAVID G. RETHWISCH, ‘Materials Science

[2] Scott A Speakman , Ph.D , Basics of X-Ray Powder Diffraction:Training to Become an Independent User of the X-Ray SEF at the Center for Materials Science and Engineering at MIT

[3] Ahmad Monshi*, Mohammad Reza Foroughi#, Mohammad Reza Monshi **,** Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD,
World Journal of Nano Science and Engineering, 2012, 2, 154-160
doi:10.4236/wjnse.2012.23020

[4] A. R. Stokes & A. J. C. Wilson, THE DIFFRACTION OF X RAYS BY DISTORTED CRYSTAL AGGREGATES-I, 1944 Proc. Phys. Soc. 56 174
DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/30

Κεφάλαιο 6

Εναπόθεση δειγμάτων μελέτης

Χρησιμοποιώνας λοιπόν την μέθοδο του R.F sputtering με τις παρακάτω συνθήκες,χωρίς θερμαινόμενο υπόστρωμα, εναποθέσαμε,πάνω σε πυρρίτιο και γυαλί fused silica, τα δείγματα που παραθέτοντε στο παρακάτω πίνακα. Τα δείγματα που υπέστησαν θερμική κατεργασία (300°C, N_2, 15min) θα συμβολίζονται με TT (Thermal Treatment).

NiO: N Target Ni, 300W, 5 mTorr, Substrates: fused silica, low-R Si

	Flow rates ratio (%)			Depo. Time (min)	Thickness (nm)		Depo rate (nm/min)	
	Ar	O_2	N_2		Si	glass	Si	glass
NN16	50	50	0	126	150	148.3	1.11	1.10
NN14	50	40	10	90	130	126.2	1.44	1.40
NN13	50	25	25	127	129.5	136.8	1.02	1.08
NN15	50	10	40	180	123.5	194.0	0.69	1.08
NN16	50	50	0	126	150	148.3	1.11	1.10
NN10	87.2	2.8	0	100	167	150	1.67	1.50
NN9	50	2.8	42.2	130	165	117	1.27	0.90
NN8	10	2.8	87.2	120	85	82	0.71	0.68
NN7	5	47.5	47.5	220	157	128	0.71	0.58
NN11	25	37.5	37.5	151	168	182	1.11	1.20
NN13	50	25	25	127	129.5	136.8	1.02	1.08
NN12	70	15	15	126	135	166	1.07	1.32

Κεφάλαιο 7
Παραλλαγές της μεθόδου του Tauc

Ανάλογα με τις μετρήσεις που έχουμε λάβει και κατά πόσο ακριβείς θέλουμε να είμαστε στην ανάλυση μας μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε κάποιες διαφορετικές προσεγγίσεις.

Α. Μετρώντας T & R:

$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}$ οπότε προκύπτει:

$$\alpha_1 = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4TR^2}}{2T}\right) \quad (εξ.1)$$

Αν $e^{-2\alpha d}$ πολύ μικρό (π.χ. για d=150 nm,$\alpha=2x10^5 cm^{-1}$ τότε $e^{-2\alpha d}=0.05$)

τότε **:** $T = (1-R)^2 e^{-\alpha d}$ οπότε προκύπτει:

$$\alpha_2 = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{(1-R)^2}{2T}\right) \quad (εξ.2)$$

Β.Μετρώντας μόνο T και θεωρώντας R=0

τότε : $T = e^{-\alpha d}$ απ' όπου:

$$\alpha_3 = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (εξ.3)$$

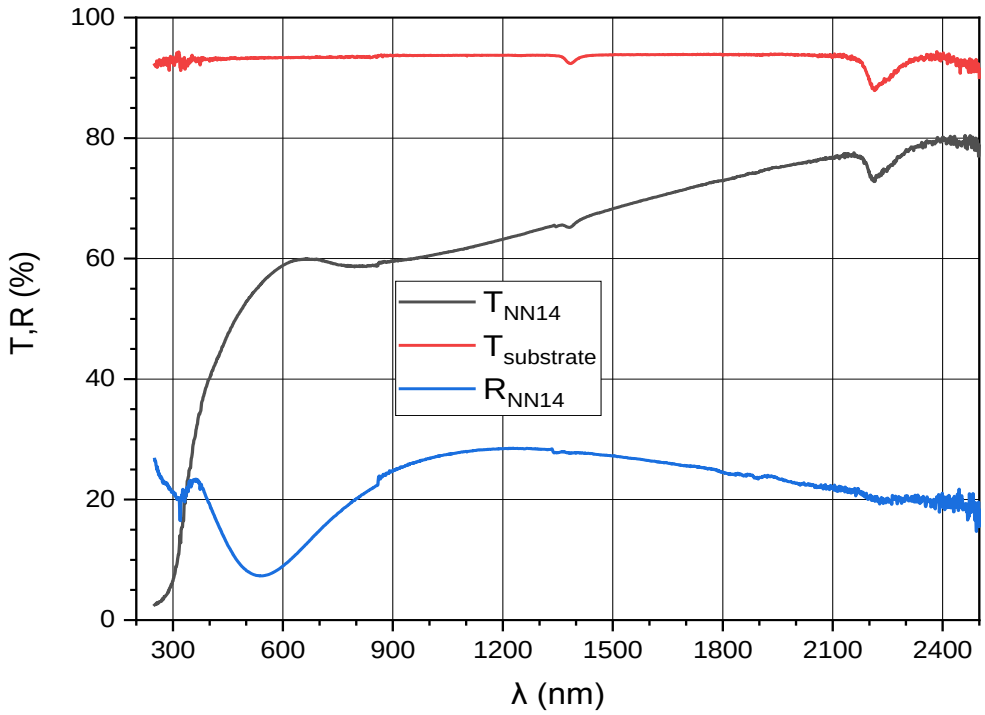
Γ. Μετρώντας μόνο Α(απορρόφηση)

Από το νόμο Beer-Lambert: **A=log(1/T)** τότε **T = 10**$^{-A}$ = $e^{-\alpha d}$ απ' όπου προκύπτει:

$$\alpha_4 = 2.303A/d \quad (εξ.4)$$

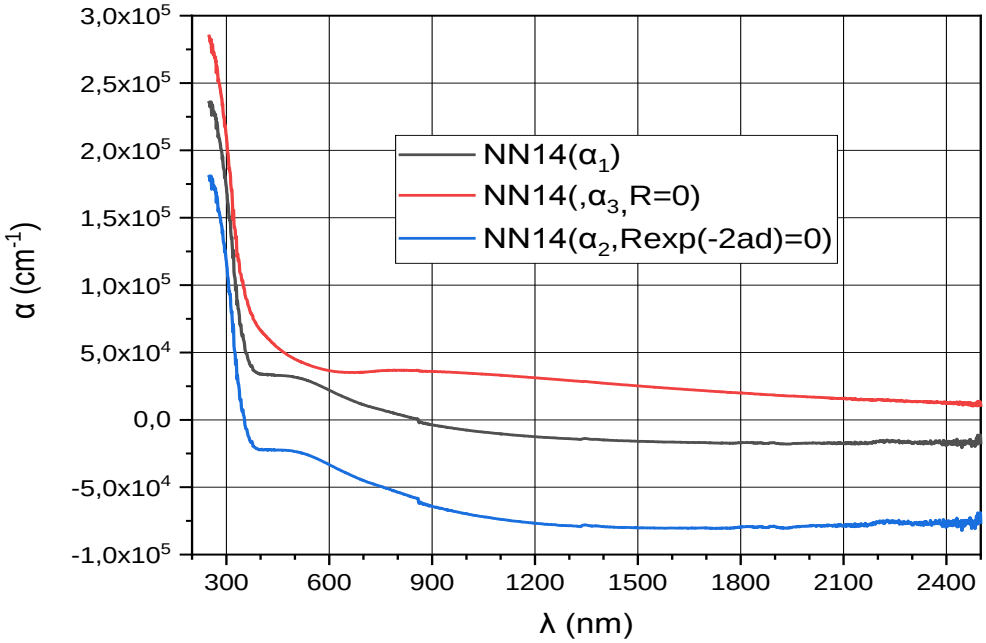
Επιλέγοντας λοιπόν ένα τυπικό δείγμα το NN14(Πίνακας παρασκευής σελ 31),χρησιμοποιώντας τις παραπάνω εξισώσεις, εξετάσαμε τις τυχούσες διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των διαφόρων προσεγγίσεων. Αρχικά μετρήσαμε την διαπερατότητα, ανακλαστικότητα του δείγματος και του υποστρώματος.

Διάγραμμα 1 NN14:T&R- λ



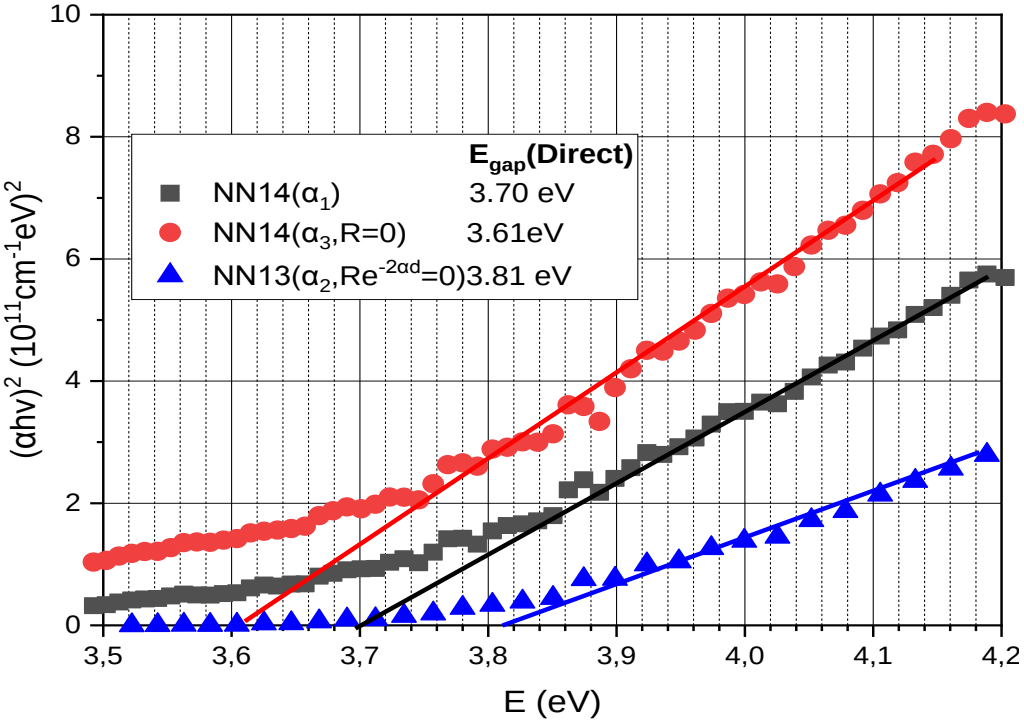
Έπειτα χρησιμοποιώντας τους τύπους $\alpha_1 \alpha_2$ και α_3 υπολογίσαμε τις διαφορές τιμές που προκύπτουν για τον συντελεστή απορρόφησης **α**. Παραθέτονται στο παρακάτω γράφημα οι αντίστοιχες καμπύλες.

Διάγραμμα 2 NN14:α-λ

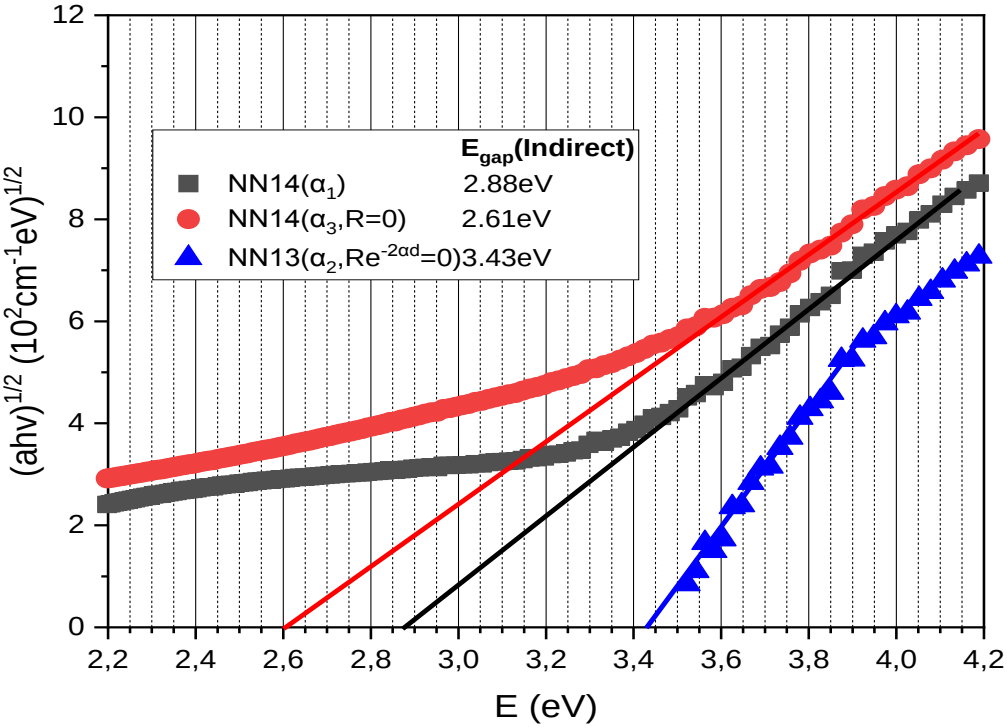


Έπειτα για να προσδιορίσουμε το άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα του δείγματος μας κατασκευάσαμε τα διαγράμματα $(\alpha h\nu)^2$-E και $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E.

