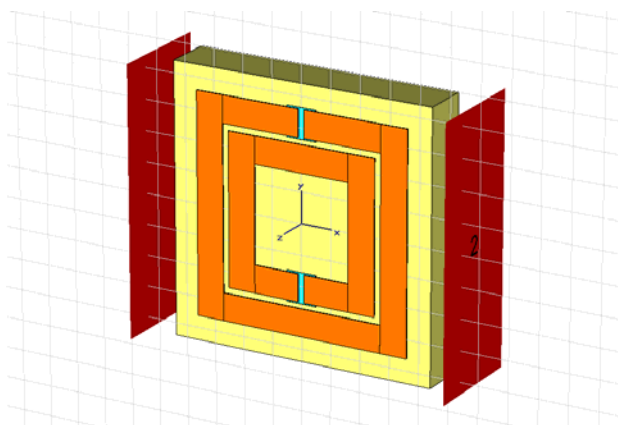




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Α.Μ. 86



ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΑΛΛΑΞΙΜΩΝ (SWITCHABLE) ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΙΚΩΝ
ΜΕΤΑΪΛΙΚΩΝ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ: ΚΑΦΕΣΑΚΗ ΜΑΡΙΑ, Ερευνήτρια Β', ΙΗΔΛ-ΙΤΕ
ΚΑΤΣΑΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΤΕΙ Κρήτης

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Φωτονικών, φωνονικών και μέτα-υλικών» του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ΙΗΔΛ) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ) και στο διατμηματικό εργαστήριο “Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, Κ.Τ.Υ.Φ.” της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών (Σ.Τ.Ε.Φ.) του ΤΕΙ Κρήτης.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα κυρία Καφεσάκη Μαρία, Ερευνήτρια Β’ του ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, για την ανάθεση του θέματος αυτής της εργασίας, για την καθοδήγηση και υποστήριξή της, καθώς και στον κύριο Κατσαράκη Νίκο, Αναπληρωτή καθηγητή ΤΕΙ Κρήτης για τη φιλοξενία στο εργαστήριο “Κ.Τ.Υ.Φ.” του ΤΕΙ Κρήτης και την εξαιρετική συνεργασία μας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ειρήνη Τσιάπα, μεταπτυχιακή φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Κρήτης για την βοήθειά της και ιδιαίτερα τον κύριο Κεανάκη Γιώργο, συνεργαζόμενο ερευνητή του ΙΗΔΛ-ΙΤΕ και επιστημονικό συνεργάτη του ΤΕΙ Κρήτης, για την καθοριστική και πολύτιμη συμβολή του σε όλη την διάρκεια εκτέλεσης της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ τον φίλο και συμφοιτητή μου Εξελζέ Νίκο, με τον οποίο ξεκινήσαμε και διεκπεραιώσαμε τις διπλωματικές εργασίες μας, βοηθώντας ο ένας τον άλλο σε κάθε δυσκολία.

Την εργασία αυτή την αφιερώνω στους γονείς μου, οι οποίοι με στήριξαν με κάθε τρόπο καθ’ όλη την διάρκεια της φοίτησής μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΙΑ	5
Κεφάλαιο 1: Ορισμός μεταλλικών	5
1.1 Αριστερόστροφα υλικά.....	5
1.2 Ιστορική Αναδρομή	5
1.3 Προοπτικές - Σπουδαιότητα.....	6
1.4 Δομή SRR (Split Ring Resonator).....	7
1.5 Επιλεκτική λειτουργία (switching) δομής SRR.....	8
Κεφάλαιο 2: Θεωρητική προσέγγιση - προσομοιώσεις.....	9
2.1 CST MICROWAVE STUDIO	9
2.2 Μονές δομές SRR (δομές ενός μόνο δακτυλίου)	9
2.3 Διπλές δομές SRR (δομές δύο δακτυλίων).....	13
Κεφάλαιο 3: Βασικά αποτελέσματα	19
ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	20
Κεφάλαιο 4: Πειραματική κατασκευή δομών SRR.....	20
Κεφάλαιο 5: Χαρακτηρισμός δειγμάτων	21
5.1 Μετρήσεις διαπερατότητας στα μικροκύματα.....	21
5.2 Μελέτη εναλλάξιμων (switchable) μικροκυματικών μεταλλικών SRR	22
5.2.1 Έκθεση των δομών σε ακτινοβολία UV - Φωτοαγωγιμότητα.....	22
5.2.2 Βασικές ιδιότητες και εφαρμογές ZnO.....	24
5.2.3 Χημική σύνθεση ZnO από υδατικά διαλύματα (Aqueous Chemical Growth)	25
5.2.3.1 Προετοιμασία υποστρωμάτων	26
5.2.3.2 Εναπόθεση ZnO στα SRR.....	26
5.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).....	28
5.3.1 Μετρήσεις XRD δομών SRR με ZnO	31
5.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	32
5.5 Χαρακτηρισμός δομών SRR με ZnO.....	34
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	39
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	40

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας ήταν η επίτευξη και η μελέτη εναλλάξιμων (switchable) μικροκυματικών μεταϋλικών. Εστιαστήκαμε σε δομές μεταϋλικών όπου ο βασικός δομικός λίθος είναι ένας ή περισσότεροι μεταλλικοί δακτύλιοι με εγκοπές, προορισμένοι να δίνουν αρνητική μαγνητική διαπερατότητα (σε συχνότητες μερικών GHz).

Η επίτευξη switching επιχειρήθηκε και επιτεύχθηκε τοποθετώντας κατάλληλα στη δομή ένα φωτοαγώγιο υλικό, το οποίο υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας μεταβαίνει από μονωτική κατάσταση σε αγωγή, αίροντας την αρνητική μαγνητική διαπερατότητα του μεταυλικού. Το φωτοαγώγιο υλικό που επιλέχθηκε ήταν το ZnO, αφού λόγω των ιδιοτήτων του καθίσταται κατάλληλο για την διαδικασία αυτή.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας σχεδιάσαμε και μελετήσαμε αρχικά τις δομές μας μέσω υπολογισμών, και σε δεύτερο στάδιο έγινε η πειραματική μελέτη και πειραματική επίδειξη της εναλλάξιμης (switchable) συμπεριφοράς των μεταϋλικών μας.

ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΙΑ

Κεφάλαιο 1: Ορισμός μεταϋλικών

1.1 Αριστερόστροφα υλικά

Αριστερόστροφα μεταϋλικά χαρακτηρίζονται τα σύνθετα τεχνητά υλικά που εμφανίζουν ταυτόχρονα αρνητική ηλεκτρική επιδεκτικότητα (ϵ) και αρνητική μαγνητική διαπερατότητα (μ) για κάποια περιοχή συχνοτήτων. Τα υλικά αυτά δεν υπάρχουν στη φύση αλλά είναι τεχνητά κατασκευασμένα. Εμφανίζουν μοναδικές ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες, οι οποίες ανοίγουν επαναστατικές προοπτικές στο χειρισμό των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Οι νέες αυτές ιδιότητες πηγάζουν από τη δομή του σύνθετου υλικού και είναι εντελώς διαφορετικές από αυτές των επιμέρους συστατικών.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μερικές ιδιότητες είναι αντίστροφες από αυτές που γνωρίζουμε από τους νόμους της οπτικής, της ακουστικής ή του ηλεκτρομαγνητισμού. Όπως για παράδειγμα ο δείκτης διάθλασης είναι αρνητικός, γιατί στην περίπτωση που τα ϵ και μ είναι ταυτόχρονα αρνητικά, η αρνητική τετραγωνική ρίζα $n = -\sqrt{\mu\epsilon}$, είναι αυτή που είναι φυσικά αποδεκτή (έχει θετικό φανταστικό μέρος).

Ο όρος ‘*Αριστερόστροφα Μεταϋλικά*’ έχει προταθεί και χρησιμοποιείται διεθνώς για να χαρακτηρίζει τα υλικά αυτά. Θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί και ο όρος αριστερόστροφες μικροδομές. Μερικοί άλλοι όροι για τα αριστερόστροφα υλικά (Left Handed Materials - LHM) είναι ο όρος διπλά αρνητικά υλικά, γιατί και η μαγνητική διαπερατότητα και η ηλεκτρική επιδεκτικότητα είναι αρνητικές. Επίσης υλικά αρνητικού δείκτη διάθλασης ή υλικά αρνητικής διάθλασης.

Το βασικό συστατικό των αριστερόστροφων υλικών είναι μεταλλικές μικροδομές σε κατάλληλα σχήματα, ώστε τα επαγόμενα ρεύματα και φορτία να οδηγούν σε αρνητική επιδεκτικότητα και/ή διαπερατότητα.

1.2 Ιστορική Αναδρομή

Το 1968, ο **Veselago**, Ρώσος Φυσικός, δημοσίευσε τα χαρακτηριστικά ενός υποθετικού υλικού με αρνητικό μ και ϵ . Διερεύνησε τις ιδιότητές του μέσω των ηλεκτρομαγνητικών εξισώσεων του Maxwell και συμπέρανε ότι αυτό το υλικό θα είχε αρνητικό δείκτη διάθλασης. Φυσικά αυτή ήταν μια θεωρητική μαθηματική μελέτη και δεν υποδείκνυε έναν τρόπο κατασκευής του υποθετικού αυτού υλικού. Εάν ήταν το $\mu(\omega)$ αρνητικό στην περιοχή συχνοτήτων όπου το $\epsilon(\omega)$ είναι αρνητικό, τότε προφανώς το γινόμενο $\epsilon(\omega)\mu(\omega)$ θα ήταν θετικός αριθμός, ο δείκτης διάθλασης, $[n^2(\omega) = \epsilon(\omega)\mu(\omega)]$ πραγματικός αριθμός, και η διάδοση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος απρόσκοπτη¹.

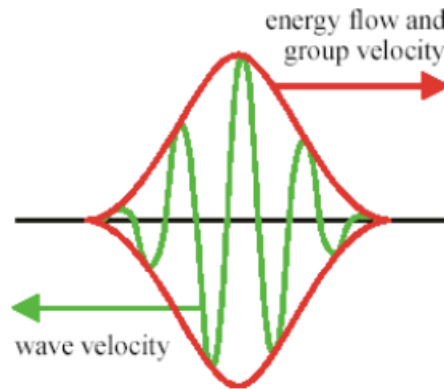
Όμως, από τις σχέσεις:

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = (\omega / c) \mu \mathbf{H} \quad (1)$$

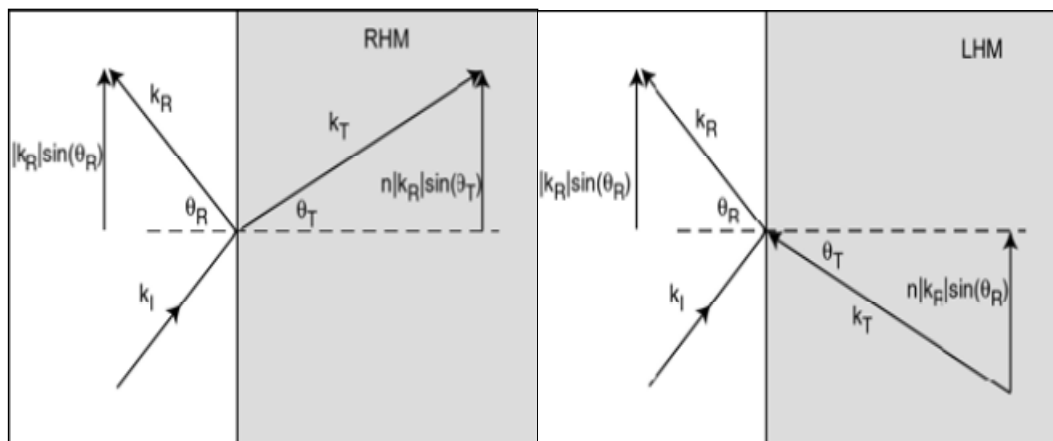
$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = - (\omega / c) \epsilon \mathbf{E} \quad (2)$$

που συνδέουν το κυματόνισμα \mathbf{k} , με το ηλεκτρικό, \mathbf{E} , και το μαγνητικό, \mathbf{H} , πεδίο, έπεται ότι η τριάδα $\{\mathbf{k}, \mathbf{E}, \mathbf{H}\}$ θα ήταν αριστερόστροφη (αφού $\mu(\omega) < 0$) αντί δεξιόστροφη όπως συνήθως (για $\mu(\omega) > 0$). Εξ' ου και ο χαρακτηρισμός αριστερόστροφα υλικά για τα υποθετικά υλικά με $\mu(\omega) < 0, \epsilon(\omega) < 0$.

Περαιτέρω, το αριστερόστροφο σύστημα $\{\mathbf{k}, \mathbf{E}, \mathbf{H}\}$ συνεπάγεται ότι το διάνυσμα Poynting, $\mathbf{S} = (c/4\pi) [\mathbf{E} \times \mathbf{H}]$, που δείχνει την κατεύθυνση ροής της Η/Μ ενέργειας, θα έχει αντίθετη φορά από το κυματόνισμα \mathbf{k} .



Σχήμα 1.1 Κατεύθυνση ροής της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας, με αντίθετη φορά από το κυματόνισμα $\rightarrow k$



Σχήμα 1.2 Αριστερά ο νόμος του Snell όταν το ΗΜ κύμα διαδίδεται σε δυο δεξιόστροφα υλικά και δεξιά ο νόμος του Snell όταν το φως διαδίδεται από δεξιόστροφο σε αριστερόστροφο υλικό.

1.3 Προοπτικές - Σπουδαιότητα

Η ανάπτυξη των Αριστερόστροφων Μεταϊλικών (LHMs) ανοίγει μια νέα περιοχή παραμέτρων για τα σύνθετα υλικά, με νέες ιδιότητες, εντελώς διαφορετικές από αυτές των υλικών που έχουμε συνηθίσει.