Διάγραμμα 3 NN14:$(\alpha h\nu)^2$-E



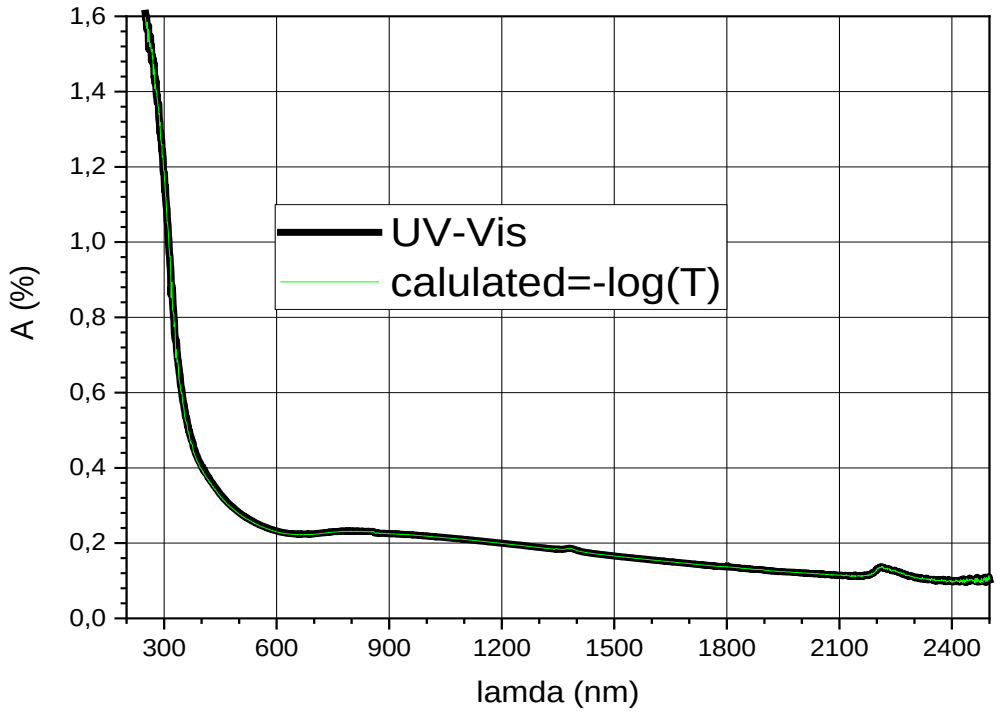
Διάγραμμα 4 NN14:$(\alpha h\nu)^{1/2}$-E



Έπειτα μετρώντας την απορρόφηση από το φασματοφωτόμετρο και χρησιμοποιώντας τον τύπο α_4,κατασκευάσαμε πάλι τα παραπάνω διαγράμματα. Αρχικά παραθέτουμε το διάγραμμα της Απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος, καθώς και την

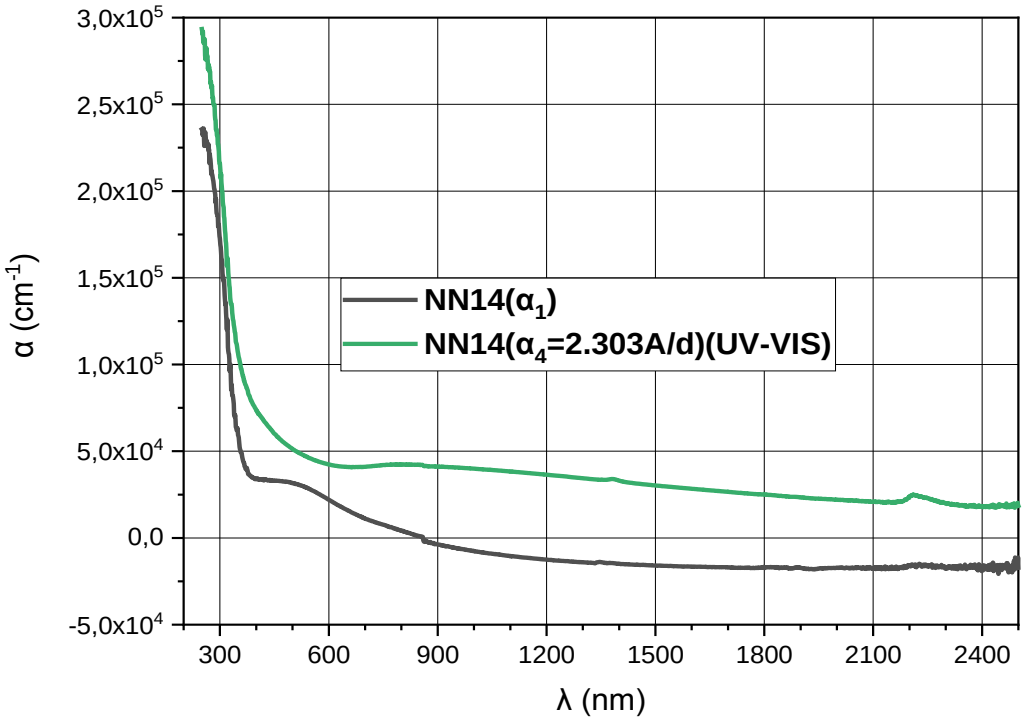
επαλήθευση της διεργασίας που ακολουθεί το μηχάνημα για να μας δώσεις τις τιμές του **A.**

Διάγραμμα 5 NN14:A-λ



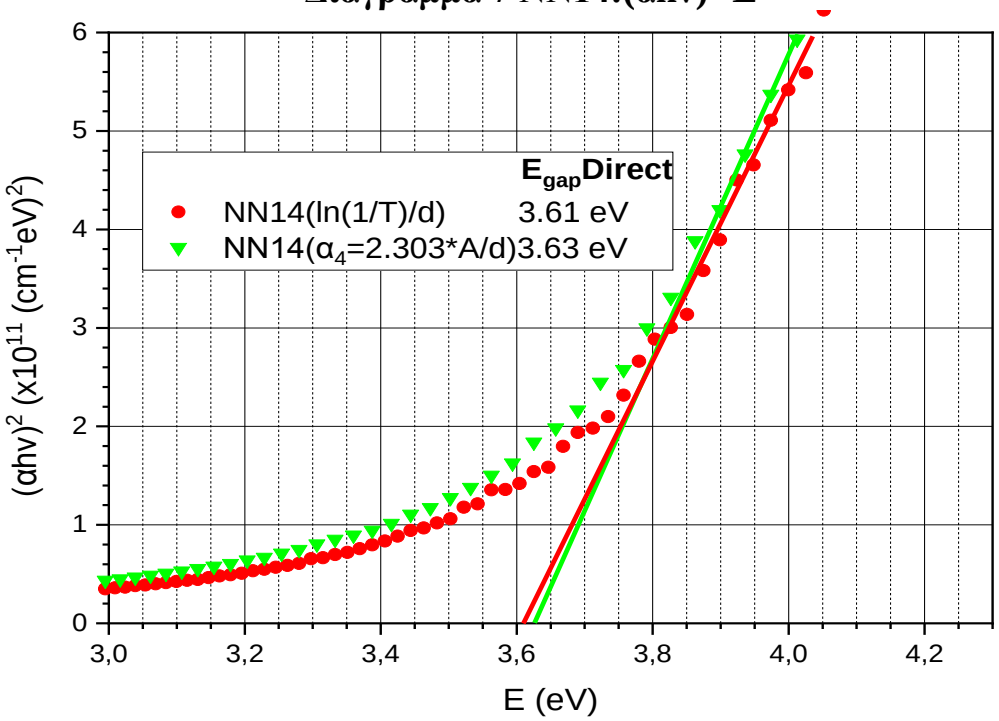
Έπειτα υπολογίσαμε πάλι στον συντελεστή απορρόφησης **α**, από την εξίσωση α_4.

Διάγραμμα 6 NN14:α-λ

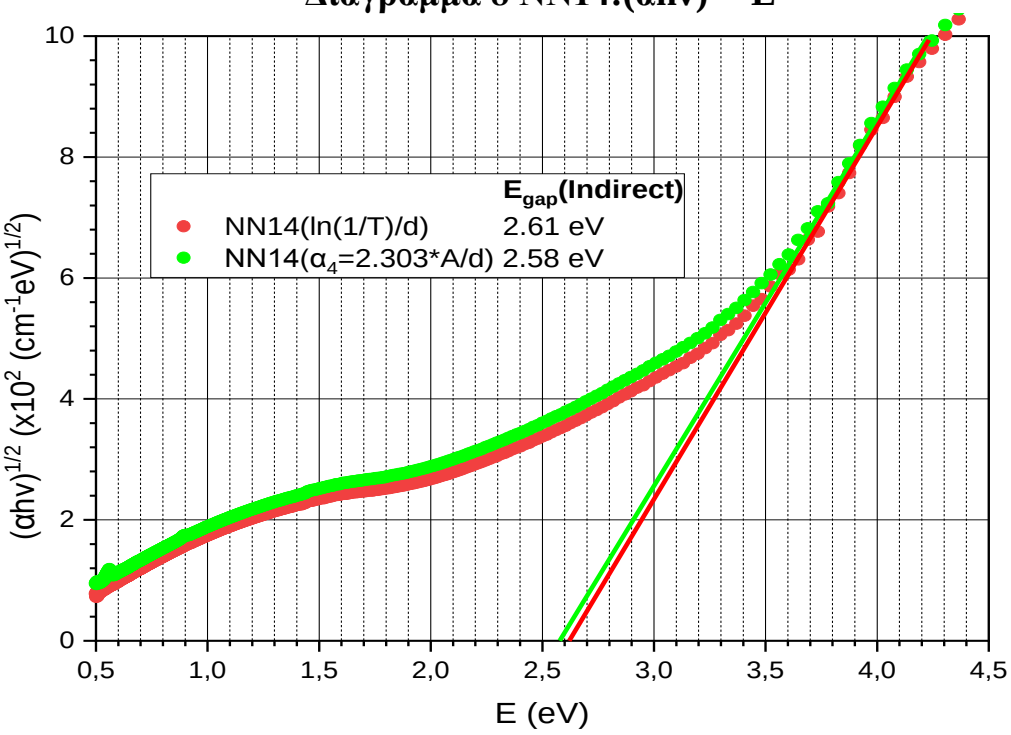


Ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία όπως και παραπάνω κατασκευάσαμε τα ανάλογα διαγράμματα για τον υπολογισμό του άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος.

Διάγραμμα 7 NN14:(αhν)^2-E



Διάγραμμα 8 NN14:(αhν)$^{1/2}$-E



Βάσει λοιπόν τον παραπάνω υπολογισμών προέκυψαν τα συμπεράσματα που παραθέτονται στον παρακάτω Πίνακα.

ΜΕΘΟΔΟΣ	**Direct E_{gap} (eV)**	**α<0 έως λ(nm)**	**Indirect E_{gap} (eV)**	**Αποκλίσεις - Σχόλια**
$\alpha_1 = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{(1-R)^2+\sqrt{(1-R)^4+4TR^2}}{2T}\right)$	3.70	860	2.88	Ενδιάμεση τιμή ενεργειακού χάσματος σε σχέση με α_2 και α_3.Αρνητικές τιμές του α λόγω μεγάλης διαπερατότητας του δείγματος για μικρά λ.
$\alpha_2 = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{(1-R)^2}{2T}\right)$	3.81	353	3.43	Παρόμοια διαγράμματα με α_1 μεγαλύτερες E_{gap} τιμές λόγο απουσίας του δεύτερου όρου στο αριθμητή, επάγεται λιγότερη απορρόφηση, για τον ίδιο λόγο έχω και περισσότερες αρνητικές τιμές.
$\alpha_3 = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{1}{T}\right)$	3.61	α>0 πάντα	2.61	Βελτίωση του θορύβου(α-λ) λόγο R ειδικά για μεγάλα λ, αναμενόμενα μικρότερες τιμές για E_{gap},αφού θεωρούμε εντονότερη απορρόφηση αγνοώντας την R.
$\alpha_4 = 2.303A/d$	3.63	α>0 πάντα	2.58	Πρακτικά ίδιο με το α_3,μικρές διαφορές λόγω διόρθωσης του T με το υπόστρωμα.

Βιβλιογραφία:

[1] J.I. Pankove “Optical Processes in Semiconductors”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (NJ) **1971**

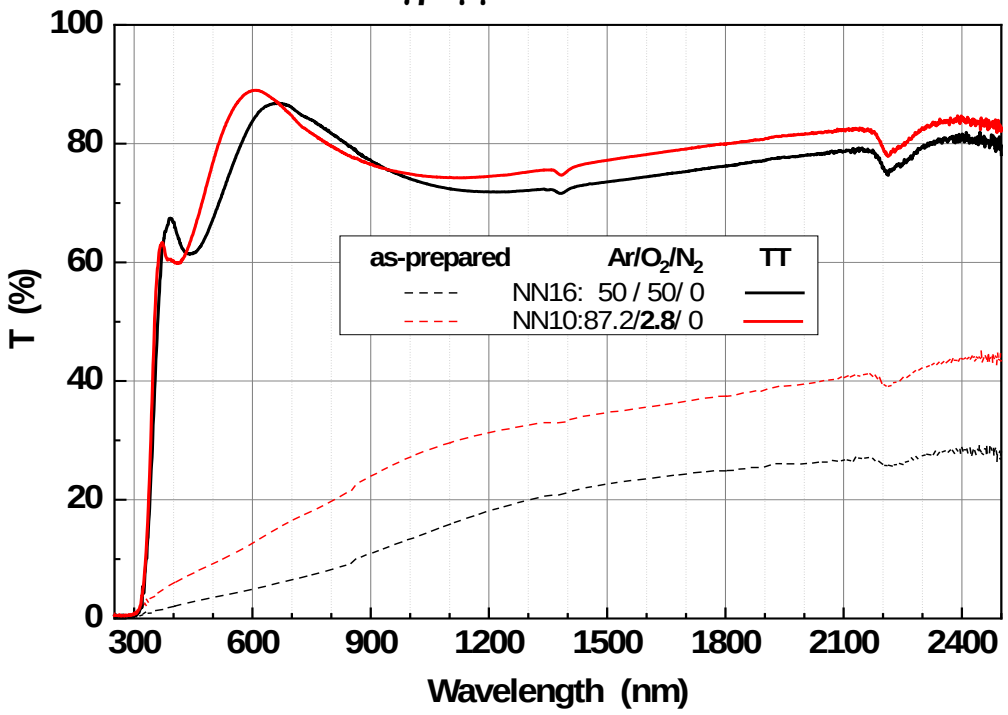
[2] SAID BENRAMACHE, YACINE AOUN, SAID LAKEL, BOUBAKER BENHAOUA and CHAHRAZED TORCHI, “The calculate of optical gap energy and urbach energy of Ni12xCoxO thin films”, Sådhanå (2019) 44:26 Indian Academy of Sciences ,https://doi.org/10.1007/s12046-018-1003-y

[3] Frank E. Hoge and Anthony Vodacek &Neil V. Blough, “Inherent optical properties of the ocean: Retrieval of the absorption coefficient of chromophoric dissolved organic matter from fluorescence measurements”, Limnol. Oceanogr., 38(7), 1993, 1 394-14020 1993, by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc

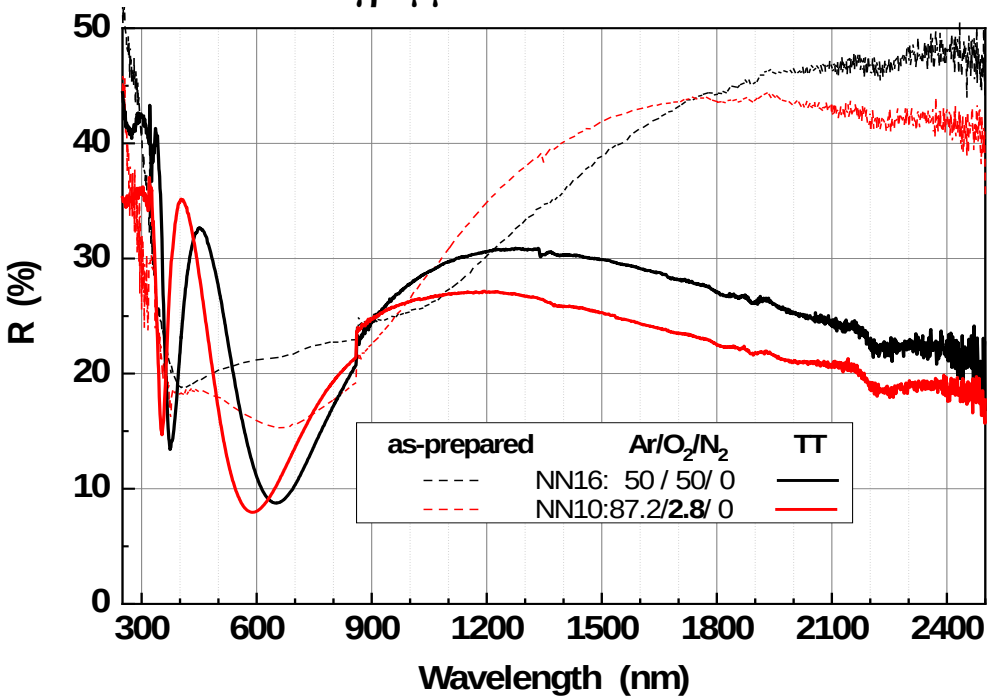
Κεφάλαιο 8
Μελέτη Οπτικών και Δομικών ιδιοτήτων NiO
8.1 Οπτικές ιδιότητες

Έχοντας εναποθέσει το NiO σε δύο διαφορετικές περιεκτικότητες O_2 στο πλάσμα, χωρίς κάποιο εμπλουτισμό αζώτου, μελετήσαμε τις οπτικές ιδιότητες του καθώς και τυχούσες διαφορές που προέκυψαν από τις δύο εναποθέσεις. Αρχικά μετρήσαμε την διαπερατότητα και ανακλαστικότητα συναρτήσει του μήκους κύματος.

Διάγραμμα 1 NiO: T-λ

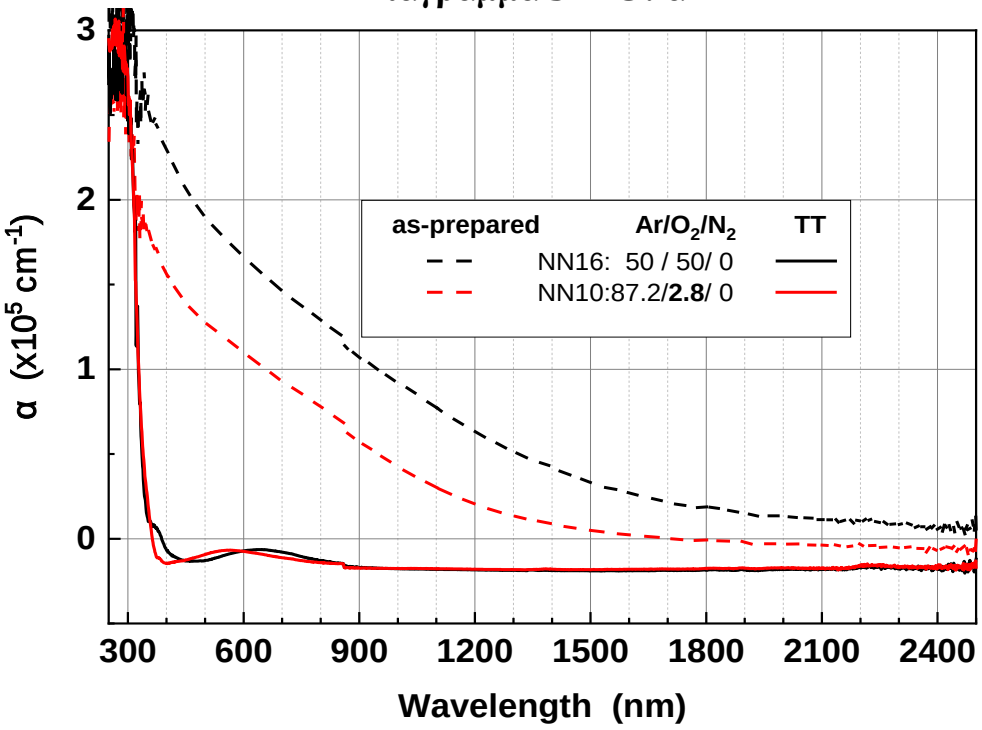


Διάγραμμα 2 NiO: R-λ



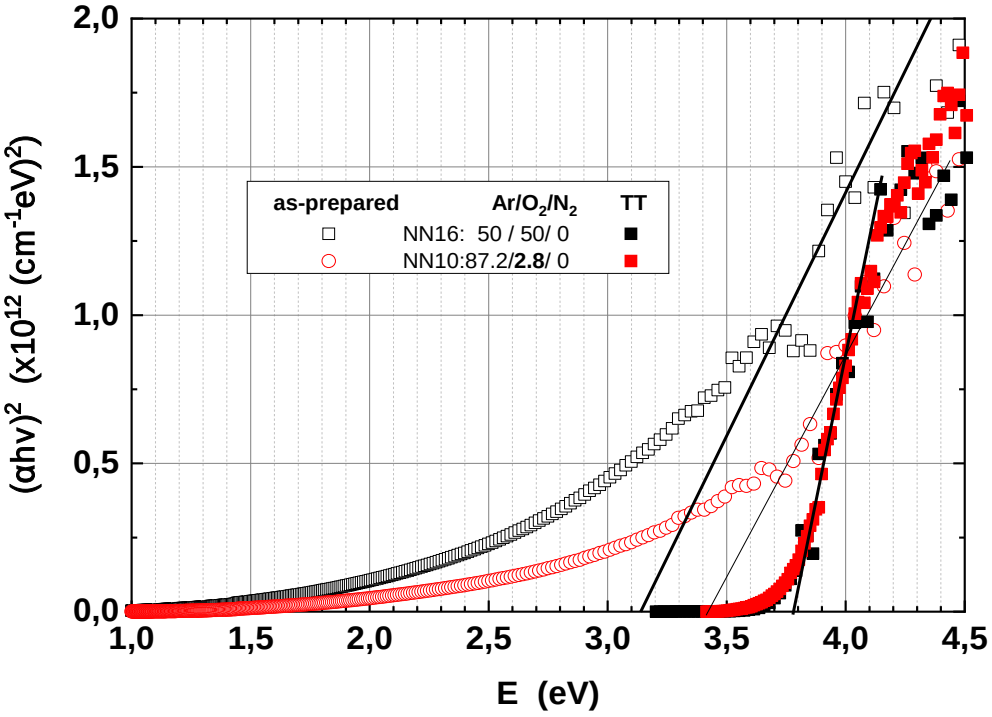
Χρησιμοποιώντας την εξίσωση α_1 λοιπόν χρησιμοποιώντας και την διαπερατότητα καθώς και την ανακλαστικότητα που μετρήσαμε, κατασκευάσαμε το παρακάτω διάγραμμα για τον συντελεστή απορρόφησης.

Διάγραμμα 3 NiO: α-λ

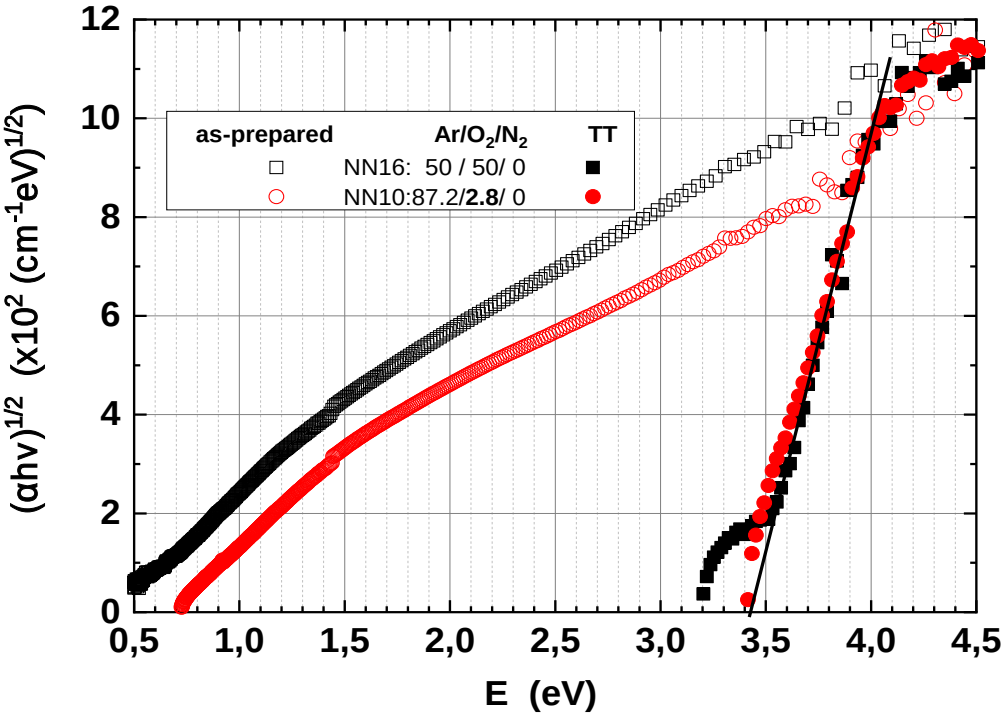


Έπειτα για να προσδιορίσουμε το άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα του δείγματος μας κατασκευάσαμε τα διαγράμματα $(\alpha h\nu)^2$-E και $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E.

Διάγραμμα 4 NiO: $(\alpha h\nu)^2$-E



Διάγραμμα 5 NiO: $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E



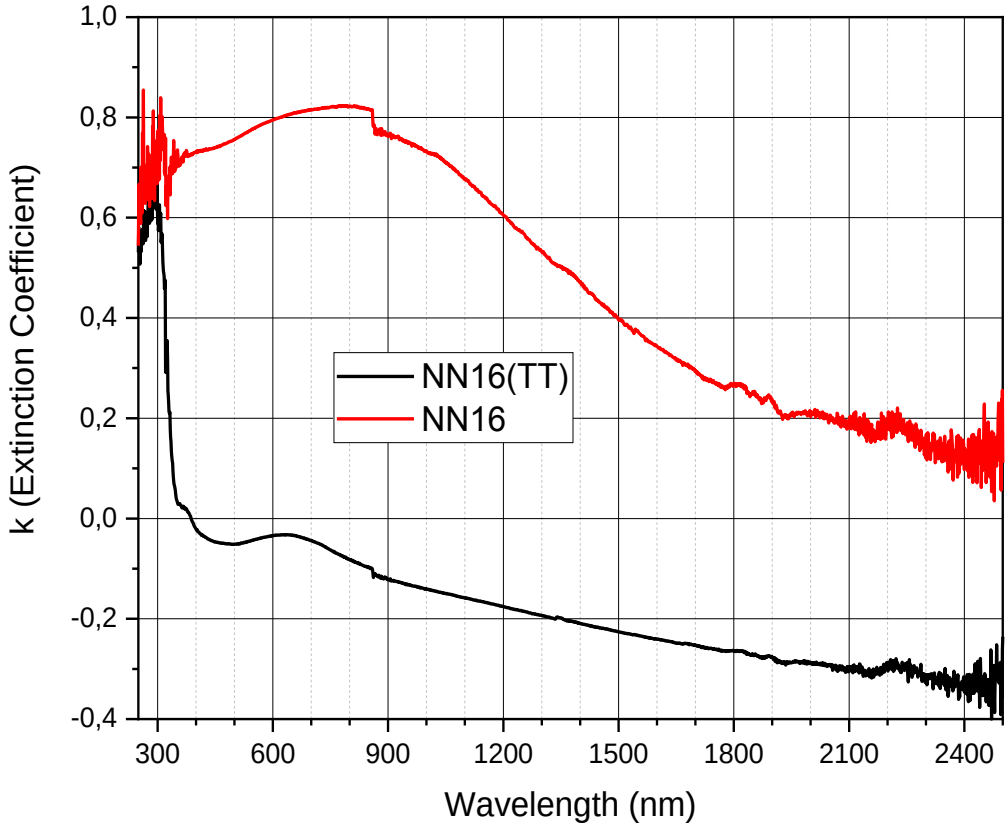
Από τα παραπάνω διάγραμμα λοιπόν υπολογίσαμε τα άμεσα και έμμεσα ενεργειακά χάσματα και παραθέσαμε τα αποτελέσματα μας στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1 NiO:Άμεσο και έμμεσο Ενεργειακό χάσμα