Πέρα από τον αρνητικό δείκτη διάθλασης, που έχει ως συνέπεια πολλά από τα γνωστά ηλεκτρομαγνητικά φαινόμενα να εμφανίζονται αντεστραμμένα σε σχέση με τα συνήθη υλικά, όπως το φαινόμενο Doppler και η ακτινοβολία Cherenkov, μια ακόμη μοναδική ιδιότητά των αριστερόστροφων υλικών είναι ότι ενώ κατασκευάζονται από μη μαγνητικά υλικά εμφανίζουν μία ενεργή μαγνητική

διαπερατότητα, που εξαρτάται κυρίως από το σχήμα των βασικών δομικών λίθων που συνθέτουν το μεταλλικό.

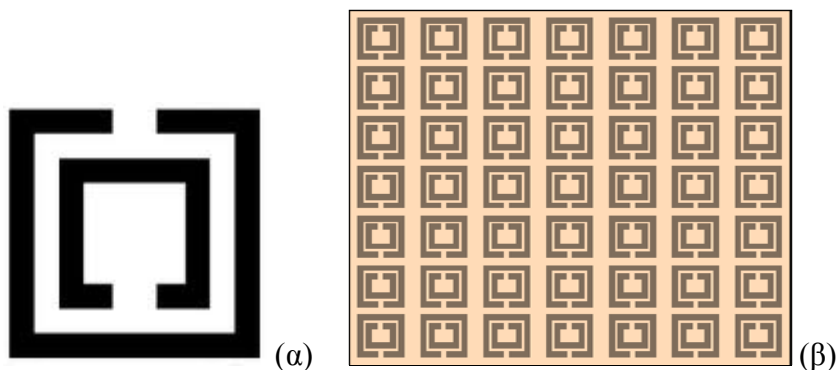
Οι παραπάνω ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα εφαρμογών: Η αρνητική γωνία διάθλασης δίνει τη δυνατότητα στα υλικά αυτά να χρησιμοποιηθούν για εστίαση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, δηλαδή ως επίπεδοι φακοί. Η διακριτική ικανότητα τέτοιων φακών μπορεί να γίνει πολλαπλάσια του μήκους κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, υπερβαίνοντας το θεωρητικό όριο περίθλασης των κλασικών οπτικών στοιχείων με θετικό δείκτη διάθλασης, κάτι με τεράστιο ενδιαφέρον για τον τομέα της οπτοηλεκτρονικής και της μικροσκοπίας.

Επιπλέον, υπολογισμός της ανάκλασης από διεπιφάνεια δεξιόστροφου-αριστερόστροφου μεταλλικού δείχνει τη δυνατότητα μηδενικής ανάκλασης, για κάθε γωνία πρόσπτωσης, κάτι το οποίο δεν συναντάται στα συνήθη υλικά.

Άλλες δυνατές χρήσεις των αριστερόστροφων μεταλλικών είναι στη βελτιστοποίηση των απορροφητών ραδιοσυχνότητων, στη δημιουργία σχεδόν παράλληλων δεσμών ραδιοσυχνότητων, στη βελτίωση της ιατρικής απεικόνισης και άρα τη λήψη καθαρότερης εικόνας από εσωτερικές περιοχές του σώματος κ.ο.κ.

1.4 Δομή SRR (Split Ring Resonator)

Το 1998 ο John Pendry υπέδειξε ότι μια δομή λεπτών συρμάτινων στοιχείων σε μορφή βρόγχου με εγκοπές (βλέπε σχήμα 1.3(α)) μπορεί να οδηγήσει στην επίτευξη αρνητικής μαγνητικής διαπερατότητας (σε σύστημα τέτοιων δομών – σχήμα 1.3(β)).



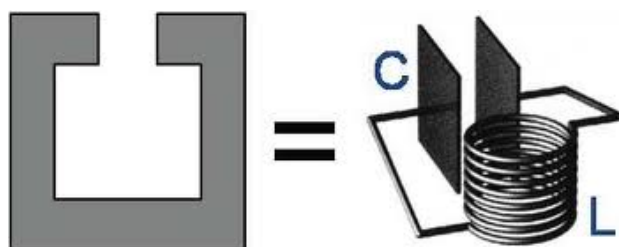
Σχήμα 1.3 Δομή SRR (α) και περιοδικό σύστημα δομών SRR (β)

Η δομή αυτή του κυκλικού δακτυλίου με εγκοπή ή εγκοπές είναι γνωστή ως Split Ring Resonator (SRR) και είναι η πρώτη δομή που χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη $\mu < 0$ και επίσης η δομή που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Καθώς προσπίπτει ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα στο SRR, με το μαγνητικό πεδίο κάθετο στο επίπεδο του SRR, η δομή διαρρέεται με ρεύμα (επαγόμενο από το χρονομεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο), με αποτέλεσμα στα άκρα της εγκοπής (σχήμα 1.4) να υπάρχει συγκέντρωση φορτίου. Η συγκέντρωση φορτίου δημιουργεί το φαινόμενο του πυκνωτή στο χώρο μεταξύ των 2 επιφανειών της εγκοπής. Το SRR, λόγω του κυκλικού ρεύματος, έχει επίσης αυτεπαγωγή L , με αποτέλεσμα η διάταξη να λειτουργεί σαν ένα κύκλωμα LC με συχνότητα συντονισμού

$$\omega_{LC} = 1/\sqrt{LC}, \quad (3)$$

(όπου L ο συντελεστής αυτεπαγωγής πηνίου και C η χωρητικότητα πυκνωτή). Το 'κύκλωμα' παρουσιάζει ισχυρό μαγνητικό συντονισμό με αποτέλεσμα σε ένα σύστημα τέτοιων κυκλωμάτων (βλ. σχήμα 1.3(β)) να έχουμε αρνητικές τιμές του $\mu(\omega)$, για τιμές του ω αμέσως πάνω από τη συχνότητα συντονισμού.



Σχήμα 1.4 Το κύκλωμα LC στα SRR

1.5 Επιλεκτική λειτουργία (switching) δομής SRR

Ένας τρόπος για να επιτύχουμε την επιλεκτική λειτουργία (switching) της δομής SRR είναι να εναποθέσουμε στα διάκενα (εγκοπές, gap) των SRR ένα κατάλληλο υλικό, το οποίο θα μπορεί μέσω μιας διαδικασίας να λειτουργεί σαν διακόπτης, δηλαδή να «ανοίγει» και να «κλείνει» το gap. Κλείνοντας το gap εξαλείφουμε τον πυκνωτή του συστήματος και μέσω αυτού τον μαγνητικό συντονισμό.

Ένα υλικό κατάλληλο για την παραπάνω εφαρμογή είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το οποίο μπορεί να μεταβάλλει την αγωγιμότητα του με την παρουσία υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας. Χωρίς την παρουσία UV το ZnO στις εγκοπές των SRR λειτουργεί ως μονωτής με αποτέλεσμα οι εγκοπές αυτές να λειτουργούν ως πυκνωτές, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 1.4, ενώ κάτω από ακτινοβολία UV (ενέργειας μεγαλύτερης από την ενέργεια χάσματος του ZnO) η αγωγιμότητα του ZnO αυξάνεται μετατρέποντάς το σχεδόν σε αγωγό, «κλείνοντας» έτσι τη δομή των SRR.

Έτσι, επιτυγχάνεται πειραματικά η δημιουργία ενός «διακόπτη» ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας σχεδιάσαμε δομές SRR στον οποίων τα διάκενα τοποθετήσαμε ZnO και μελετήσαμε, τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά, την επίδραση της αγωγιμότητας του ZnO στην συμπεριφορά των SRR. Η μελέτη αυτή έγινε μέσω υπολογισμών και μετρήσεων του συντελεστή διέλευσης. Στην περιοχή όπου το σύστημα των SRR εμφανίζει αρνητική διαπερατότητα, το κυματόνισμα του προσπίπτοντος κύματος, $k \sim \sqrt{\mu\epsilon}$, γίνεται φανταστικός αριθμός, εμποδίζοντας την διέλευση του κύματος μέσω του υλικού και δίνοντας έτσι ένα ελάχιστο στην καμπύλη της διέλευσης ως συνάρτησης της συχνότητας. Το ελάχιστο αυτό περιμένουμε να εξαφανίζεται όταν τα διάκενα των SRR κλείνουν εξαλείφοντας την αρνητική διαπερατότητα.

Κεφάλαιο 2: Θεωρητική προσέγγιση - προσομοιώσεις

2.1 CST MICROWAVE STUDIO

Για τη θεωρητική μελέτη των συστημάτων μας χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα προσομοίωσης **CST MICROWAVE STUDIO**. Το CST MICROWAVE STUDIO αποτελεί ένα φιλικό προς το χρήστη λογισμικό εργαλείο για ανάλυση και σχεδίαση ηλεκτρομαγνητικών διατάξεων στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων. Το πεδίο εφαρμογών του προγράμματος είναι αρκετά ευρύ, περιλαμβάνοντας μεταξύ άλλων κεραίες, γραμμές μεταφοράς, κυματοδηγούς κ.α. Η, βασισμένη στα Windows, επιφάνειά του αποτελεί ένα από τα σπουδαιότερα του πλεονεκτήματα, αφού επιτρέπει στο χρήστη να εξοικειωθεί αμέσως με το περιβάλλον της προσομοίωσης χωρίς να χρειάζεται να σπαταλήσει πολύ χρόνο και προσπάθεια.

Το πρόγραμμα βασίζεται σε μία τεχνική η οποία απαιτεί την διακριτοποίηση του συνολικού χώρου στον οποίο γίνονται οι υπολογισμοί. Ως εκ τούτου, οι εφαρμογές περιορίζονται από τις ηλεκτρικές διαστάσεις των διατάξεων. Παρόλα αυτά, οι σύγχρονοι προσωπικοί υπολογιστές επιτρέπουν την προσομοίωση διατάξεων με διαστάσεις έως και περίπου 100 μήκη κύματος.

Η διαδικασία υπολογισμού αποτελείται από τα εξής βήματα: α) σχεδίαση της δομής και καθορισμός των συνιστώντων υλικών και της συχνότητας λειτουργίας, β) διέγερση της δομής από γραμμικά πολωμένα, κατά μήκος του y άξονα, ηλεκτρομαγνητικά κύματα που διαδίδονται στην κατεύθυνση x (βλ. σχήμα 2.2), και γ) επίλυση των εξισώσεων Maxwell (σχήμα 2.1) και υπολογισμό του συντελεστή S_{21} ως συνάρτηση της συχνότητας. Με τον όρο S_{21} εκφράζεται το πλάτος διέλευσης $|E_{out}/E_{in}|$, από το οποίο συμπεραίνουμε την ύπαρξη ή μη αρνητικής διαπερατότητας.

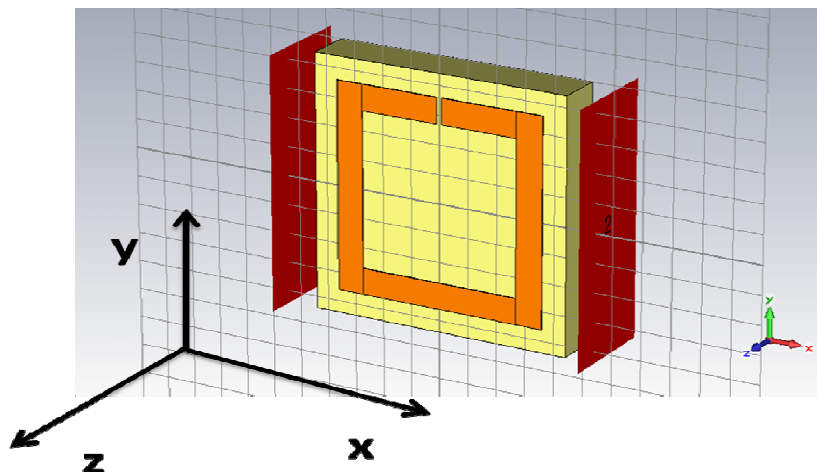
$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho(t, x)}{\epsilon_0} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j}(t, x)\end{aligned}$$

Σχήμα 2.1 Εξισώσεις Maxwell, όπου: E = ένταση ηλεκτρικού πεδίου, ρ = πυκνότητα φορτίου, B = μαγνητική επαγωγή, ϵ_0 = διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού = $(36\pi \times 10^9)^{-1}$ F/m, μ_0 = μαγνητική διαπερατότητα του κενού = $4\pi \times 10^{-7}$ H/m, $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ = πυκνότητα ρεύματος.

2.2 Μονές δομές SRR (δομές ενός μόνο δακτυλίου)

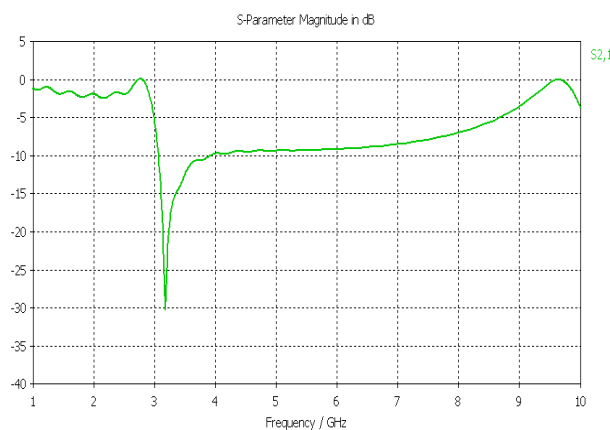
Χρησιμοποιώντας το CST MICROWAVE STUDIO, πραγματοποιούμε κάποιες προσομοιώσεις για να μελετήσουμε την επίδραση, στη συμπεριφορά του SRR, φωτοαγωγίμου υλικού (όπως το ZnO) τοποθετημένου στο διάκενο ή τα διάκενα του SRR.

Η δομή που μελετήσαμε αρχικά είναι SRRs ενός μόνο δακτυλίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Η δομή αποτελείται από μία μοναδιαία κυψελίδα στην κατεύθυνση διάδοσης (x), ενώ στις άλλες κατευθύνσεις περιοδικές συνοριακές συνθήκες προσομοιώνουν τη συμπεριφορά άπειρου συστήματος. Οι SRRs είναι τοποθετημένοι πάνω σε πλαστικό, FR-4, διηλεκτρικής σταθεράς 4.



Σχήμα 2.2 Δομή μονού SRR. Πλευρές SRR μήκους $l=7.2\text{mm}$. Μήκος gap $d=0.2\text{mm}$. πάχος μετάλλου $g=30\mu\text{m}$. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας (u.c.) είναι $a_k=8.8\text{mm}$ (k : κατεύθυνση ηλεκτρομαγνητικού κύματος), $a_E=8.8\text{mm}$ (E : ηλεκτρικό πεδίο) και $a_H=1.6\text{mm}$ (H : μαγνητικό πεδίο).

Το φάσμα διαπερατότητας της δομής του σχήματος 2.2 στην οποία δεν έχει τοποθετηθεί ακόμα το φωτοαγωγίμο υλικό, δείχνεται στο σχήμα 2.3.

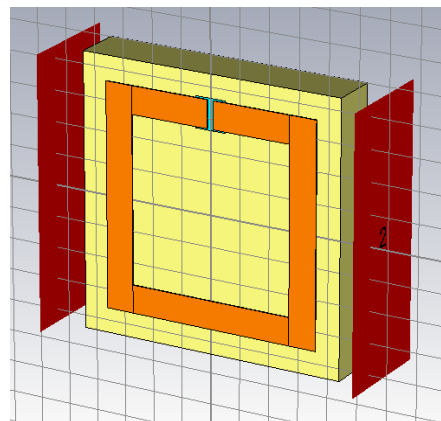


Σχήμα 2.3 Φάσμα διαπερατότητας της δομής SRR του σχήματος 2.2. Στον άξονα y είναι η διαπερατότητα S_{21} (σε dB) και στον άξονα x είναι η συχνότητα f (σε GHz)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3, η δομή των SRRs παρουσιάζει ένα χάσμα-ελάχιστο (deep) στη διέλευση (σε $\sim 3.2\text{GHz}$) που οφείλεται στο ότι η μαγνητική διαπερατότητα είναι αρνητική σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων.

Στη συνέχεια τοποθετούμε στο gap του SRR ZnO (σχήμα 2.4) διαφόρων παχών, προκειμένου να δούμε κατά πόσο επηρεάζεται το φάσμα διαπερατότητας μεταβάλλοντας την αγωγιμότητα του ZnO.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δομών στο microwave studio:

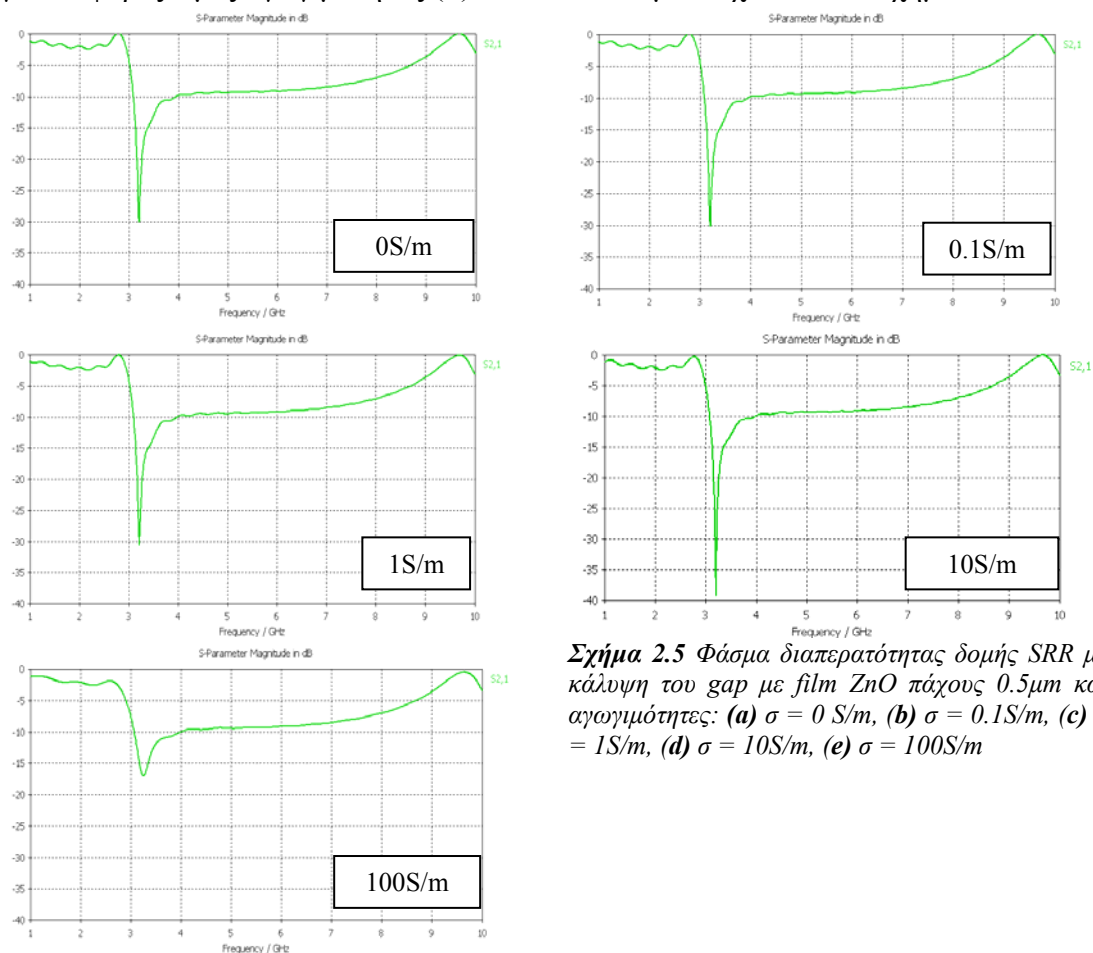


Σχήμα 2.4 Δομή μονού SRR, εμπλουτισμένου με ZnO στο gap

Πίνακας 1 Παράμετροι υλικών (ϵ, μ) που χρησιμοποιήθηκαν στη θεωρητική μελέτη των δομών SRR

Υλικό	Ηλεκτρική επιδεκτικότητα, ϵ	Μαγνητική διαπερατότητα, μ
FR-4	4.0	1.0
ZnO	4.0	1.0

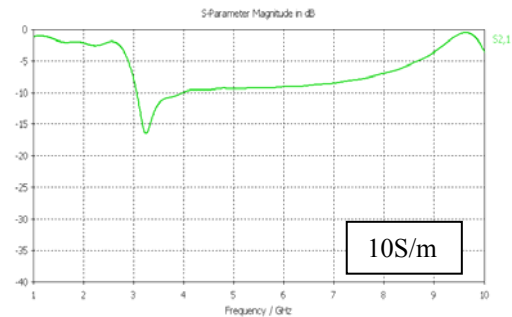
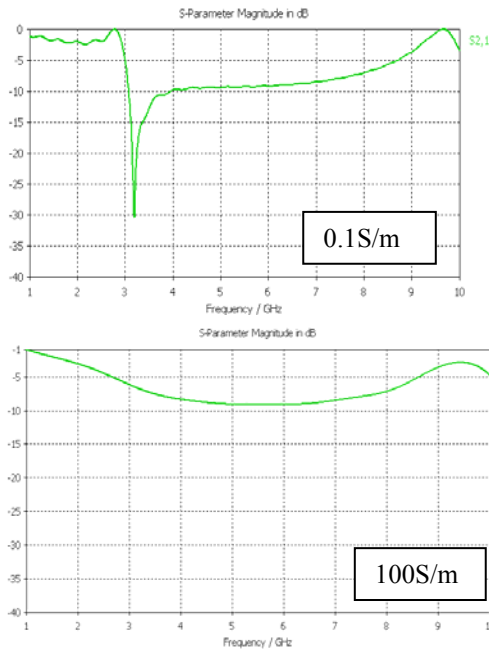
Ξεκινάμε την διαδικασία εμπλουτίζοντας το gap με ένα στρώμα ZnO πάχους $0.5\mu\text{m}$, για διάφορες τιμές αγωγιμότητας (σ). Το αποτέλεσμα δείχνεται στο σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5 Φάσμα διαπερατότητας δομής SRR με κάλυψη του gap με film ZnO πάχους $0.5\mu\text{m}$ και αγωγιμότητες: (a) $\sigma = 0\text{ S/m}$, (b) $\sigma = 0.1\text{ S/m}$, (c) $\sigma = 1\text{ S/m}$, (d) $\sigma = 10\text{ S/m}$, (e) $\sigma = 100\text{ S/m}$

Αυξάνοντας την αγωγιμότητα στο ZnO, περιμένουμε να μειωθεί το χάσμα στην διαπερατότητα του συστήματος, αφού καταστρέφεται ο μαγνητικός συντονισμός.

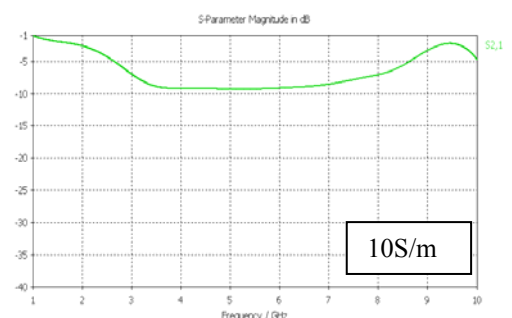
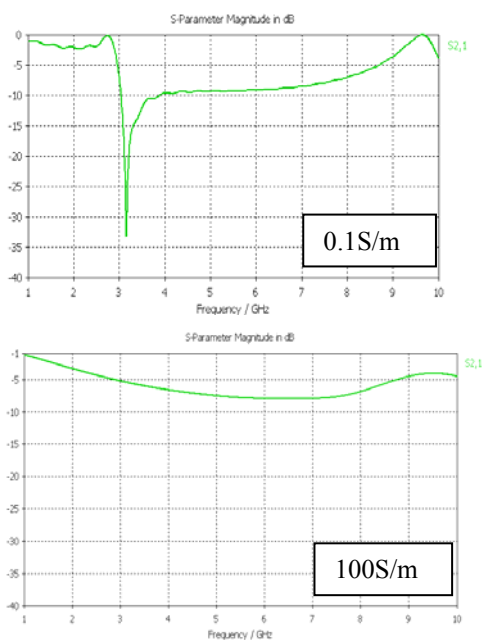
Πράγματι, παρατηρούμε ότι για αγωγιμότητα του ZnO $\sigma=100$ S/m, η τιμή της διαπερατότητας μεταβάλλεται από -30B σε -17dB, όμως το χάσμα δεν έχει κλείσει εντελώς. Με στόχο το πλήρες κλείσιμο του χάσματος διέλευσης, αυξάνουμε το πάχος του στρώματος ZnO σε 5 μ m. Αυτό μας δίνει τα αποτελέσματα του σχήματος 2.6.



Σχήμα 2.6 Φάσμα διαπερατότητας δομής SRR με κάλυψη του gap με film ZnO πάχους 5.0 μ m και αγωγιμότητες: (a) $\sigma = 0.1$ S/m, (b) $\sigma = 10$ S/m, (c) $\sigma = 100$ S/m

Παρατηρούμε ότι για αγωγιμότητα ZnO $\sigma=10$ S/m η τιμή της διαπερατότητας μεταβάλλεται από τα -30dB στα -16dB, ενώ για 100 S/m αυξάνεται στα -9dB. Βλέπουμε λοιπόν ότι αυξάνοντας το πάχος του gap, έχουμε εξάλειψη του χάσματος με μικρότερες τιμές αγωγιμότητας.

Στη συνέχεια, εμπλουτίζουμε το gap με στρώμα ZnO πάχους 30 μ m (όσο δηλαδή και το πάχος του μετάλλου). Αυτό μας δίνει το αποτέλεσμα του σχήματος 2.7.



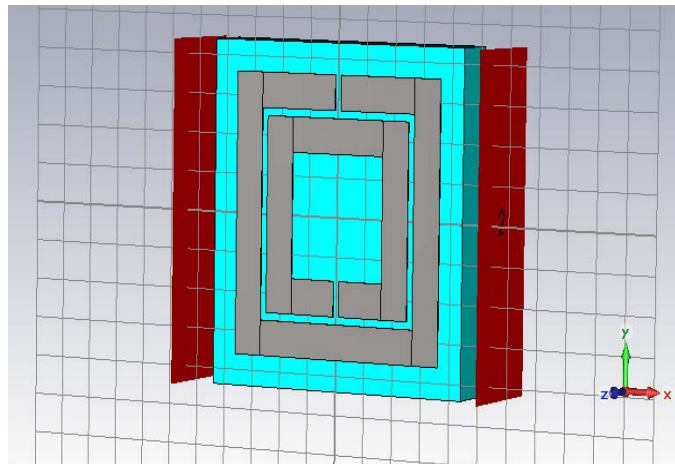
Σχήμα 2.7 Φάσμα διαπερατότητας δομής SRR. Κάλυψη του gap με film ZnO πάχους 30.0 μ m και αγωγιμότητες: (a) $\sigma = 0.1$ S/m, (b) $\sigma = 10$ S/m, (c) $\sigma = 100$ S/m

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση αυτή έχουμε σχεδόν πλήρη εξάλειψη του χάσματος διέλευσης με αγωγιμότητα ακόμα και 10S/m.