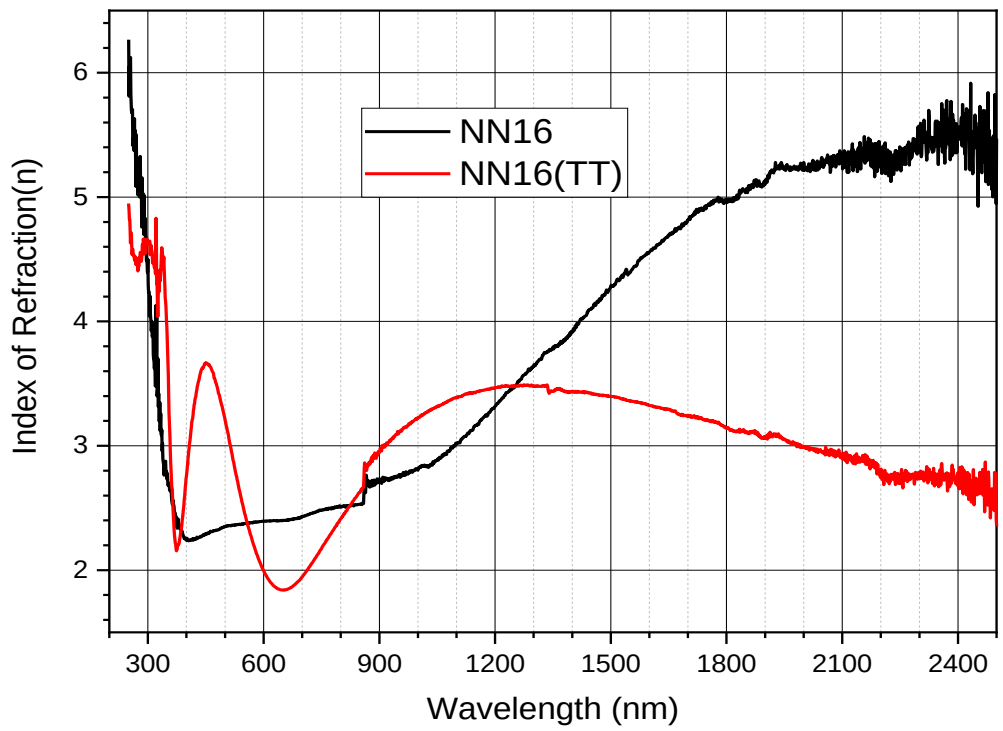
Δείγμα	E_{gap} Direct(eV)		E_{gap} Indirect(eV)	
	As	TT	As	TT
NN16	2.83	3.755	-	3.45
NN10	3.415	3.775	1.855	3.395

Έπειτα συνεχίσαμε, υπολογίζοντας το συντελεστή απόσβεσης(k),καθώς και το δείκτη διάθλαση(n) για το δείγμα NN16.

Διάγραμμα 6 NiO:Συντελεστής απόσβεσης-λ



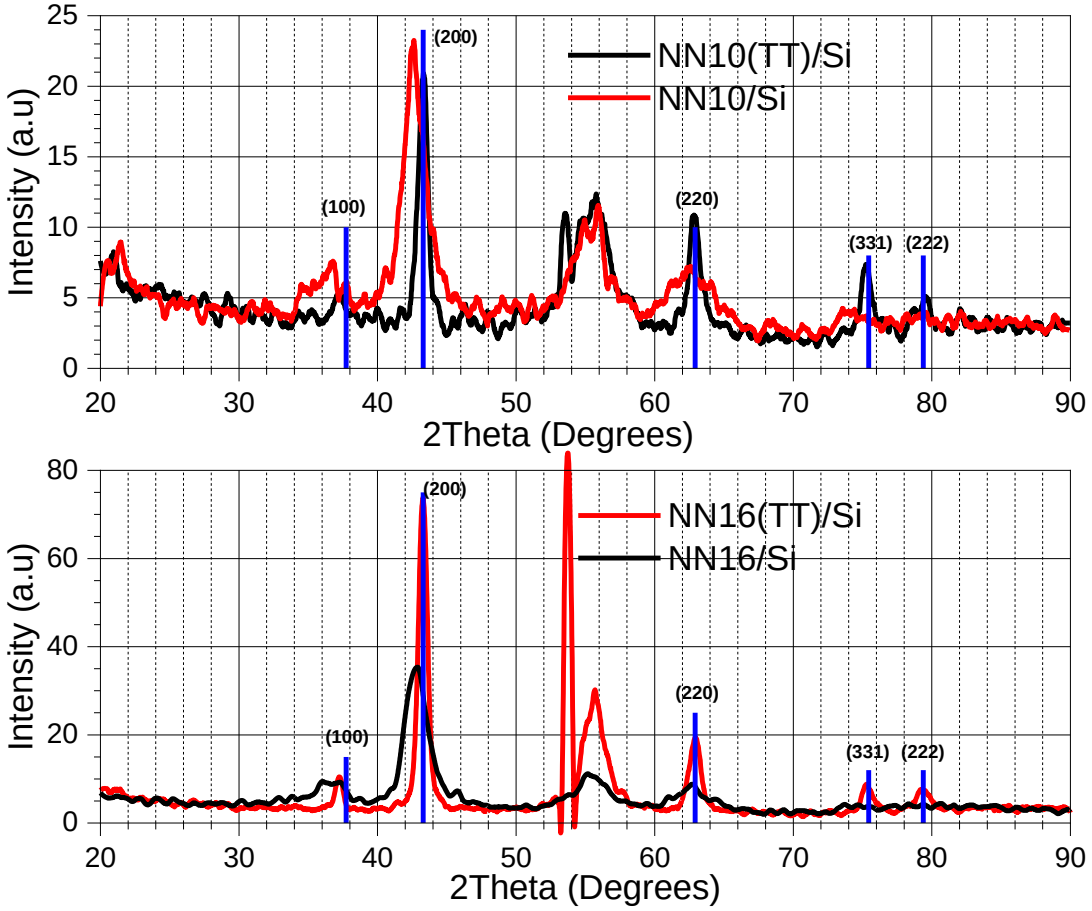
Διάγραμμα 7 NiO:Δείκτης διάθλασης-λ



8.2 Δομικές ιδιότητες

Έπειτα όταν τελειώσαμε με τις οπτικές μετρήσεις. Συνεχίσαμε μελετώντας τις δομικές ιδιότητες του NiO,μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτινών x οριζόντιας πρόσπτωσης 1.6 μοίρες(Grazing incidence XRD,σύντομα GIXD).Παραθέτουμε λοιπόν τα παρακάτω γραφήματα GIXD για τα δείγματα NN16 & NN10 πρίν και μετά την θερμική διεργασία. Οι κορυφές μεταξύ 53-57° προέρχονται από το υπόστρωμα πυριτίου.

Διάγραμμα 6 NiO: GIXD



Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίσαμε για τα δείγματα μας τις ακόλουθες παραμέτρους, που σχετίζονται με τη κρυσταλλική δομή του NiO.Τα αποτελέσματα, παραθέτονται στον ακόλουθο πινάκα.

Δείγματα	**2Θ(μοίρες)**	**Ένταση(a.u)**	**D μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)**	**d_{200} Απόσταση επιπέδων (A)**	**α Παράμετρος Πλέγματος (A)**	**ε_w Παραμόρφωση Πλέγματος**
NiO(JCPDS)	**43.295**	----------	----------	**2.0885**	**4.1769**	----------
NN16	**42.86**	**35.37**	**4.34**	**2.1083**	**4.2166**	**0.02188**
NN16(TT)	**43.28**	**73.83**	**12.42**	**2.0892**	**4.1785**	**0.00757**
NN10	**42.62**	**23.25**	**4.28**	**2.1201**	**4.2401**	**0.02230**
NN10(TT)	**43.34**	**20.92**	**10.92**	**2.0870**	**4.1740**	**0.00860**

Συμπεράσματα:

- Μεγαλύτερη διαπερατότητα για λιγότερο οξυγόνο στο πλάσμα,όπως και μεγαλύτερες τιμές ανακλαστικότητας στο ορατό φάσμα.
- Μετά τη θερμική διεργασία έχουμε αύξηση της διαπερατότητας, της τάξεως του 40%(60-86°C) στο ορατό, και μείωση της επιμέρους διαφοράς των δύο τους.
- Μικρότερο ενεργειακό χάσμα για το NN16 σε σχέση με το NN10 αφού είχε μικρότερη διαπερατότητα, πρακτικά ίδιες τιμές μετά την θερμική διεργασία. (~3.37eV).
- Περίπου ίδια κρυσταλλικότητα, καθώς και μέγεθος κρυσταλλιτών. Παρόμοια συμπιεστική παραμόρφωση πλέγματος μετά τη θερμική διεργασία για το NN16 (50% O_2) και NN10 (2.8% O_2).
- Αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών μετά τη θερμική διεργασία, καθώς και μεγαλύτερη συμφωνία στις τιμές της βιβλιογραφίας.

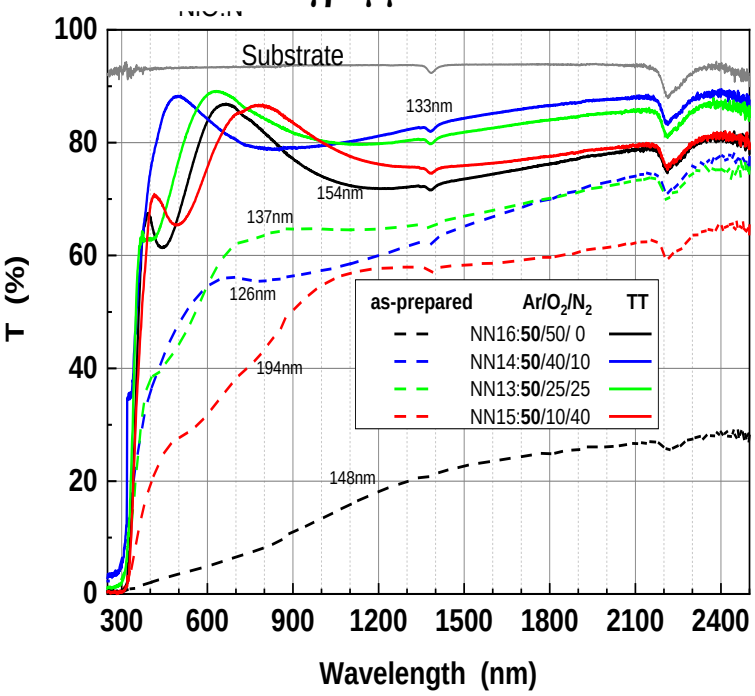
Κεφάλαιο 9

Μελέτη Οπτικών και Δομικών ιδιοτήτων 1ης ομάδας(Ar= 50%=σταθερό)

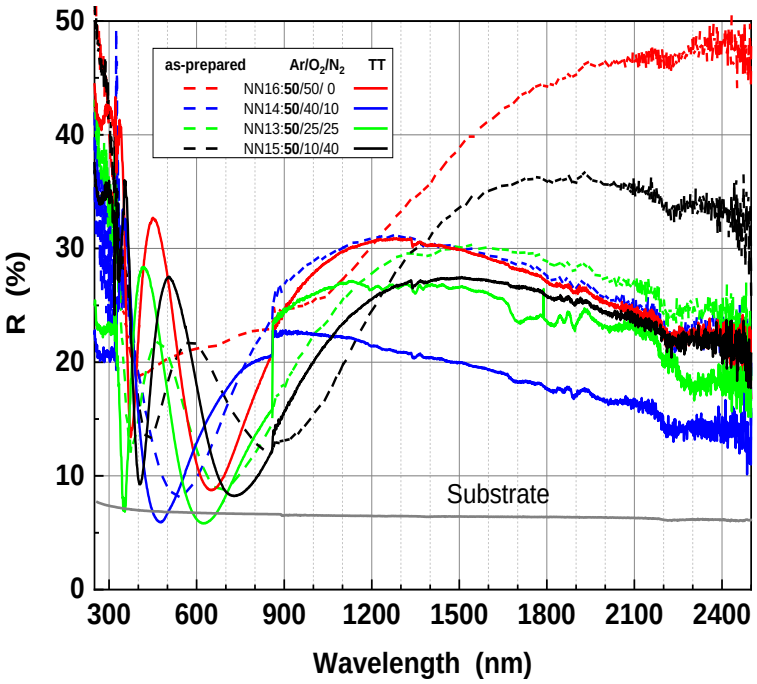
9.1 Οπτικές Ιδιότητες

Έχοντας εναποθέσει μια ομάδα δειγμάτων κρατώντας την ροή του Αργού σταθερή και ίση με 50 % στο θάλαμο του sputtering αλλά μειώνοντας το O_2 και αυξάνοντας ταυτόχρονα το N_2 .Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας παραθέτονται στα παρακάτω διαγράμματα, για την διαπερατότητα και την ανακλαστικότητα των δειγμάτων.

Διάγραμμα 1 T-λ

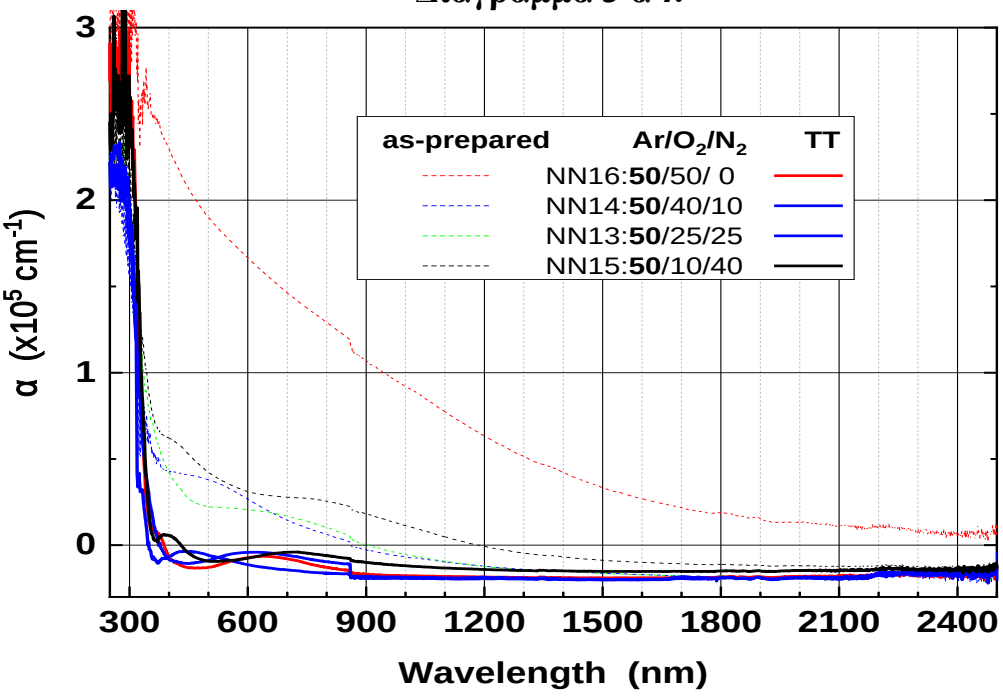


Διάγραμμα 2 R-λ



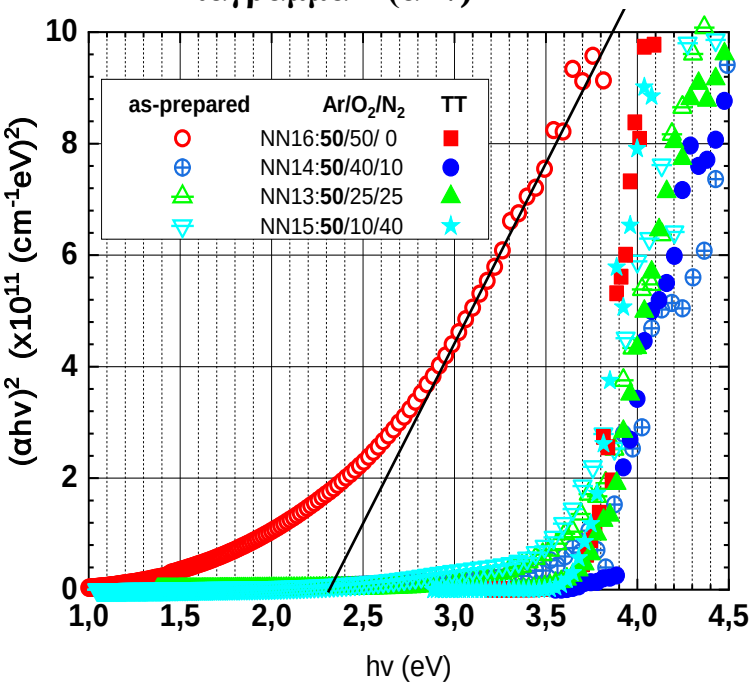
Από τα παραπάνω δεδομένα,υπολογίσαμε τον συντελεστή απορρόφησης α για τα παραπάνω Δείγματα

Διάγραμμα 3 α-λ

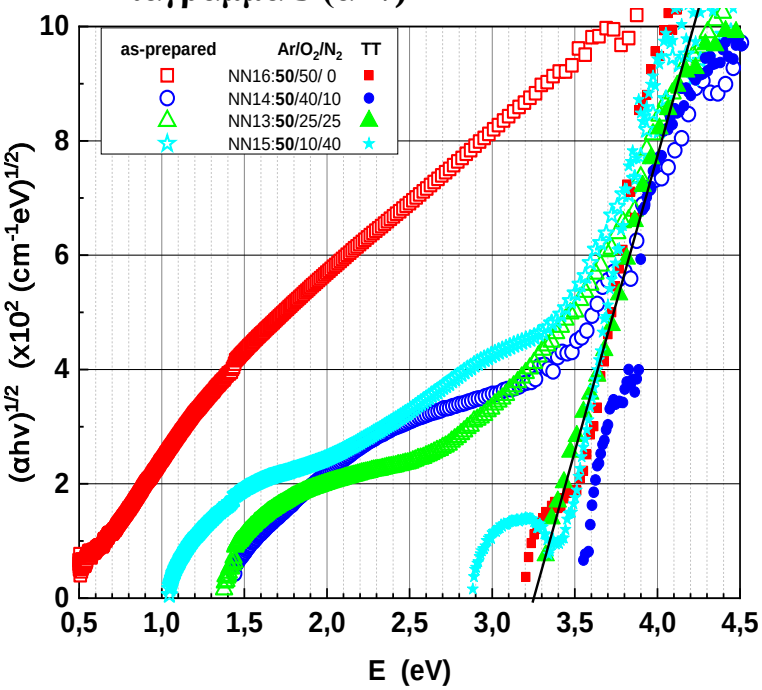


Έπειτα από κατασκευάσαμε τα διάγραμματα $(\alpha h\nu)^2$-E και $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E για τον υπολόγισμο του άμεσσου και έμεσσου ενεργειακού χάσματος αντίστοιχα..

Διάγραμμα 4 $(\alpha h\nu)^2$-E

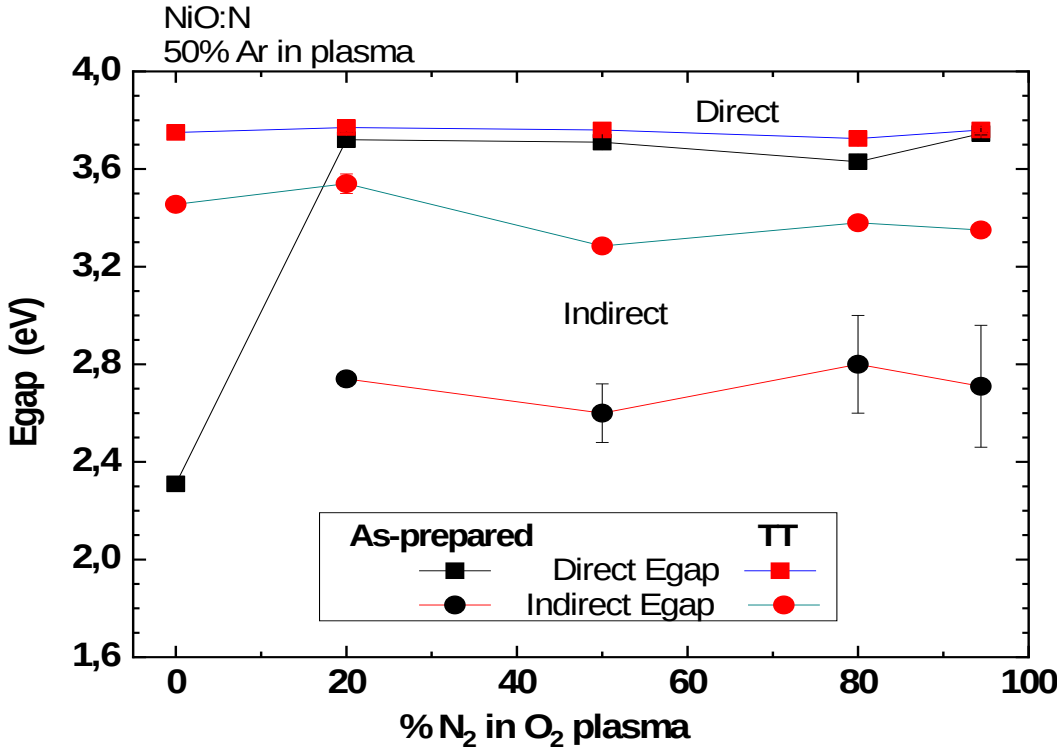


Διάγραμμα 5 $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E



Από τα παραπάνω διαγράμματα λοιπόν υπολογίσαμε τα ενεργειακά χάσματα των δειγμάτων της 1ης ομάδας και κατασκευάσαμε ένα διάγραμμα με τις τιμές τους συναρτήσει του ποσοστό αζώτου N_2 στο πλάσμα του οξυγόνου O_2.

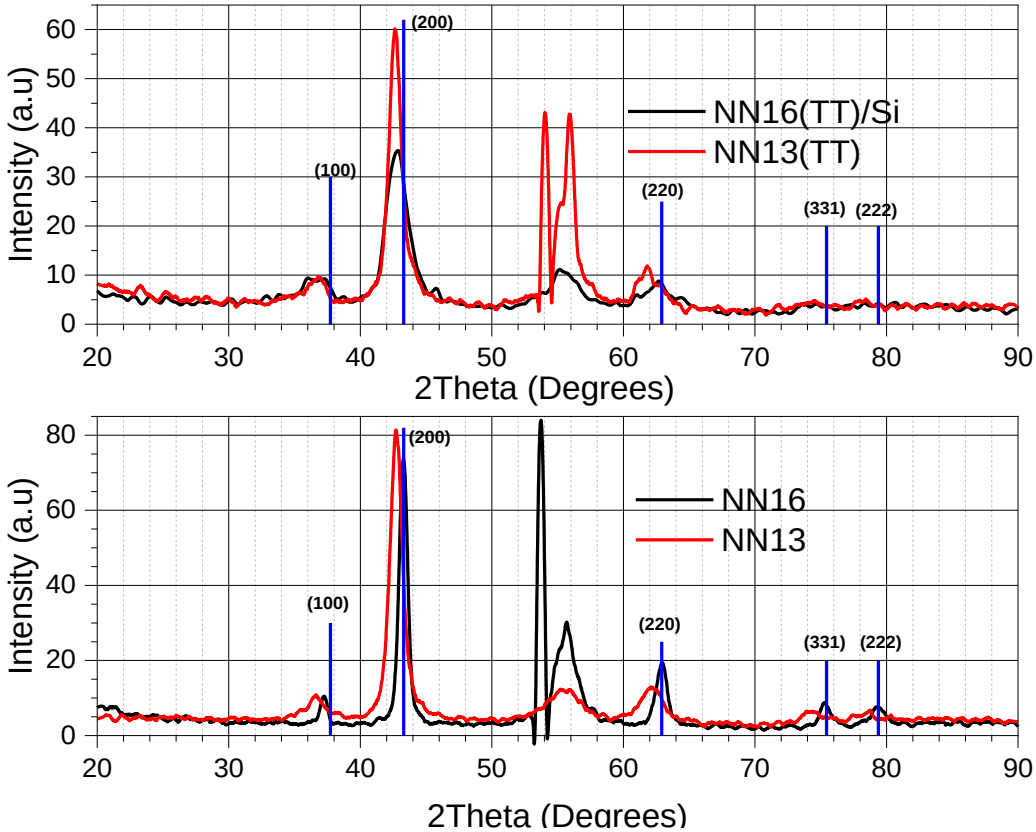
Διάγραμμα 6 E_{gap}-N_2(%)



9.2 Δομικές Ιδιότητες 1ης ομάδας

Συνεχίσαμε μελετώντας τις δομικές ιδιότητες τις 1ης ομάδας, μέσω τις μεθόδου περίθλασης ακτινών x οριζόντιας πρόσπτωσης(Grazing incidence XRD,σύντομα GIXD).Παραθέτουμε λοιπόν τα παρακάτω γραφήματα GIXD για τα δείγματα NN13 & NN16 τις 1ης ομάδας ,πρίν και μετά την θερμική διεργασία. Οι κορυφές μεταξύ 53-57° προέρχονται από το υπόστρωμα πυριτίου.

Διάγραμμα 7 GIXD 1ης ομάδας



Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίσαμε για τα δείγματα τις τις ακόλουθες παραμέτρους, που σχετίζονται με τη κρυσταλλική δομή των NN16 & NN13.Τα αποτελέσματα, παραθέτονται στον ακόλουθο πινάκα.

Δείγματα	2Θ(μοίρες)	Ένταση(a.u)	D μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)	d_{200} Απόσταση επιπέδων (A)	α Παράμετρος Πλέγματος (A)	ε_w Παραμόρφωση Πλέγματος
NiO(JCPDS)	43.295	----------	----------	2.0885	4.1769	----------
NN16	42.86	35.37	4.34	2.1083	4.2166	0.02188
NN16(TT)	43.28	73.83	12.42	2.0892	4.1785	0.00757
NN13	42.72	81.42	7.25	2.1149	4.2298	0.01312
NN13(TT)	42.62	60.14	7.19	2.1196	4.2392	0.01327

Συμπεράσματα:

- Αύξηση διαπερατότητας με την προσθήκη αζώτου, καθώς και μετά τη θερμική διεργασία.
- Αύξηση του ενεργειακού χάσματος και σχετικά σταθερό για τις διάφορες τιμές του αζώτου στο πλάσμα.
- Καλύτερη κρυσταλλικότητα και μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη με την προσθήκη αζώτου.
- Καλύτερη κρυσταλλικότητα και αύξηση του μεγέθους του κρυσταλλίτη μετά τη θερμική διεργασία για το NiO(δείγμα NN16).
- Απρόσμενη χειρότερη κρυσταλλικότητα του NN13 μετά την θερμική διεργασία, αύξηση του συμπιεστικής παραμόρφωσης του πλέγματος, μείωση μεγέθους των κρυσταλλιτών.