Βασικά συμπεράσματα από τις παραπάνω προσομοιώσεις είναι ότι αυξάνοντας την αγωγιμότητα του ZnO, μειώνεται το χάσμα διέλευσης του συστήματος SRR. Επίσης, όσο αυξάνεται το πάχος του ZnO στο gap (από 0,5μm σε 30μm), τόσο πιο μικρές τιμές αγωγιμότητας αρκούν για το κλείσιμο του χάσματος.

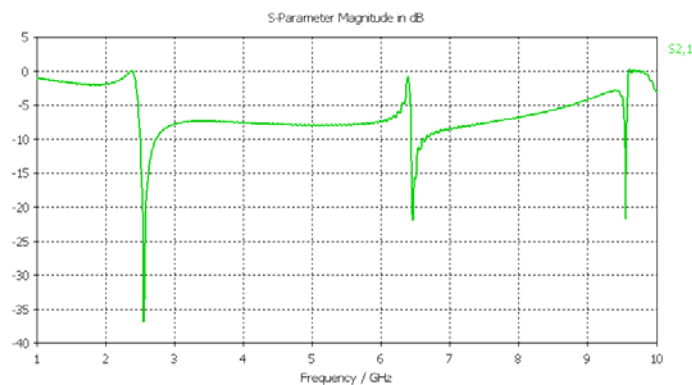
2.3 Διπλές δομές SRR (δομές δύο δακτυλίων)⁸

Μέχρι στιγμής είδαμε ότι για να έχουμε αρνητική μαγνητική διαπερατότητα, αρκεί η δομή ενός μόνο δακτυλίου. Στην ενότητα αυτή, θα δούμε τι συμβαίνει όταν μέσα στον δακτύλιο τοποθετήσουμε ακόμα έναν, ακριβώς όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8 και σύμφωνα με την δομή που είχε προτείνει ο Pendry (υποκεφάλαιο 1.4). Αρχικά, μελετάμε την περίπτωση του SRR διπλού δακτυλίου χωρίς φωτοαγώγιμο υλικό στα διάκενα των δακτυλίων και για μία μόνο μοναδιαία κυψελίδα στην κατεύθυνση διάδοσης.



Σχήμα 2.8 Διπλό SRR χωρίς φωτοαγώγιμο υλικό στο gap. Πλευρές εσωτερικού δακτυλίου μήκους $l=5mm$. Απόσταση μεταξύ των δακτυλίων $h=0.2mm$.

Η διέλευση S_{21} σαν συνάρτηση της συχνότητας στην περίπτωση αυτή φαίνεται στο σχήμα 2.9.

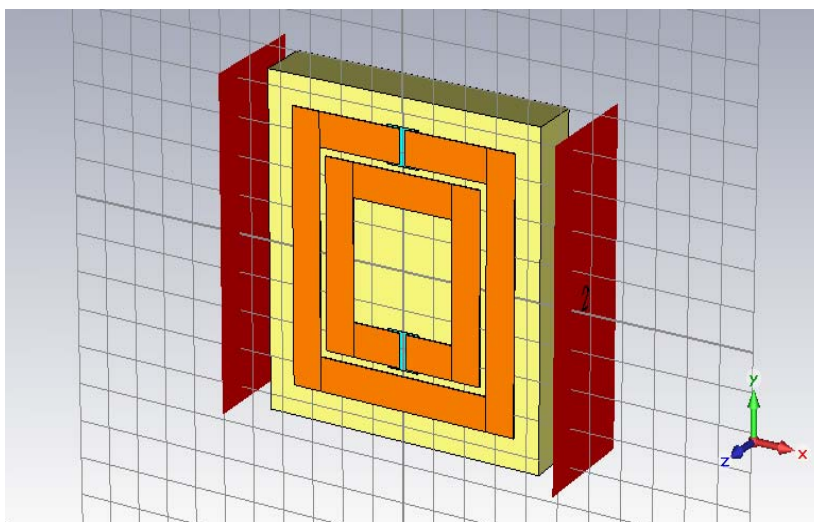


Σχήμα 2.9 Φάσμα διαπερατότητας της δομής του σχήματος 2.8 Στον άξονα y είναι η διαπερατότητα S_{21} (σε dB) και στον άξονα x είναι η συχνότητα f (σε GHz)

Από το σχήμα 2.9 παρατηρούμε ότι προκύπτουν τρία χάσματα (ελάχιστα), το πρώτο στα 2.5GHz και το δεύτερο στα 6.5GHz. Το δεύτερο ελάχιστο οφείλεται στον μαγνητικό συντονισμό του εσωτερικού δακτυλίου (το τρίτο ελάχιστο, σε ~9.5GHz οφείλεται σε ηλεκτρικό συντονισμό μεγαλύτερης τάξης).

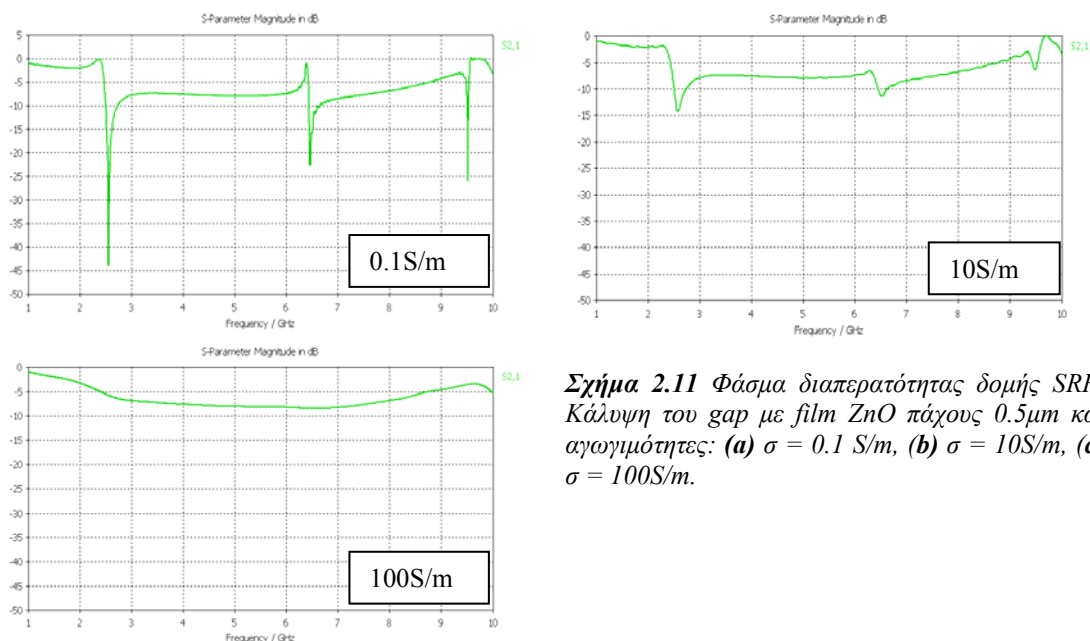
Ο εσωτερικός δακτύλιος, πέρα από την εμφάνιση του δεύτερου μαγνητικού συντονισμού, έχει στόχο την ελάττωση της συχνότητας συντονισμού του εξωτερικού δακτυλίου, καθώς στη χωρητικότητα λόγω του gap του εξωτερικού δακτυλίου, προστίθεται τώρα και η χωρητικότητα μεταξύ των δύο δακτυλίων και $\omega^2 \sim 1/LC$. (Σημειωτέο είναι ότι στον πρώτο συντονισμό της διάταξης και οι δύο δακτύλιοι διαρρέονται από ομόρροπα ρεύματα, πράγμα που αυξάνει την μεταξύ τους χωρητικότητα.)

Στη συνέχεια τοποθετούμε στα δύο gaps του SRR το φωτοαγώγιο υλικό (ZnO), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10 και εξετάζουμε πώς εξαρτάται η διέλευση από την αγωγιμότητα του ZnO, για διαφορετικά πάχη ZnO. Συγκεκριμένα εξετάζουμε πάχη ZnO 0.5μm, 5μm και 30μm.



Σχήμα 2.10 SRR διπλού δακτυλίου εμπλουτισμένος με φωτοαγώγιο υλικό στις εγκοπές του

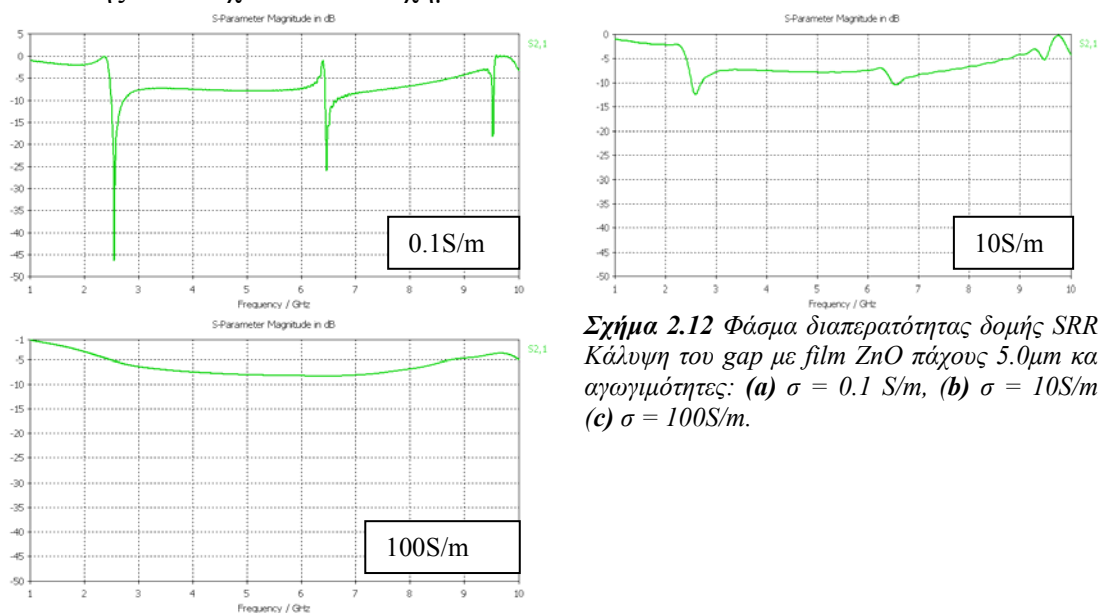
Για κάλυψη των gaps με ZnO πάχους 0.5 μm , η διέλευση για διάφορες τιμές της αγωγιμότητας του ZnO δείχνεται στο σχήμα 2.11.



Σχήμα 2.11 Φάσμα διαπερατότητας δομής SRR. Κάλυψη του gap με film ZnO πάχους 0.5 μm και αγωγιμότητες: (a) $\sigma = 0.1 \text{ S/m}$, (b) $\sigma = 10\text{S/m}$, (c) $\sigma = 100\text{S/m}$.

Παρατηρούμε ότι για αγωγιμότητα του ZnO 10 S/m το πρώτο ελάχιστο της διαπερατότητας, που βρίσκεται σε συχνότητα 2-3 GHz, εξασθενεί πηγαίνοντας από τα -44dB στα -14dB, ενώ το δεύτερο, σε συχνότητα 6-7 GHz, από τα -23dB ανεβαίνει στα -11dB. Για αγωγιμότητα ZnO 100 S/m και τα δύο χάσματα που οφείλονται σε μαγνητικό συντονισμό έχουν εξαλειφθεί εντελώς.

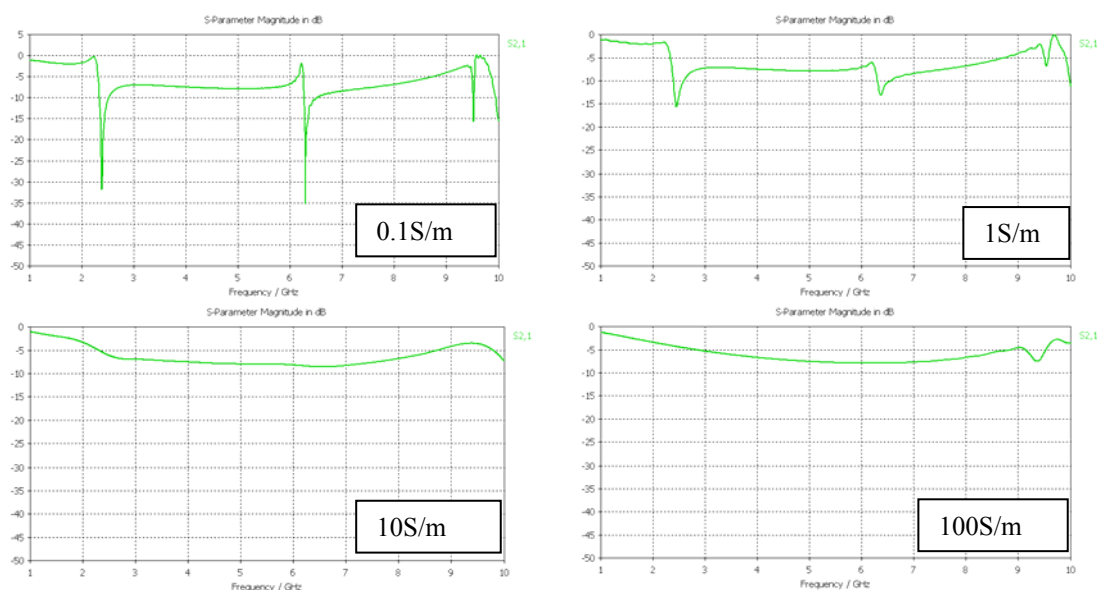
Για κάλυψη των gaps με ZnO πάχους 5.0 μm παίρνουμε τα διαγράμματα διέλευσης που δείχνονται στο σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.12 Φάσμα διαπερατότητας δομής SRR. Κάλυψη του gap με film ZnO πάχους 5.0 μm και αγωγιμότητες: (a) $\sigma = 0.1 \text{ S/m}$, (b) $\sigma = 10\text{S/m}$, (c) $\sigma = 100\text{S/m}$.