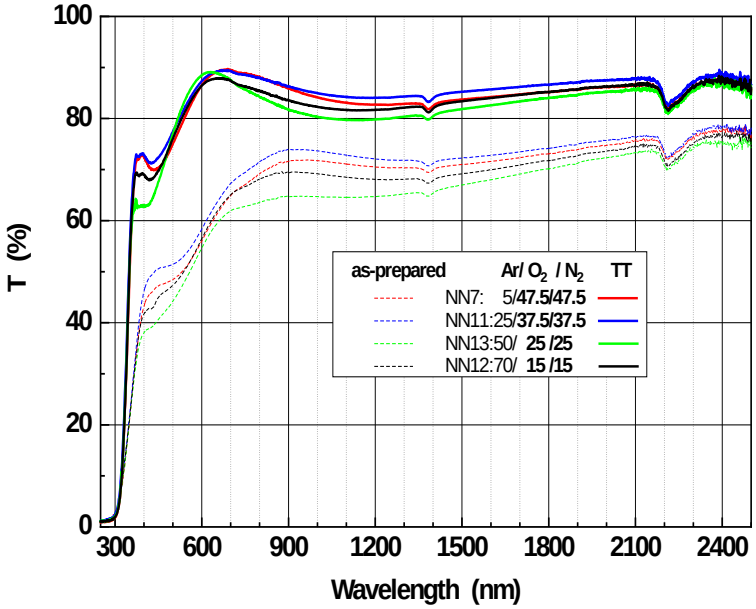
Κεφάλαιο 10

Μελέτη Οπτικών και Δομικών ιδιοτήτων 2^{ης} ομάδας(O_2/N_2=1)

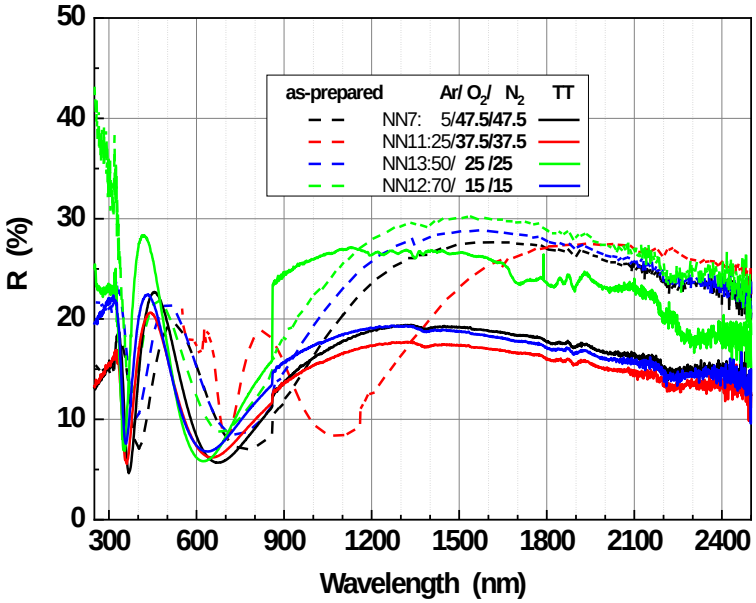
10.1 Οπτικές Ιδιότητες

Στο προηγούμενο Κεφ.9 είδαμε ότι το δείγμα NN13 (25% O_2 – 25% N_2) είχε τις καλύτερες ιδιότητες. Έτσι εναποθέσαμε μια ομάδα δειγμάτων κρατώντας τον λόγο της ροής του οξυγόνου(O_2%) προς του αζώτου (N_2%) σταθερή και ίση με 1 στο θάλαμο του sputtering και αλλάζαμε τη ροή του Αργού Ar για να διατηρήσουμε 5mTorr πίεση στο θάλαμο .Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας παραθέτονται στα παρακάτω διαγράμματα, για την διαπερατότητα και την ανακλαστικότητα των δειγμάτων.

Διάγραμμα 1 T-λ

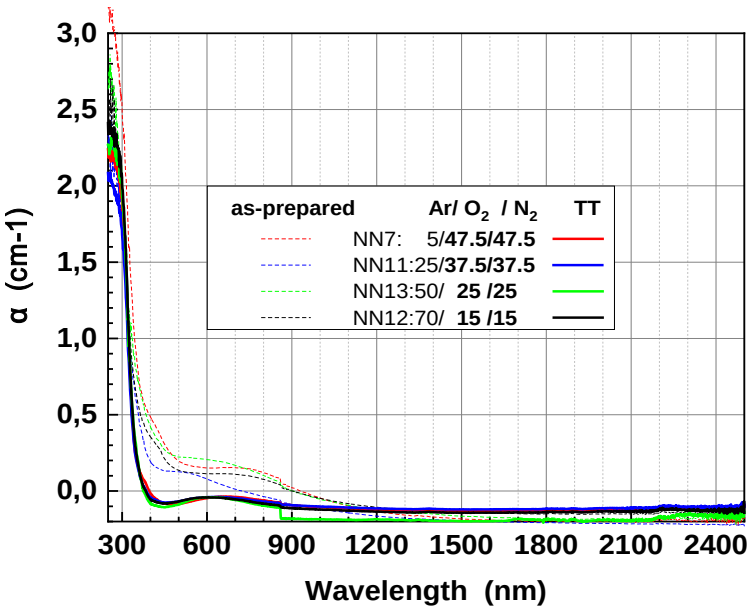


Διάγραμμα 2 R-λ



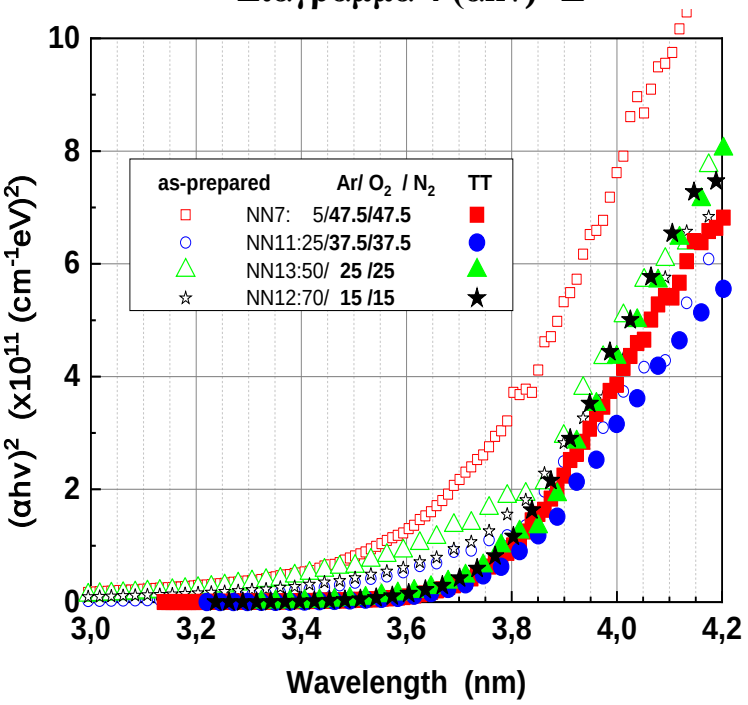
Από τα παραπάνω δεδομένα,υπολογίσαμε τον συντελεστή απορρόφησης α για τα παραπάνω Δείγματα.

Διάγραμμα 3 α-λ

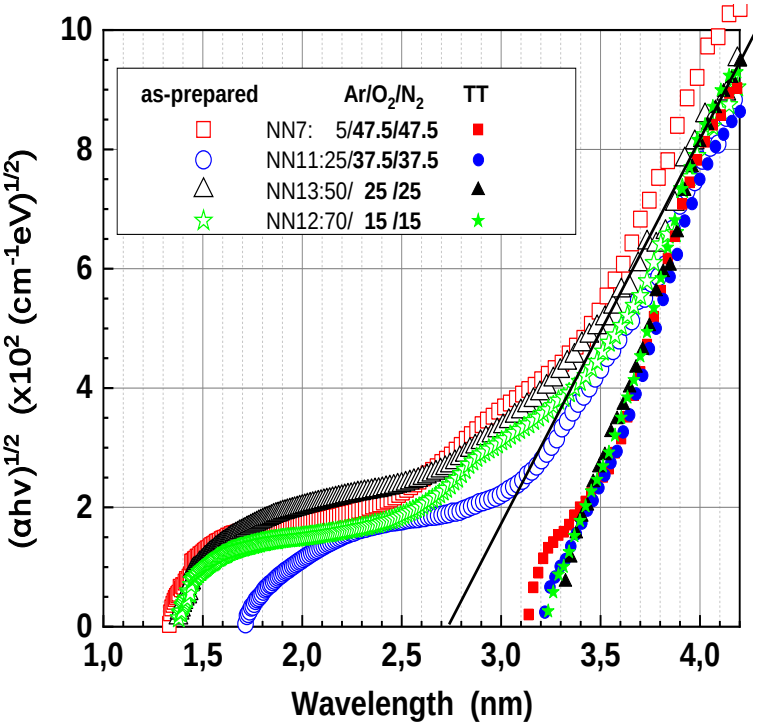


Έπειτα από κατασκευάσαμε τα διάγραμματα $(\alpha h\nu)^2$-E και $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E για τον υπολόγισμο του άμεσσου και έμεσσου ενεργειακού χάσματος αντίστοιχα

Διάγραμμα 4 $(\alpha h\nu)^2$-E

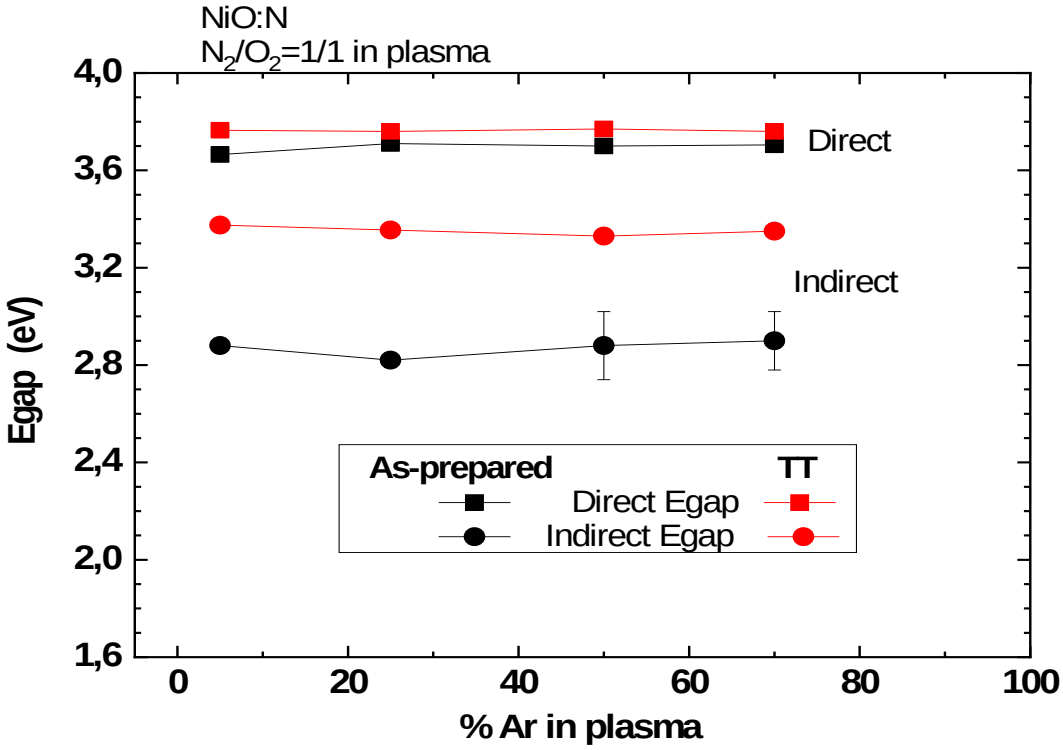


Διάγραμμα 5 $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E



Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίσαμε το άμεσσο και και έμμεσο ενεργειακό χάσμα για τα δείγματα της 2ης ομάδας.Έπειτα κατασκευάσαμε το διάγραμμα με τις τιμές των ενεργειακών χασμάτων συναρτήσει του ποσοστού του Αργού(Ar) στο πλάσμα.