Σε σχέση με το σχήμα 2.11 εδώ παρατηρούμε μεγαλύτερη εξασθένηση των χασμάτων για την ίδια τιμή αγωγιμότητας.

Αυξάνοντας τέλος το πάχος του ZnO σε 30 μm (όσο και το πάχος του μετάλλου που σχηματίζει τον SRR) παίρνουμε τα διαγράμματα διαπερατότητας του σχήματος 2.13.

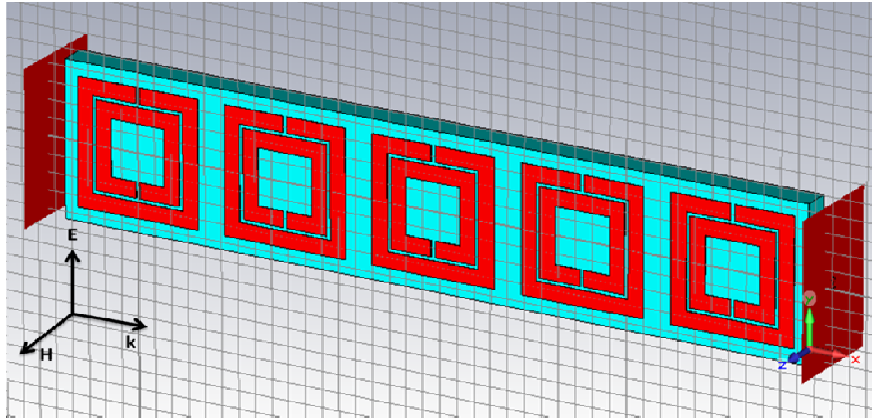


Σχήμα 2.13 Φάσμα διαπερατότητας δομής SRR. Κάλυψη του gap με film ZnO πάχους 30.0 μm και αγωγιμότητες: (a) $\sigma = 0.1 \text{ S/m}$, (b) $\sigma = 1 \text{ S/m}$, (c), $\sigma = 10 \text{ S/m}$ (d) $\sigma = 100 \text{ S/m}$

Από το σχήμα 2.13 βλέπουμε ότι στην περίπτωση πάχους ZnO 30 μm , αγωγιμότητα τόσο χαμηλή όσο 10 S/m είναι ικανή να εξαλείψει πλήρως τους μαγνητικούς συντονισμούς.

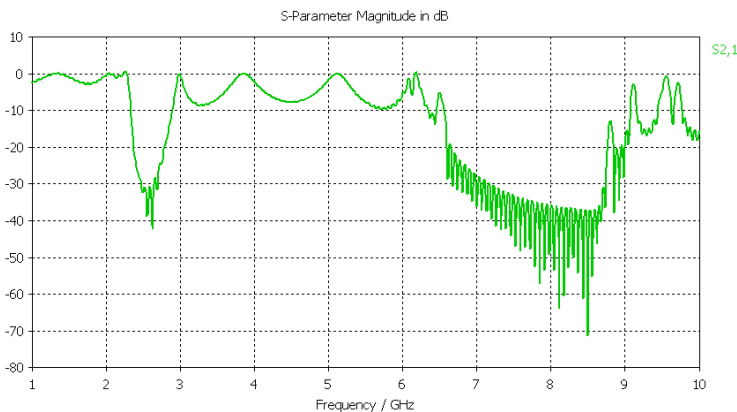
Όλοι οι υπολογισμοί που αναφέρθηκαν μέχρι στιγμής αφορούν δομές με έναν μόνο SRR στην κατεύθυνση διάδοσης. Προκειμένου να μελετήσουμε αν ο SRR αυτός είναι ικανός να δώσει δομή αρνητικού δείκτη διάθλασης, μελετήσαμε επίσης την περίπτωση περισσότερων του ενός SRR στην κατεύθυνση διάδοσης, συνδυασμένων με ευθύγραμμα συνεχή παράλληλα σύρματα (τα οποία δίνουν αρνητική ηλεκτρική επιδεκτικότητα).

Αρχικά εξετάσαμε τους SRR χωρίς την παρουσία των συνεχών συρμάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.14.



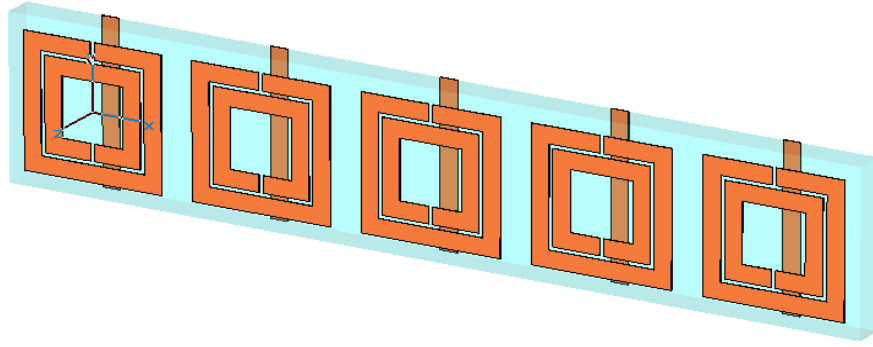
Σχήμα 2.14 Σύστημα πέντε SRR στην κατεύθυνση διάδοσης

Το διάγραμμα διαπερατότητας στην περίπτωση αυτή (σχήμα 2.15) δίνει έναν μαγνητικό συντονισμό με $\mu < 0$ μεταξύ 2.2-3 GHz, δηλαδή στην ίδια περιοχή συχνοτήτων με τον πρώτο συντονισμό που παρατηρήθηκε για έναν μόνο SRR στην κατεύθυνση διάδοσης, αλλά με αρκετά μεγαλύτερο εύρος (λόγω της αλληλεπίδρασης των SRR).

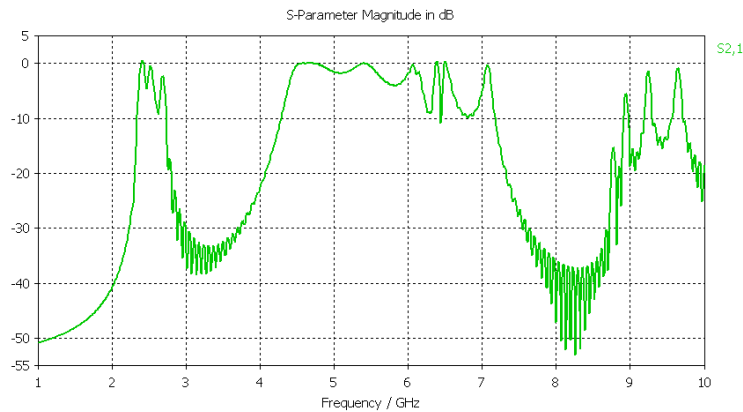


Σχήμα 2.15 Φάσμα διαπερατότητας για την δομή του σχήματος 2.14

Συνδυάζοντας το σύστημα των SRR με ευθύγραμμα συνεχή σύρματα πλάτους $0.1\mu\text{m}$ (σχήμα 2.16), τοποθετημένα στην πίσω πλευρά της πλακέτας όπου είναι τοποθετημένοι οι SRR, παίρνουμε το διάγραμμα διαπερατότητας του σχήματος 2.17. Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα μεταλλικά σύρματα παράγουν την αρνητική διηλεκτρική συνάρτηση $\epsilon < 0$. Σύμφωνα με τον Veselago, αυτό που αναμένεται να συμβεί όταν οι δυο αυτές δομές (SRR και συνεχή σύρματα) συνδυαστούν, είναι στις περιοχές συχνοτήτων όπου και το $\mu(\omega)$ και το $\epsilon(\omega)$ είναι αρνητικά, να υπάρχει διάδοση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος.



Σχήμα 2.16 Πέντε διπλές δομές SRR, ακριβώς πίσω από τις οποίες έχουν τοποθετηθεί συνεχή μεταλλικά σύρματα



Σχήμα 2.17 Φάσμα διαπερατότητας διπλής δομής SRR συνδυασμένης με μεταλλικά σύρματα στο πίσω μέρος (όπως περιγράφεται στο σχήμα 2.16)

Πράγματι, από το φάσμα διαπερατότητας του σχήματος 2.17 παρατηρούμε μία «κορυφή» στην περιοχή συχνοτήτων 2.2-3 GHz, ακριβώς στην περιοχή όπου είδαμε την αρνητική μαγνητική απόκριση ($\mu < 0$) των SRR. Η κορυφή αυτή, που προκύπτει από τον συνδυασμό αρνητικού $\epsilon(\omega)$ και $\mu(\omega)$, πιστοποιεί την αριστερόστροφη συμπεριφορά της δομής μας και άρα αποδεικνύει τη δυνατότητα των SRR που μελετήθηκαν να χρησιμοποιηθούν για επίτευξη switchable αριστερόστροφων υλικών.

Κεφάλαιο 3: Βασικά αποτελέσματα

Τα βασικότερα αποτελέσματα και συμπεράσματα των υπολογισμών που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 2 είναι τα εξής:

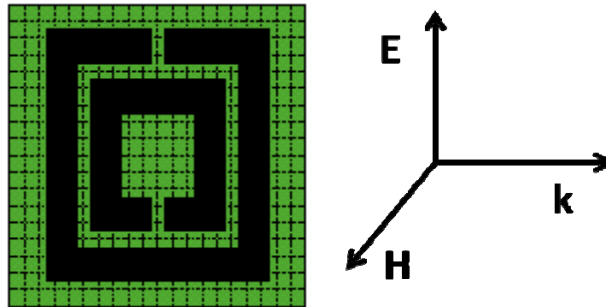
- Οι δομές SRR ενός μόνο δακτυλίου, εμφανίζουν μαγνητικό συντονισμό σε $\sim 3\text{GHz}$.
- Καλύπτοντας το gap των δομών αυτών με ZnO, ο συντονισμός παραμένει στην ίδια συχνότητα. Όσο αυξάνεται η αγωγιμότητα του ZnO, τόσο περισσότερο εξαλείφεται ο μαγνητικός συντονισμός. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του ZnO που έχουμε εναποθέσει στα gaps, τόσο μικρότερη τιμή αγωγιμότητας είναι ικανή να εξαλείψει τον συντονισμό. Για πάχος ZnO $30\mu\text{m}$ και αγωγιμότητα 10 S/m έχουμε πλήρη εξάλειψη του μαγνητικού συντονισμού.
- Η δομή SRR δύο δακτυλίων δίνει δύο μαγνητικούς συντονισμούς. Ο πρώτος στα $\sim 2,8\text{ GHz}$, οφείλεται κυρίως στον εξωτερικό δακτύλιο ενώ ο δεύτερος στα $\sim 7,3\text{ GHz}$, οφείλεται κυρίως στον εσωτερικό. Καλύπτοντας τα gap με ZnO και αυξάνοντας σταδιακά την αγωγιμότητα παρατηρούμε την εξάλειψη των συντονισμών, η οποία επιτυγχάνεται με μικρότερες τιμές αγωγιμότητας σε σχέση με αυτήν που απαιτείται στους SRR ενός μόνο δακτυλίου.
- Συνδυάζοντας τις δομές SRR με μεταλλικά σύρματα στο πίσω μέρος τους, επιτυγχάνουμε αρνητικό $\epsilon(\omega)$ και $\mu(\omega)$, δηλαδή δομή με αριστερόστροφη συμπεριφορά σε $\sim 2.8\text{ GHz}$.

ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Κεφάλαιο 4: Πειραματική κατασκευή δομών SRR

Η κατασκευή των δομών (ενεργών σε ~GHz) γίνεται με την εναπόθεση των μεταλλικών στοιχείων πάνω σε υποστρώματα, χρησιμοποιώντας την Τεχνική Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ΤΤΚ). Ως υπόστρωμα θα χρησιμοποιηθεί FR-4 πάχους 1.6 mm (πρόσφορο για μαζική παραγωγή). Οι δομές που μελετήσαμε σχεδιάστηκαν από εμάς αλλά κατασκευάστηκαν από εταιρεία που ειδικεύεται σε ΤΤΚ.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εστιαστήκαμε στην δομή SRR δύο δακτυλίων (σχήμα 4.1), καθώς από την θεωρητική μελέτη αποδείχθηκε προσφορότερη για την επίτευξη συμπεριφοράς διακόπτη (switching). Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας (u.c.) στη δομή μας είναι $a_k=8.8$ mm (\mathbf{k} : κατεύθυνση ηλεκτρομαγνητικού κύματος), $a_E = 8.8$ mm (\mathbf{E} : ηλεκτρικό πεδίο) και $a_H = 1.6$ mm (\mathbf{H} : μαγνητικό πεδίο).

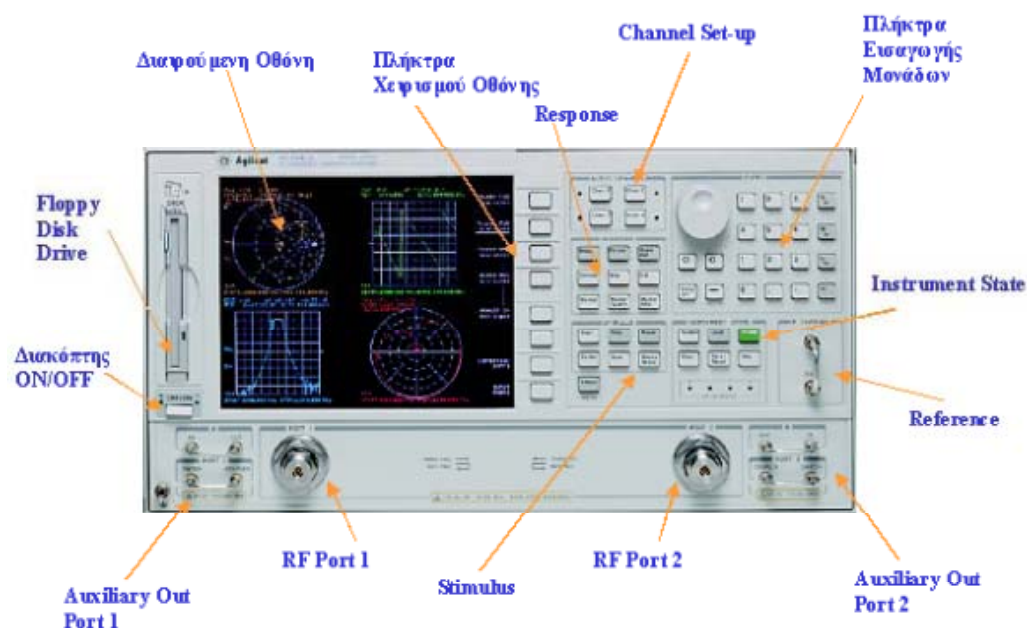


Σχήμα 4.1: SRR δύο δακτυλίων που αποτέλεσε την βασική δομή της πειραματικής μας μελέτης. Δείχνεται επίσης η πόλωση και κατεύθυνση του προσπίπτοντος H/M κύματος

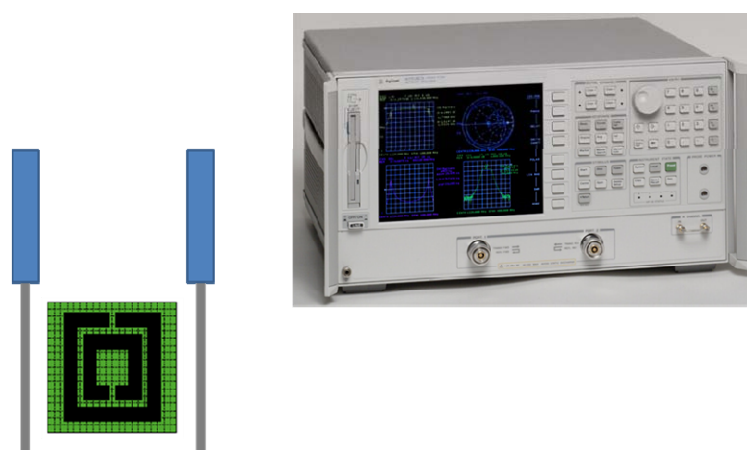
Κεφάλαιο 5: Χαρακτηρισμός δειγμάτων

5.1 Μετρήσεις διαπερατότητας στα μικροκύματα

Οι μικροκυματικές μετρήσεις διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή δικτύων Hewlett-Packard 8722ES (σχήμα 5.1) και κεραίες. Στο σχήμα 5.2 φαίνονται αναλυτικά τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη.



Σχήμα 5.1 Αναλυτής δικτύων HP 8722ES



Σχήμα 5.2 Ο αναλυτής δικτύων HP 8722 ES και η δομή SRR με τις κεραίες μέτρησης

Αφού προγραμματίσουμε τον αναλυτή μας, στην συνέχεια, τοποθετούμε την υπό μελέτη δομή σε κατάλληλη απόσταση ανάμεσα από τις κεραίες. Έπειτα

εκπέμπουμε ηλεκτρομαγνητικά κύματα με τη βοήθεια της πηγής σήματος του αναλυτή δικτύων. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα ανακλούνται και διαθλούνται εν' μέρει και με τη βοήθεια του δέκτη σήματος του αναλυτή δικτύων μετράμε το ποσοστό διάδοσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

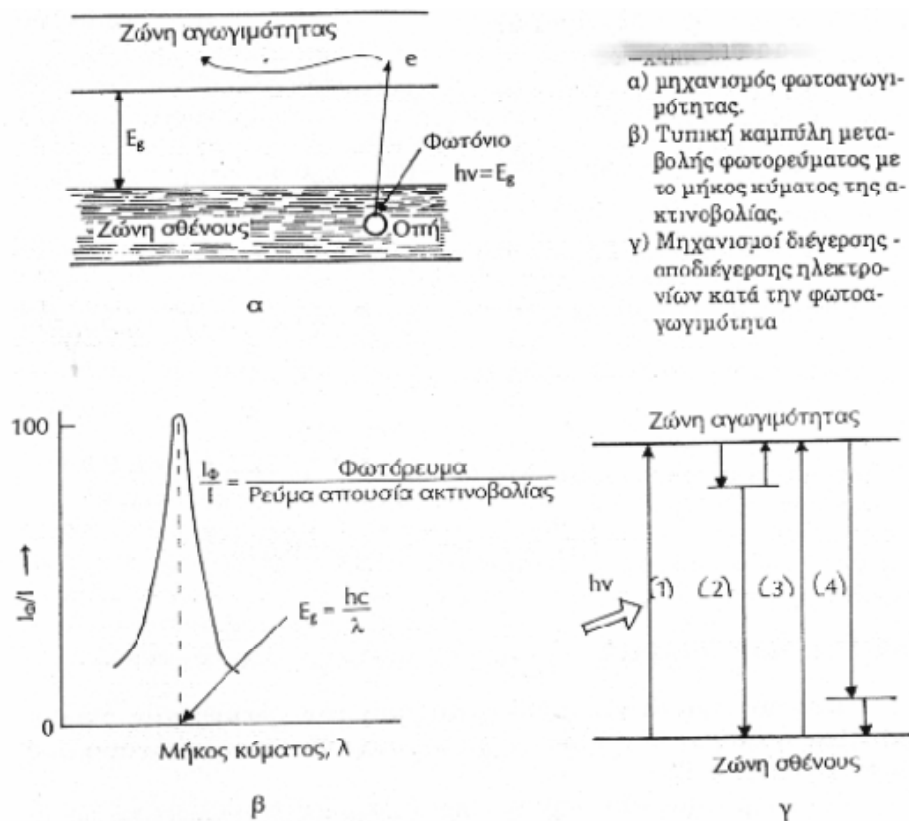
Αφού πραγματοποιήσουμε όλες τις μετρήσεις αποθηκεύουμε τα δεδομένα με τη μορφή πίνακα. Έπειτα με τη βοήθεια του προγράμματος Microcal Origin 6.0 σχεδιάζουμε τις γραφικές καμπύλες, με τεταγμένη τη διαπερατότητα [Transmission (dB)] και τετμημένη τη συχνότητα [frequency, (GHz)]^{10,11,12}.

5.2 Μελέτη εναλλάξιμων (switchable) μικροκυματικών μεταϋλικών SRR

Για να δημιουργήσουμε switchable SRRs, τοποθετούμε στα gaps των SRR φωτοαγωγικό υλικό, το οποίο στην περίπτωσή μας είναι το ZnO. Το ZnO με επίδραση UV ακτινοβολίας μεταβαίνει από μονωτική κατάσταση σε αγωγή, κλείνοντας τα gaps των SRR και καταστρέφοντας έτσι την υπεύθυνη για τον μαγνητικό συντονισμό ταλάντωση κυκλικών ρευμάτων και άρα τον μαγνητικό συντονισμό και την αρνητική μαγνητική διαπερατότητα.

5.2.1 Έκθεση των δομών σε ακτινοβολία UV - Φωτοαγωγιμότητα

Φωτοαγωγιμότητα είναι η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ημιαγωγού λόγω απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ενέργεια $E=hf$ μεγαλύτερη είτε ίση με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Η απορρόφηση ακτινοβολίας προκαλεί διέγερση ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα την δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων οπών, τα οποία είναι φορείς αγωγιμότητας. Η φωτοαγωγή συμπεριφορά των ημιαγωγών καθορίζεται από το ρυθμό με τον οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ελεύθερων ηλεκτρονίων - οπών και το χρόνο ζωής τους. Η δημιουργία ελεύθερων φορέων αγωγιμότητας εξαρτάται από το μήκος κύματος, και την ένταση της UV ακτινοβολίας. Ο χρόνος ζωής των ελεύθερων φορέων είναι ο χρόνος που μεσολαβεί από τη δημιουργία ενός ζεύγους μέχρι την επανασύζευξη του. Οι πιθανοί μηχανισμοί επανασύζευξης των ελεύθερων φορέων δίνονται διαγραμματικά στο σχήμα 5.3.



Σχήμα 5.3 α) μηχανισμός φωτοαγωγιμότητας, β) τυπική καμπύλη μεταβολής φωτορεύματος με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, γ) μηχανισμοί διέγερσης-αποδιέγερσης e^- κατά την φωτοαγωγιμότητα

Στα πλαίσια αυτής της διατριβής μετρήθηκε η διαπερατότητα του κάθε δείγματος SRR, εμπλουτισμένου με ZnO, σε συνθήκες σκότους και κάτω από τη διέγερσή του με υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιώντας έναν λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας (Hamamatsu E 7536, 150W) με κύρια εκπομπή στα 365 nm (σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4. Λαμπτήρας ακτινοβολίας UV, Hamamatsu E 7536.

5.2.2 Βασικές ιδιότητες και εφαρμογές ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO, είναι ένας ημιαγωγός τύπου n της ομάδας II-VI. Αποτελεί ένα τυπικό μέλος της οικογένειας εξαγωνικής δομής βουρτσίτη με πλεγματικές σταθερές $a=3.25\text{\AA}$ και $c=5.12\text{\AA}$. Η κρυσταλλική δομή του δίνεται στο σχήμα 5.5.

Το ZnO ως υλικό διαθέτει ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά: Είναι ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (3.3 eV). Παρουσιάζει φωτοεκπομπή σε θερμοκρασία δωματίου στο εγγύς υπεριώδες, και ταυτόχρονα είναι διαφανές και αγωγίμο υλικό. Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν **κατάλληλο για οπτοηλεκτρονικές διατάξεις που λειτουργούν στο υπεριώδες (UV λέιζερ ή φωτοδιόδος)**^{6,7}. Μετά από έκθεση, λοιπόν, σε UV ($E > E_g$), το ZnO μπορεί να μεταβάλλει την αγωγιμότητά του, δηλαδή από μονωτής γίνεται αγωγός.

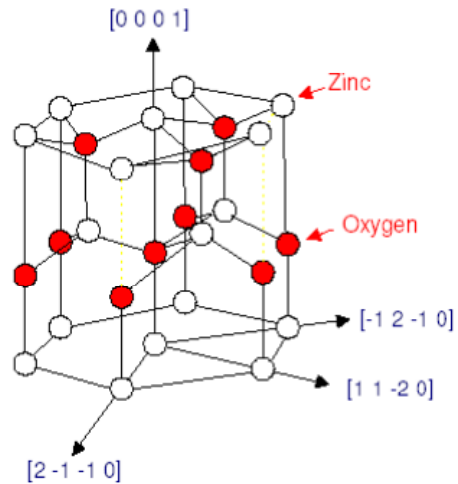
Λόγω της μη κεντρικής συμμετρίας του έχει πιεζοηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες είναι σημαντικές για την ανάπτυξη ηλεκτρομηχανικών αισθητήρων και μεταλλακτών (transducers). Είναι βιοσυμβατό υλικό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ιατρικές εφαρμογές.

Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών και σε συνδυασμό με το πλήθος των εφαρμογών του, το ZnO συγκαταλέγεται στα σημαντικότερα υλικά της σύγχρονης τεχνολογίας και έχει αποτελέσει το αντικείμενο πολλών ερευνών.

Πρόσφατες εξελίξεις στον έλεγχο της αγωγιμότητας του ZnO και η επίδειξη αγωγιμότητας τύπου p (με εισαγωγή προσμίξεων αρσενικού As) έχουν εντείνει το ενδιαφέρον για το υλικό αυτό για εφαρμογές ως μεταβλητή αντίσταση (varistors) σε μεγάλης ισχύος ηλεκτρονικά, για διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, και αισθητήρων χημικών ουσιών και αερίων.

Έχει προβλεφθεί ότι το ZnO σχηματίζει επίσης την πλουσιότερη οικογένεια νανοδομών και είναι από τα πιο σημαντικά υλικά για μελλοντικές εφαρμογές στην νανοτεχνολογία. Είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του καθορίζονται από τη συγκέντρωση των προσμίξεων (dopants), οι οποίες προσδιορίζουν αν το ρεύμα (και τελικά η πληροφορία που επεξεργάζεται η διάταξη στην οποία χρησιμοποιούνται) οφείλεται σε ηλεκτρόνια ή οπές. Οι προσμίξεις καλούνται ρηχού επιπέδου ατέλειες επειδή εισάγουν ενεργειακά επίπεδα κοντά στις επιτρεπόμενες ενεργειακά ζώνες του υλικού και αλλάζουν το ενεργειακό του χάσμα (π.χ. προσθήκη Cd προκαλεί μείωση του ενεργειακού χάσματος σε $\sim 3.0\text{ eV}$, ενώ η προσθήκη Ga αύξηση σε $\sim 4.0\text{ eV}$).

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του ZnO δημιουργούνται ατέλειες οι οποίες καλούνται προσμίξεις βαθέως επιπέδου και προέρχονται είτε από ακαθαρσίες από το περιβάλλον ανάπτυξης, είτε από ατέλειες στον κρύσταλλο του ZnO. Αυτές οι δομικές ατέλειες μπορεί να είναι κενά στην κρυσταλλική δομή ή άτομα παρεμβολής, δηλαδή άτομα τοποθετημένα σε ανοιχτές περιοχές γύρω από τις θέσεις του πλέγματος. Και στις δύο περιπτώσεις εισάγουν ενεργειακά επίπεδα μέσα στην απαγορευμένη περιοχή



Σχήμα 5.5 Κρυσταλλική δομή του ZnO

του χάσματος του ZnO και λειτουργούν ως παγίδες των φορέων του υλικού, καθιστώντας δύσκολη την επαναλήψιμη και αξιόπιστη λειτουργία των διατάξεων που χρησιμοποιούν το υλικό αυτό.