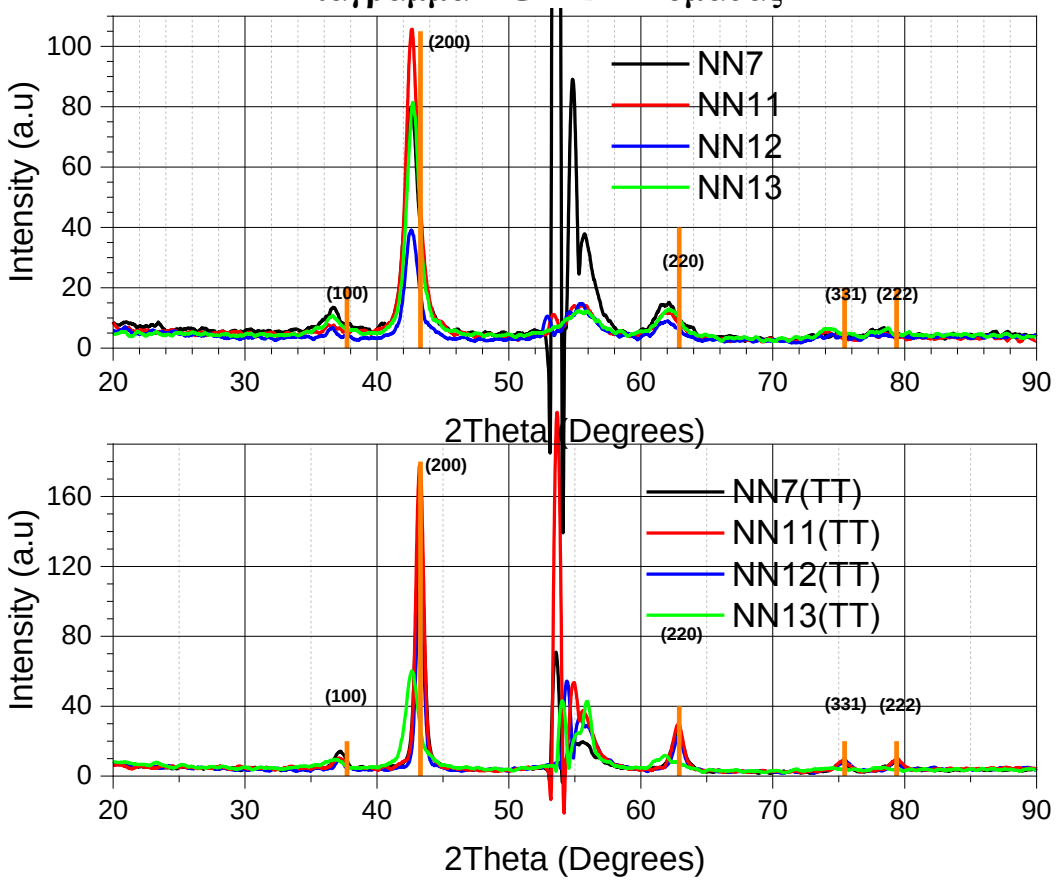
Διάγραμμα 6 E_{gap}-Ar(%)



10.2 Δομικές Ιδιότητες 2ης ομάδας

Συνεχίσαμε μελετώντας τις δομικές ιδιότητες της 2ης ομάδας, μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτινών x οριζόντιας πρόσπτωσης(Grazing incidence XRD,σύντομα GIXD).Παραθέτουμε λοιπόν τα παρακάτω γραφήματα GIXD για τα δείγματα της 2ης ομάδας ,πρίν και μετά την θερμική διεργασία. Οι κορυφές μεταξύ 53-57° προέρχονται από το υπόστρωμα πυριτίου.

Διάγραμμα 7 GIXD 2ης ομάδας



Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίσαμε για τα δείγματα μας τις ακόλουθες παραμέτρους, που σχετίζονται με τη κρυσταλλική δομή 2ης ομάδας. Τα αποτελέσματα, παραθέτονται στον ακόλουθο πινάκα.

Δείγματα	2Θ(μοίρες)	Ένταση(a.u)	D μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)	d_{200} Απόσταση επιπέδων (A)	α Παράμετρος Πλέγματος (A)	ε_w Παραμόρφωση Πλέγματος
NiO(JCPDS)	43.295	----------	----------	2.09	4.1769	----------
NN7	42.64	80.06	7.16	2.1187	4.2373	0.01332
NN7(TT)	43.24	137.06	11.94	2.0907	4.1813	0.00788
NN11	42.65	105.64	7.00	2.1182	4.2364	0.01361
NN11(TT)	42.24	178.05	12.71	2.0879	4.1758	0.00739
NN13	42.72	81.42	7.25	2.1149	4.2298	0.01312
NN13(TT)	42.62	60.14	7.19	2.1196	4.2392	0.01327
NN12	42.60	39.17	7.35	2.1206	4.2411	0.01298
NN12(TT)	43.26	105.48	12.56	2.0897	4.1795	0.00276

Συμπεράσματα:

- Αύξηση του ενεργειακού χάσματος με την προσθήκη αζώτου στο πλάσμα.
- Παρόμοια επίπεδα διαπερατότητας στο ορατό, αύξηση της διαπερατότητας μετά τη θερμική διεργασία.
- Σταθερές τιμές για το ενεργειακό χάσμα γύρω στα 3.7-3.8 eV,για το άμεσο ενεργειακό χάσμα, για όλα τα δείγματα της $2^{ης}$ ομάδας
- Καλύτερη κρυσταλλικότητα μετά της θερμική διεργασία, αύξηση μεγέθους των κρυσταλλιτών, προσανατολισμό προς το 200 επίπεδο.
- Μείωση της απόστασης των επιπέδων (200),έπειτα από αύξηση της 2θ, λόγω της μείωσης των ατελειών στη δομή με την θερμική κατεργασία.

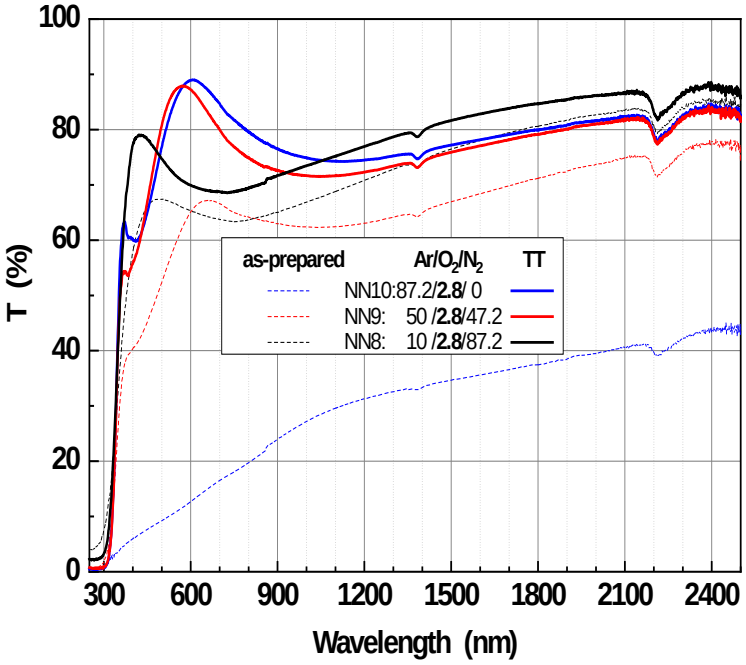
Κεφάλαιο 11

Μελέτη Οπτικών και Δομικών ιδιοτήτων 3^{ης} ομάδας(O_2=2.8%)

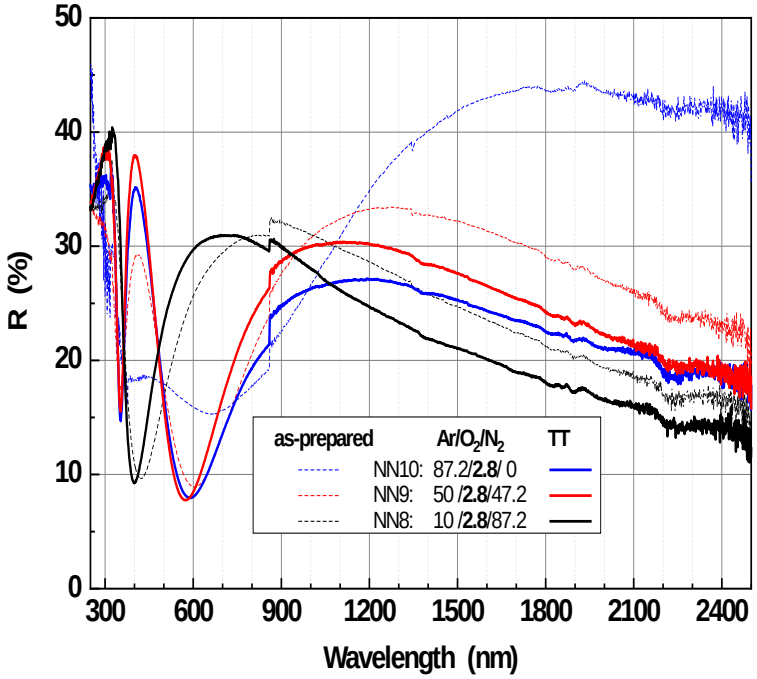
11.1 Οπτικές Ιδιότητες

Έχοντας εναποθέσει μια ομάδα δειγμάτων κρατώντας τη ροή του οξυγόνου(O_2%) σταθερή και ίση με 2.8%,αλλάζοντας της ροή του αζώτου N_2 και του οξυγόνου O_2,στο θάλαμο του sputtering.Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας παραθέτονται στα παρακάτω διαγράμματα, για την διαπερατότητα και την ανακλαστικότητα των δειγμάτων.

Διάγραμμα 1 T-λ

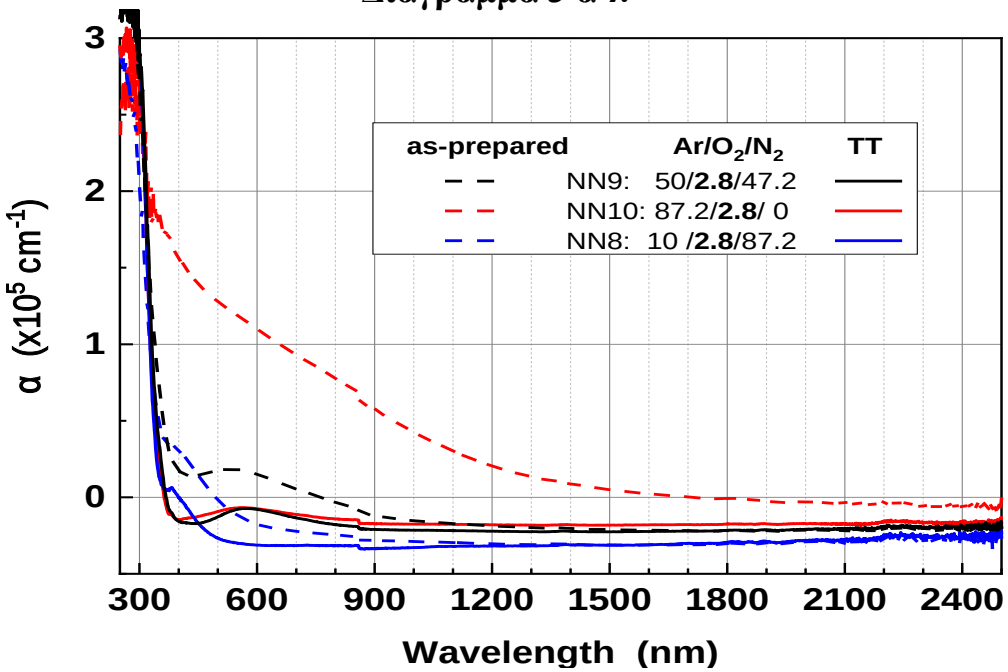


Διάγραμμα 2 R-λ



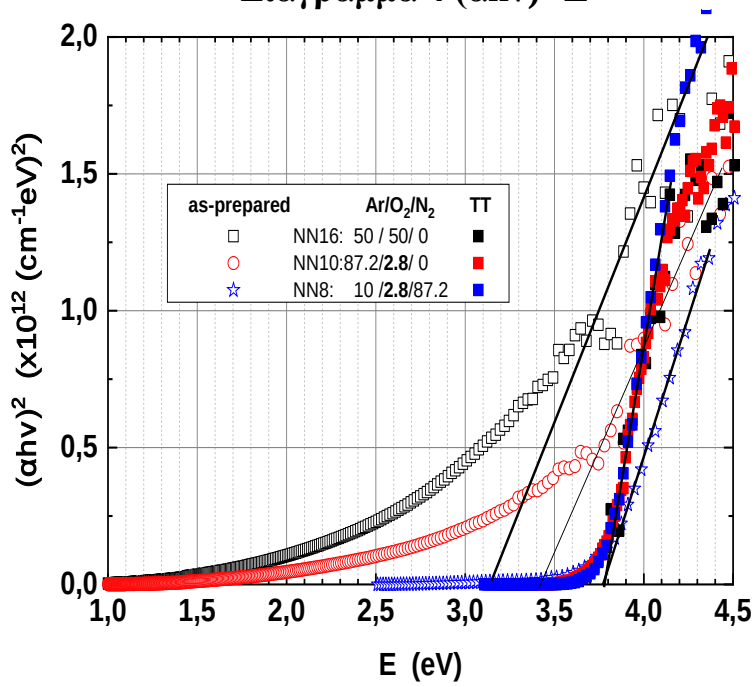
Από τις παραπάνω τιμές υπολογίσαμε τον συντελεστή απόσβεσης α και κατασκευάσαμε το παρακάτω διάγραμμα συναρτήσει του μήκους κύματος.