Οι οπτικές ιδιότητες του ZnO μελετώνται κυρίως μέσω φωταύγειας, φωτοαγωγιμότητας και απορρόφησης. Τρεις διαφορετικές περιοχές φωταύγειας, στο υπεριώδες, στο πράσινο και στο κίτρινο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, εμφανίζονται στα αντίστοιχα φάσματα. Η εκπομπή στο υπεριώδες (3.2 eV) σχετίζεται με απευθείας επανασύνδεση των φορέων φορτίου (εξιτονική εκπομπή), ενώ οι εκπομπές στο ορατό είναι το αποτέλεσμα των ενεργειακών καταστάσεων των ατελειών.

Όλοι οι παραπάνω λόγοι, αποτέλεσαν κριτήριο για την επιλογή του υλικού που θα χρησιμοποιήσουμε για τα πειράματά μας. Ακόμη, η εύκολη σύνθεση, ο απλός εξοπλισμός, οι ήπιες συνθήκες, τα αδρανή χημικά / υδατικά διαλύματα και γενικά η φιλικότητα του ZnO προς το χρήστη και το περιβάλλον αποτελούν το συνδυαστικό κρίκο για την εκπόνηση των πειραμάτων.

5.2.3 Χημική σύνθεση ZnO από υδατικά διαλύματα (Aqueous Chemical Growth)

Η τεχνική **ACG** (Aqueous Chemical Growth)⁵ παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 2004 από τον L. Vayssieres. Πρόκειται για μια καινοτόμο και οικονομική τεχνική για την παραγωγή λεπτών υμενίων και επικαλύψεων μεταλλικών οξειδίων επάνω σε διάφορα υποστρώματα σε ήπιες θερμοκρασίες.

Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την παραγωγή νανο-, μέσο-, και μικρο-μοριακών λεπτών υμενίων καθώς επίσης δισδιάστατων και τρισδιάστατων δομών, χωρίς οποιεσδήποτε παρεμβάσεις στην ενεργοποίηση των υποστρωμάτων, ή της μείωσης της επιφανειακής τους τάσης και χωρίς κάποιες απαιτήσεις για τη θερμική σταθερότητα του συστήματος ή την κρυσταλλικότητα των δομών.

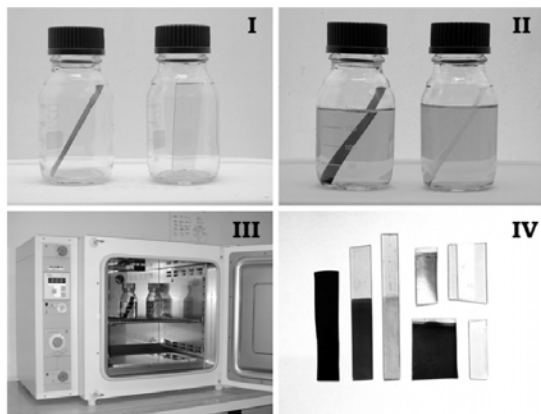
Δεδομένου ότι οι κρυσταλλίτες σχηματίζουν πυρήνες και αναπτύσσονται απευθείας επάνω στο υπόστρωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, προσφέρεται μια μεγάλη επιλογή υποστρωμάτων (π.χ. άμορφα, μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά, διαφανή, αγωγιμα, εύκαμπτα κλπ).

Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου, αν όχι το σημαντικότερο, είναι η δυνατότητα σύνθεσης υλικών σε επιφάνειες μεγάλης κλίμακας π.χ. μερικές δεκάδες εκατοστόμετρων, ενώ με τη χρήση μεγαλύτερων δοχείων και μεγαλύτερων υποστρωμάτων δίνεται η δυνατότητα να εναποθετηθούν πολύ μεγαλύτερες επιφάνειες.

Η σύνθεση περιλαμβάνει την υδρόλυση-συμπύκνωση ένυδρων μεταλλικών ιόντων και των συμπλεγμάτων τους (ανόργανος πολυμερισμός) και ετερογενή πυρηνοποίησή τους επάνω στα υποστρώματα.

Πειραματικά, η τεχνική ACG αποτελείται απλά από τη θέρμανση ενός υδατικού διαλύματος μεταλλικών αλάτων (ή συμπλεγμάτων) παρουσία των υποστρωμάτων σε ήπιες θερμοκρασίες (κάτω από 100°C) σε ένα κλειστό δοχείο όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6. Επομένως, αυτή η μέθοδος δεν απαιτεί ακριβό και περίπλοκο εξοπλισμό ή επικίνδυνα δοχεία υψηλής πίεσης.

Είναι πλήρως ανακυκλώσιμη, ασφαλής και φιλική προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι ο μόνος διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το νερό. Έτσι, δεν εγκυμονεί κινδύνους όπως αυτούς των οργανικών διαλυτών και της πιθανής τοξικότητάς τους λόγω της εξάτμισής τους.



Σχήμα 5.6 Αναπαράσταση της τεχνικής ACG:

I. Εισαγωγή των γυμνών υποστρωμάτων ή των λεπτών υμενίων.

II. Ολική (ή μερική) βύθιση των υποστρωμάτων στα επιλεγμένα υδατικά διαλύματα μεταλλικών αλάτων σε θερμοκρασία δωματίου.

III. Θερμική κατεργασία σε σταθερή θερμοκρασία σε ένα κοινό εργαστηριακό πυριαντήριο κάτω από 100°C.

IV. Παραγωγή νανο-, μέσο- και μικρο- μοριακών λεπτών υμενίων μεγάλης έκτασης.

5.2.3.1 Προετοιμασία υποστρωμάτων

Το πρώτο στάδιο της προετοιμασίας είναι ο καθαρισμός των υποστρωμάτων: κάθε υπόστρωμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων (ultrasonic bath) σε ισοπροπανόλη 99,5 % για 5 λεπτά, σε ακετόνη 99,5 % για άλλα 5, ξεπλένεται σε υπερκάρθο νερό (MilliQ water) και στεγνώνεται σε ροή βιομηχανικού αζώτου. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνονται υποστρώματα μεγάλης καθαρότητας με απώτερο στόχο την επίτευξη υμενίων υψηλής ποιότητας.

5.2.3.2 Εναπόθεση ZnO στα SRR

Οι δομές που θα χρησιμοποιηθούν αποτελούνται από τέσσερα SRR (τετραγωνική μορφή 2x2). Επειδή μας ενδιαφέρει να εναποτεθεί το υλικό μας μόνο στα gaps, θα χρησιμοποιήσουμε μια μάσκα όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7. Η μάσκα αυτή είναι από μπρούτζο και έχει κατασκευαστεί για να χωράει ακριβώς αυτές τις δομές. Το επάνω μέρος της, που είναι αποσπώμενο έχοντας στις τέσσερις γωνίες της υποδοχές για μικρές βίδες ώστε να κλείνει, έχει τρύπες ακριβώς επάνω από τα κενά (gaps) των SRR. Έτσι, όταν ξεκινήσει η διαδικασία εναπόθεσης, το ZnO θα περάσει μόνο από τις τρύπες και θα πάει ακριβώς επάνω στα gaps.



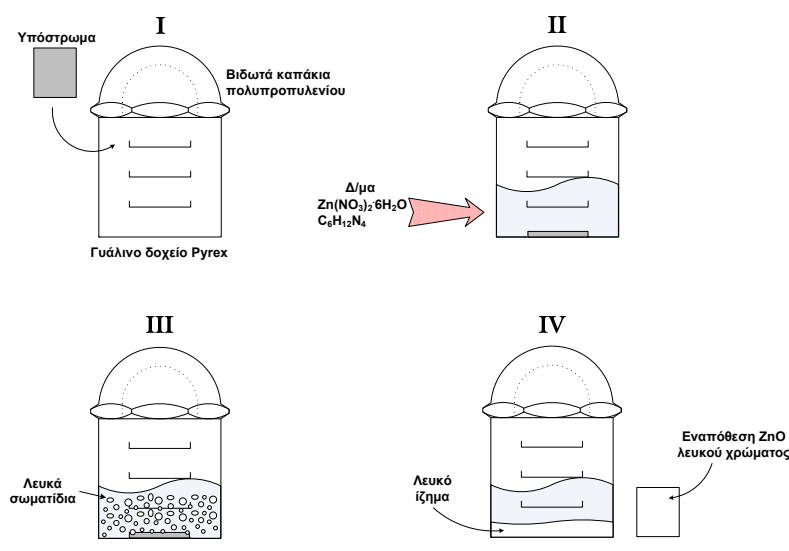
Σχήμα 5.7 Μάσκα εναπόθεσης ZnO

Όταν τα υποστρώματα απαλλαγθούν από τυχόν λίπη και κάθε είδους βρωμιές, τοποθετούνται μέσα στις μάσκες. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία δημιουργίας των ηλεκτρικών επαφών, προωθούνται σε πυρίμαχα γυάλινα δοχεία με βιδωτά καπάκια πολυπροπυλενίου για να γίνει η χημική σύνθεση.

Κάθε δοχείο πληρώνεται με 50 ml ισομοριακού υδατικού διαλύματος νιτρικού ψευδαργύρου ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) και εξαμεθυλ-τετραμίνης ($C_6H_{12}N_4$) 0.01 M. Τα δοχεία με το υπόστρωμα και το διάλυμα τοποθετούνται σε ένα κοινό πυριαντήριο στους 95 °C και παραμένουν εκεί για αρκετές ώρες. (Εκτός των δειγμάτων ZnO, εναποτέθηκε και δείγμα ZnO με πρόσμιξη Al με τη χρήση $Al(NO_3)_3$ σε συγκέντρωση 2%, δηλαδή η αντίδρασή μας θα είναι της μορφής $Al_{0,02}Zn_{0,98}O$).

Παρατηρώντας τη χημική αντίδραση, διακρίνουμε στα πρώτα στάδια της το σχηματισμό λευκών σωματιδίων που καταβυθίζονται με την πάροδο του χρόνου, ενώ μετά από ικανό χρόνο (> 45 min) είναι εμφανές ένα στρώμα λευκού ιζήματος στον πυθμένα του δοχείου και ενός λεπτού στρώματος ZnO ίδιου χρώματος πάνω στο υπόστρωμα.

Μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου εναπόθεσης (2h, 5h, 10h, 20h), εξάγονται τα υποστρώματα από τα δοχεία, ξεπλένονται με υπερκάθαρο νερό για να απομακρυνθούν τυχόν επιφανειακά άλατα ή σύμπλοκα αμινών και στεγνώνονται παρουσία αέρα στους 95 °C.



Σχήμα 5.7 Σχηματική

αναπαράσταση της

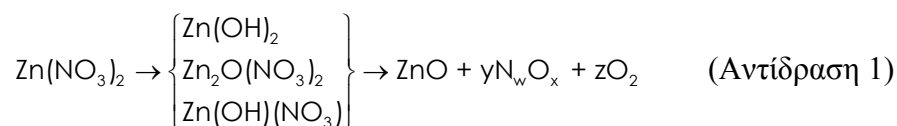
τεχνικής ACG:

I. Εισαγωγή των υποστρωμάτων στο πυρίμαχο γυάλινο δοχείο.
II. Εισαγωγή του υδατικού διαλύματος και ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 95 °C.

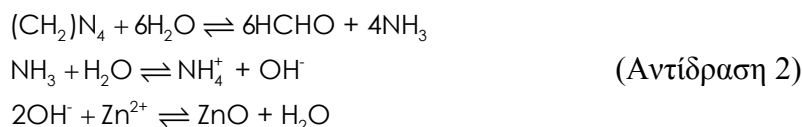
III. Εμφάνιση λευκών κροκιδωμάτων στο διάλυμα και έναρξη της καταβύθισης.

IV. Διάκριση του λευκού ιζήματος ZnO από το υπερκείμενο υγρό και του λεπτού λευκού στρώματος στο υπόστρωμα.

Οι πιθανοί μηχανισμοί των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είναι:



Έτσι, ο $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ κάτω από συνθήκες θέρμανσης (95 °C) σε υδατικό περιβάλλον, δίνει κάποια σύμπλοκα του Zn από τα οποία στη συνέχεια προκύπτει ZnO ενώ παράλληλα εκλύονται NO_x .



Η αμίνη HMTA (καταλύτης, αντίδραση 1) ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνεται φορμαλδεΰδη και αμμωνία (αντίδραση 2) που στη συνέχεια υδρολύεται δίνοντας υδροξυλιόντα (OH^-) που είναι απαραίτητα για την εξουδετέρωση των κατιόντων (Zn^{2+}) προς το σχηματισμό ZnO .

5.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)

Ο τρόπος για να πιστοποιήσουμε ότι το υλικό που εναποθέσαμε είναι οξειδίο του ψευδαργύρου είναι η μέθοδος XRD. Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή ενός υλικού, καθώς η απόσταση δύο πλεγματικών επιπέδων σε ένα κρύσταλλο είναι περίπου της τάξης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας ακτίνων X. Ακτινοβολώντας ένα κρύσταλλο με μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X, δημιουργείται συμβολή των σκεδαζόμενων από τα κρυσταλλικά επίπεδα ακτίνων X σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

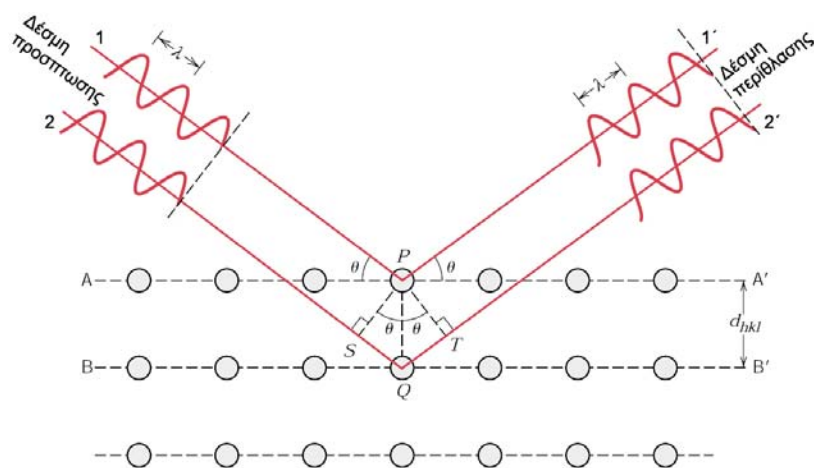
όπου n = ακέραιος αριθμός

λ = το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X

d = η απόσταση δύο κρυσταλλικών επιπέδων (interlattice spacing) και

θ = η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X,

όπως φαίνεται στο σχήμα 5.8:



Σχήμα 5.8 Περίθλαση ακτίνων X σε δύο κρυσταλλικά επίπεδα (A-A' και B-B') (ανασχεδιασμένο).