Διάγραμμα 3 α-λ

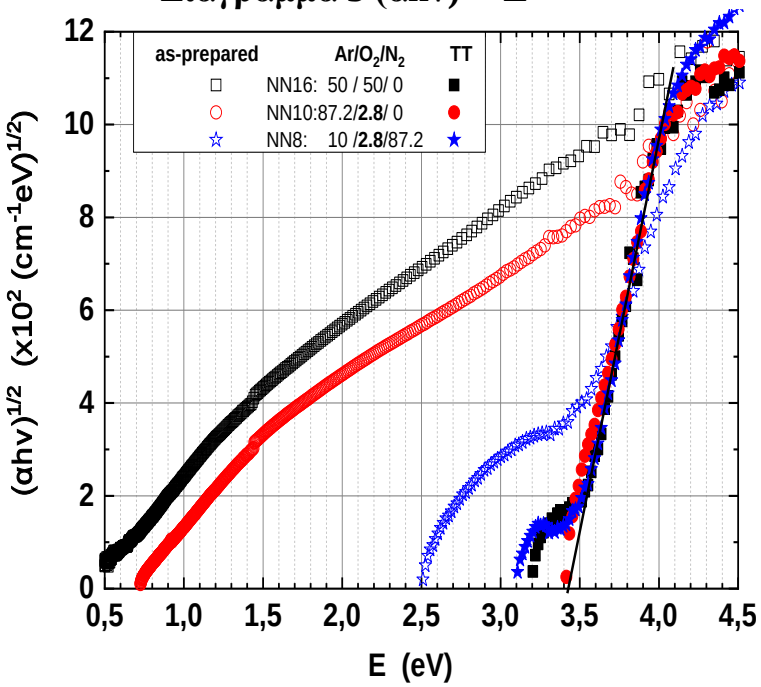


Έπειτα από κατασκευάσαμε τα διάγραμματα $(\alpha h\nu)^2$-E και $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E για τον υπολόγισμο του άμεσσου και έμεσσου ενεργειακού χάσματος αντίστοιχα

Διάγραμμα 4 $(\alpha h\nu)^2$-E

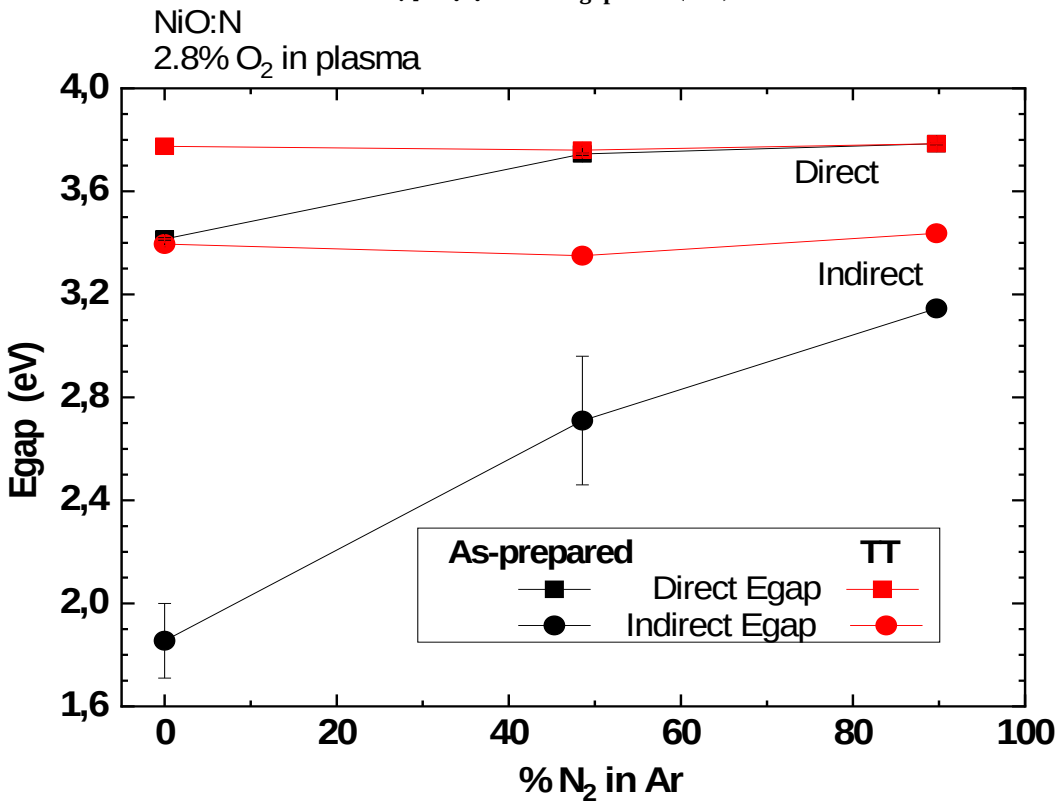


Διάγραμμα 5 $(\alpha h\nu)^{1/2}$-E



Υπολογίζοντας λοιπόν τις τιμές των άμεσων και και έμμεσων ενεργειακών χασμάτων,κασκευάσαμε το διάγραμμα των τιμών του ενεργειακού χάσματος συναρτήσει του ποσοστού του αζώτου N_2 στο Αργό Ar.

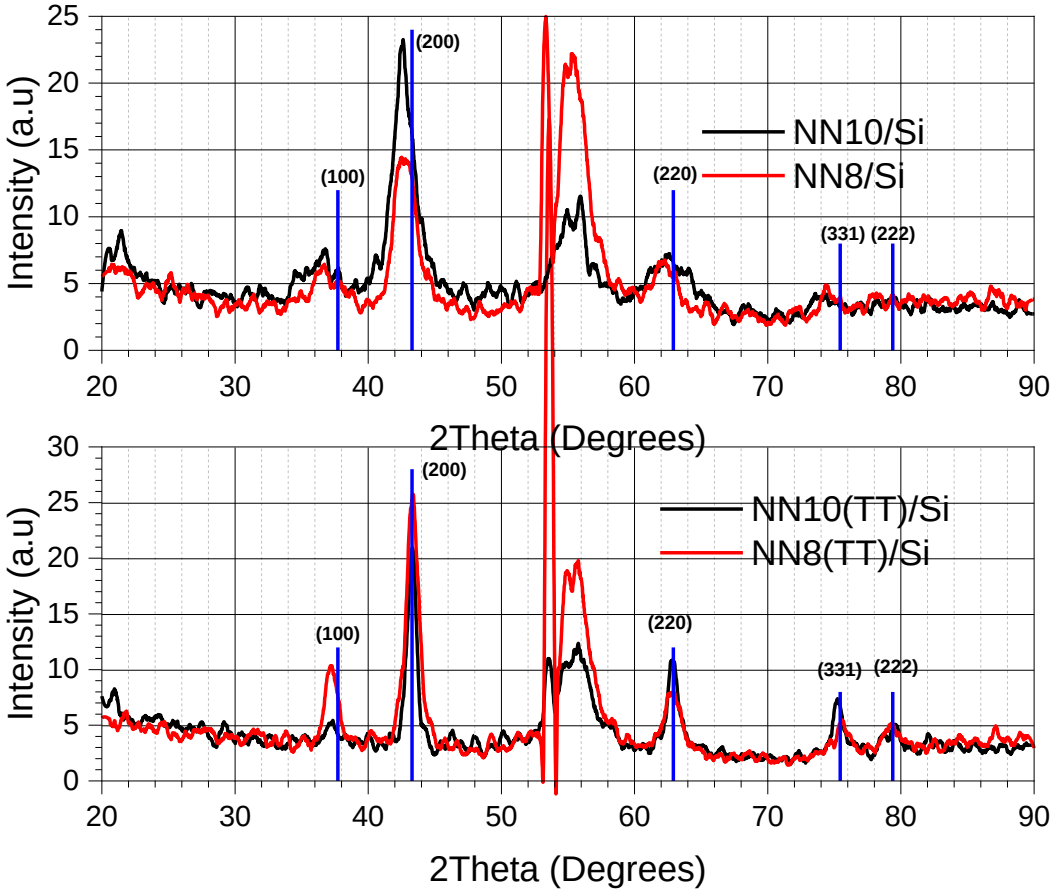
Διάγραμμα 6 E_{gap}-N_2(%)



11.2 Δομικές Ιδιότητες 3ης ομάδας

Συνεχίσαμε μελετώντας τις δομικές ιδιότητες της 3ης ομάδας, μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτινών x οριζόντιας πρόσπτωσης(Grazing incidence XRD,σύντομα GIXD).Παραθέτουμε λοιπόν τα παρακάτω γραφήματα GIXD για τα δείγματα NN8 και NN10 της 3ης ομάδας ,πρίν και μετά την θερμική διεργασία. Οι κορυφές μεταξύ 53-57° προέρχονται από το υπόστρωμα πυριτίου.

Διάγραμμα 7 GIXD 3ης ομάδας



Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίσαμε για τα δείγματα μας τις ακόλουθες παραμέτρους, που σχετίζονται με τη κρυσταλλική δομή των δειγμάτων NN10 και NN8 της 3ης ομάδας. Τα αποτελέσματα, παραθέτονται στον ακόλουθο πινάκα.

Δείγματα	**2Θ(μοίρες)**	**Ένταση(a.u)**	**D μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)**	**d_{200} Απόσταση επιπέδων (A)**	**α Παράμετρος Πλέγματος (A)**	**ε_w Παραμόρφωση Πλέγματος**
NiO(JCPDS)	**43.295**	----------	----------	**2.09**	**4.1769**	----------
NN10	**42.62**	**23.25**	**4.28**	**2.1201**	**4.2401**	**0.02230**
NN10(TT)	**43.34**	**20.92**	**10.92**	**2.0870**	**4.1740**	**0.00860**
NN8	**42.50**	**14.46**	**5.22**	**2.1253**	**4.2507**	**0.01834**
NN8(TT)	**43.34**	**25.77**	**7.23**	**2.0861**	**4.1721**	**0.01298**

Συμπεράσματα:

- Αύξηση της διαπερατότητας στο ορατό άζωτο (T~65%), (As prepared) δείγματα με την προσθήκη άζωτο, μετά την θερμική διεργασία όλα τα δείγματα παρουσιάζουν αύξηση της διαπερατότητας με την μεγαλύτερη να την έχει το μη εμπλουτισμένο υμένιο, με μικρή διαφορά.
- Αύξηση και σταθεροποίηση του άμεσου ενεργειακού χάσματος με την προσθήκη αζώτου ,ενώ έχουμε αύξηση του έμμεσου ενεργειακού χάσματος με την αύξηση του αζώτου
- Κακή κρυσταλλικότητα σε σχέση με τα άλλα δείγματα, ελάχιστη καλυτέρευση μετά την θερμική διεργασία.
- Μείωση της συμπιεστικής παραμόρφωσης του πλέγματος, καθώς και αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών.
- Αύξηση των ενεργειακών χασμάτων μετά τη θερμική διεργασία.

Κεφάλαιο 12
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα δείγματα NiO που παρασκευάσθηκαν είχαν μικρή διαπερατότητα στο ορατό (T<20%), ενώ η ανακλαστικότητα τους ήταν R~15-20% στο ορατό και R~45% στο NIR. Το ενεργειακό τους χάσμα ήταν άμεσο 3.1-3.4eV χωρίς καθαρή ένδειξη έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Μετά την θερμική τους κατεργασία έγιναν διάφανα (T~65-80%) και με άμεσο και έμμεσο ενεργειακά χάσματα 3.76eV και 3.41eV αντίστοιχα.
- Τα δείγματα NiO μετά την παρασκευή τους ήταν πολυκρυσταλλικά, είχαν την κυβική δομή του NiO με τους κρυσταλλίτες (μεγέθους 4.3nm) επιλεκτικά ανεπτυγμένους στο επίπεδο (200). Η απόσταση των επιπέδων (200) ήταν 2.115Å με παραμόρφωση πλέγματος 0.02215. Μετά την θερμική κατεργασία, οι ανακλάσεις από το επίπεδο (200) μετατοπίσθηκαν σε μεγαλύτερες γωνίες, του κρυσταλλικού NiO (από 42.86^o στις 43.28^o), η απόσταση των (200) επιπέδων μίκρυνε (2.087Å) δηλώνοντας ότι υπήρχαν εκτατές πιέσεις/τάσεις στο πλέγμα και η παραμόρφωση του πλέγματος μειώθηκε (0.0082).
- Με την εισαγωγή αζώτου στη δομή του οξειδίου του νικελίου (NiO:N) το NiO έγινε πιο διάφανο με την διαπερατότητα στο ορατό ~400-700nm. Το άμεσο ενεργειακό χάσμα ήταν περίπου 3.7eV και το έμμεσο 2.85-3.1eV. Με την θερμική τους κατεργασία έγιναν πιο διάφανα (T~70-85%) και αυξήθηκε το ενεργειακό τους χάσμα: το άμεσο και το έμμεσο ενεργειακά χάσματα 3.77eV και 3.35-3.41eV αντίστοιχα.
- Το άζωτο βελτίωσε τη δομή του NiO: αύξησε το μέγεθος των κρυσταλλιτών στα ~7-7.3nm, μείωση της παραμόρφωσης πλέγματος στα 0.013-0.018. Μετά την θερμική κατεργασία, οι ανακλάσεις από το επίπεδο (200) μετατοπίσθηκαν σε μεγαλύτερες γωνίες, του κρυσταλλικού NiO (από 42.65^o στις 43.28^o), η απόσταση των (200) επιπέδων μίκρυνε (2.086Å) και η παραμόρφωση του πλέγματος μειώθηκε (0.008-0.013).
- Επίσης ένα μέρος της δουλείας αυτής παρουσιάστηκε στο συνέδριο: “EU PVSEC 2020, the 37th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition”Date:.7-11 Sept 2020,με τη μορφή 2 αφισών
  1. . "**Metal Oxide-Based Junctions for Transparent Solar Cells and Energy Harvesting**"
     E. Manidakis, Ch. Aivalioti, A. Papadakis, A. Kostopoulos, M. Kayambaki, K. Tsagaraki, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, N. T. Pelekanos, C. Stoumpos, M. Schmidt, M. Modreanu, G. Crăciun, C. Romanitan, E. Aperathitis,
     Visual presentation 1BV.4.44, Topic: “New Materials and Concepts for Photovoltaic Devices 1.2 New Materials and Concepts for Cells and Modules”, 37 EUPVSEC, 7-11 Sept. 2020.
  2. **"Hole transfer NiO layers with enhanced properties for all-inorganic perovskite solar cells"**,
     E. Manidakis, Ch. Aivalioti, E. Darivianaki, A. Papadakis, E. Iliopoulos, M. Androulidaki, K. Tsagaraki, N. T. Pelekanos, C. Stoumpos, M. Modreanu, G. Crăciun, C. Romanitan, E. Aperathitis, 2 αφίσα : Perovskites and Other Visual presentation 3BV.1.30, Topic: Non-Silicon Materials, MJs and Tandems 3.1 Perovskites, 37 EUPVSEC, 7-11 Sept. 2020

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

- Ολοκλήρωση μετρήσεων: στοιχειομετρίας (EDX-SEM), ηλεκτρικές (αντίσταση, συγκέντρωση φορέων) ηλεκτρονικές (φωτοφωταύγειας, κλπ)
- Θερμική διεργασία δειγμάτων σε μικρότερη θερμοκρασία(π.χ. 400°C),σύγκριση με τα τωρινά αποτελέσματα.
- Εναπόθεση δειγμάτων NiO & NiO:N σε θερμαινόμενο υπόστρωμα για βελτιστοποίηση ηλεκτρικών ιδιοτήτων
- Δημιουργία p/n διόδων με NiO σαν p-τύπο υλικό και n-τύπου τα ITO, ZnO, TiO2, Si, GaAs.