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ενισχυτική συμβολή από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα συμβαίνει όταν η διαφορά δρόμου SQT των συμβαλλόμενων

ακτίνων είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ακτίνων. Για κάθε κρυσταλλικό υλικό η περιθλασιμετρία ακτίνων X δημιουργεί μια ομάδα δεδομένων που περιλαμβάνει τη γωνία περίθλασης (θ), την ένταση της περιθλώμενης δέσμης καθώς και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα περίθλασης, καθώς οι διαφορετικές οικογένειες κρυσταλλικών επιπέδων με αποστάσεις μεταξύ τους d_1, d_2, d_3 κ.ο.κ. έχουν γωνίες περίθλασης αντίστοιχα $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ κ.ο.κ.

Η χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων X στην ανάλυση των υλικών προσδιορίζει:

- *Το είδος των κρυστάλλων.* Με το διάγραμμα των γωνιών και των εντάσεων της περίθλασης υπολογίζονται οι πλεγματικές σταθερές.
- *Την ποιότητα των κρυστάλλων.* Αποκλίσεις από την ιδανική γωνία περίθλασης υποδεικνύουν την ύπαρξη διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τέτοιες αποκλίσεις μπορεί να δημιουργούνται από εσωτερικές τάσεις ή αλλαγή στη στοιχειομετρία του υλικού.
- *Τον τρόπο ανάπτυξης των κρυστάλλων,* ανάλογα με τον οποίο προκύπτει:
 1. πολυκρυσταλλικό υλικό με τυχαίο προσανατολισμό ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων,
 2. πολυκρυσταλλικό υλικό με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων,
 3. μονοκρυσταλλικό υλικό.

Η διάκριση στα τρία παραπάνω είδη γίνεται με την πρόσπτωση των ακτίνων X σε μικρό εύρος γωνιών γύρω από τη γωνία της επικρατέστερης κορυφής θ του διαγράμματος περίθλασης, τοποθετώντας τον ανιχνευτή σε σταθερή θέση 2θ . Αυτή η μέθοδος μέτρησης (rocking curve) αναλύει τη μωσαϊκότητα (mosaicity) του υλικού και από το εύρος της κορυφής στο μισό της έντασης (FWHM) προσδιορίζεται το είδος της ανάπτυξης των κρυστάλλων του υλικού, με τιμές FWHM=0.15° για τα μονοκρυσταλλικά υλικά, FWHM~5°-7° για τα προτιμητέας διεύθυνσης κρυσταλλικά υλικά και FWHM > 7° για τα τυχαίου προσανατολισμού κρυσταλλικά υλικά.

- *Το μέγεθος του κρυστάλλου.* Από το εύρος της επικρατέστερης κορυφής του διαγράμματος ακτίνων X στο μισό της έντασης της (FWHM), υπολογίζεται το μέγεθος των κρυστάλλων του υλικού σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer:

$$d_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6)$$

όπου:

d_g = μέγεθος των κόκκων

λ = το μήκος κύματος των ακτίνων X (=0.154056 nm)

B = FWHM της επικρατέστερης κορυφής, σε rad και

θ_B = η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής.

Τα κύρια μέρη του περιθλασίμετρου είναι τα εξής:

1. Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων-X
2. Λυχνία ακτίνων-X, λεπτής γραμμικής εστίασης
3. Γωνιόμετρο δύο κύκλων $\theta, 2\theta$ με κοινό άξονα περιστροφής
4. Κινητήρας γωνιομέτρου
5. Μετρητική διάταξη

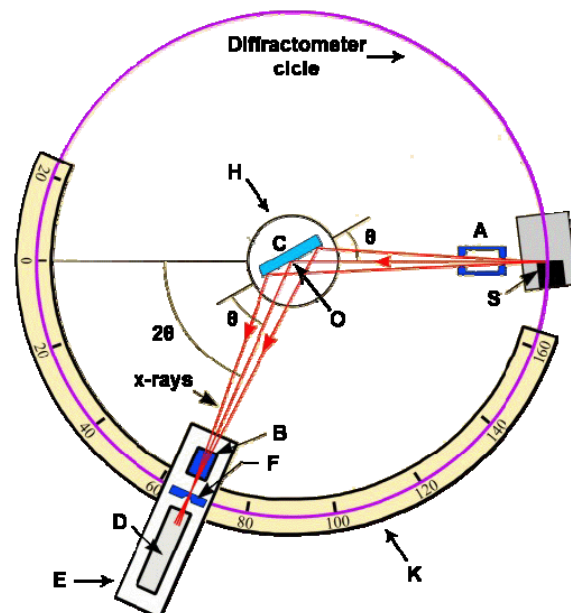
6. Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό (interface)
7. Ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή

Ένα τυπικό παράδειγμα περιθλασίμετρου δύο κύκλων με ακτίνες X δίνεται στο σχήμα 5.9.

Ο άξονας περιστροφής του περιθλασίμετρου είναι κάθετος στο επίπεδο του σχήματος, στο σημείο O.

Το δείγμα C τοποθετείται σε μια τράπεζα H η οποία μπορεί να περιστρέφεται γύρω από το σημείο O.

Η πηγή των ακτίνων X, S, είναι επίσης κάθετη στο επίπεδο της εικόνας και επομένως παράλληλη στον άξονα O και δίνει μια ελαφρά αποκλίνουσα δέσμη. Η αποκλίνουσα δέσμη, συγκλίνει και εστιάζεται στο σημείο A του κύκλου εστιασμού, όπου είναι το παράθυρο εισόδου του κύκλου του περιθλασίμετρου (divergence-slit), με σύνηθες άνοιγμα 1° .



Σχήμα 5.9 Σχηματική παράσταση ενός τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων X.

Ο ανιχνευτής D είναι τοποθετημένος σε μια βάση E που μπορεί επίσης να περιστραφεί γύρω από τον άξονα O. Αυτός ο ανιχνευτής είναι ένας ηλεκτρονικός μετρητής που μετατρέπει τις εισερχόμενες περιθλώμενες ακτίνες X σε ηλεκτρικούς παλμούς ρεύματος με τη χρήση ειδικού ηλεκτρονικού κυκλώματος. Αυτό το κύκλωμα μετρά τον αριθμό των παλμών ανά μονάδα του χρόνου, και μιας και αυτός ο αριθμός είναι ανάλογος προς την ένταση των ακτίνων X, δίνει την τιμή τους στη μονάδα του χρόνου. Το F είναι ένα παράθυρο συλλογής (receiving slit), με σύνηθες άνοιγμα 0,3 mm που προηγείται της δέσμης πριν αυτή φτάσει στο μετρητή.

Τα A και B είναι ειδικές σχισμές που ευθυγραμμίζουν την προσπίπτουσα και την περιθλώμενη δέσμη ακτίνων X αντίστοιχα.

Οι στηρίξεις E και H βρίσκονται σε τέτοια σημεία έτσι ώστε μια περιστροφή του μετρητή κατά γωνία 2θ να συνοδεύεται αυτόματα και από μια περιστροφή του δείγματος κατά θ . Έτσι διασφαλίζεται ότι η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X

επάνω στο δείγμα είναι πάντα ίση με τη γωνία της ανάκλασης και ίση με τη μισή από τη συνολική γωνία της περίθλασης.

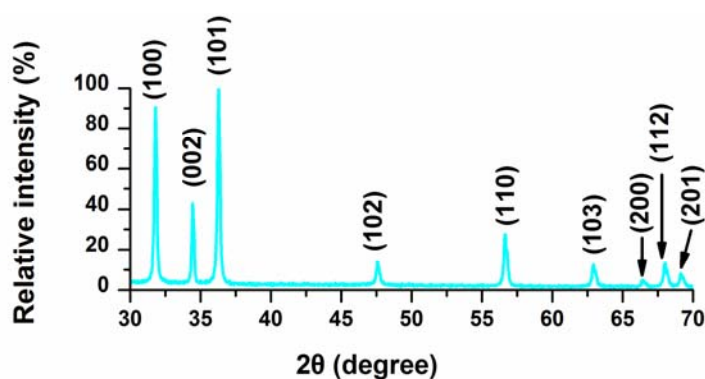
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα περιθλασίμετρο Rigaku (RINT 2000) με άνοδο χαλκού (40 kV/178 mA), το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha_1$ μήκους κύματος 1.5405 Å ενώ η γωνία 2θ ρυθμίστηκε κατά τη διάρκεια της μέτρησης μεταξύ 30-70°.



Σχήμα 5.10. Περιθλασίμετρο ακτίνων X Rigaku (RINT 2000).

5.3.1 Μετρήσεις XRD δομών SRR με ZnO

Στην πράξη, όπως θα δούμε και παρακάτω, μετρώντας τα δείγματα που φτιάξαμε, παίρνουμε το παρακάτω χαρακτηριστικό διάγραμμα XRD:



Σχήμα 5.11 Χαρακτηριστικό διάγραμμα XRD δείγματος ZnO

Η παραπάνω εικόνα (σχήμα 5.11) μας παρουσιάζει το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τα δείγματα νανοδομών ZnO καθώς και τα

κρυσταλλογραφικά επίπεδα Miller ανάπτυξης του ZnO. Εμφανίζουν οξείες κορυφές που αντιστοιχούν σε εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite. Για χρόνο εναπόθεσης 1 hr εμφανίζονται μόνο οι τρεις πρώτες χαρακτηριστικές κορυφές του ZnO λόγω του αρχικού σταδίου της χημικής αντίδρασης που έχει ως αποτέλεσμα τη μερική κρυσταλλικότητά του. Για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης είναι διακριτές όλες οι κορυφές που αντιστοιχούν στο ZnO με εξαγωνική δομή wurtzite, ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO.

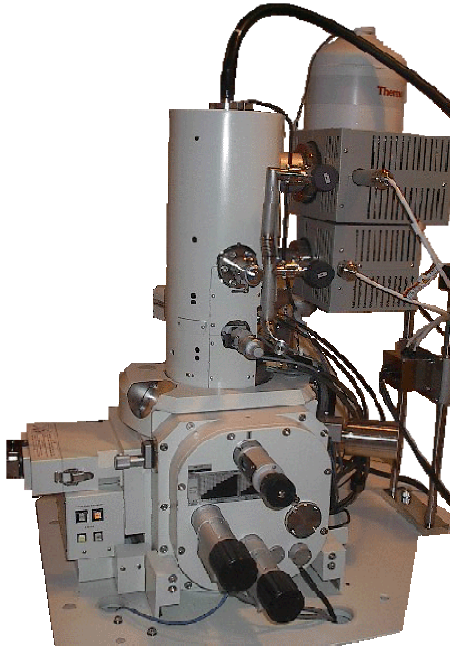
5.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Για τη μέτρηση του μεγέθους και του σχήματος των κρυσταλλιτών καθώς και το μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

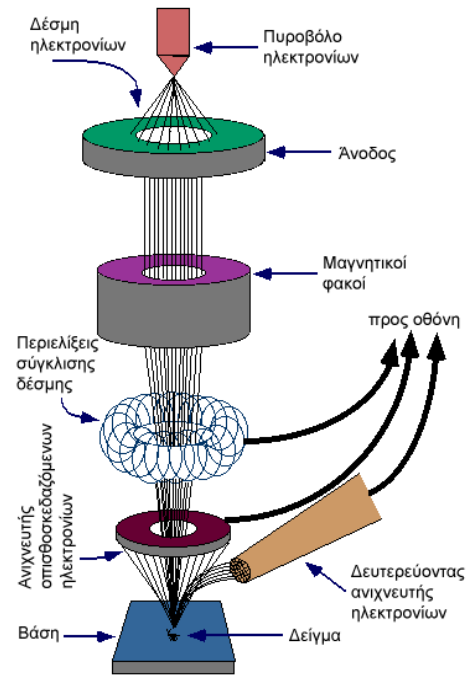
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα όργανο που επιτρέπει την παρατήρηση και το χαρακτηρισμό ανόργανων υλικών και επιφανειών σε λεπτομέρειες που βρίσκονται στην περιοχή των μερικών μικρών του μέτρου (μm) ή ακόμα και σε μικρότερη κλίμακα. Η περιοχή που εξετάζεται ακτινοβολείται με πολύ καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.

Η βασική διάταξη του οργάνου αποτελείται από μια μεταλλική στήλη που περιλαμβάνει μια πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων (συνήθως νήμα βολφραμίου) και μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών φακών και διαφραγμάτων για τη συμπύκνωση και εστίαση της ηλεκτρονικής δέσμης. Ένα σύστημα άντλησης δημιουργεί κενό της τάξης των 10^{-7} mbar μέσα στη στήλη ώστε να μειώνονται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα και να αυξάνεται ο χρόνος ζωής του νήματος. Για την παρατήρηση του ειδώλου χρησιμοποιείται ένας καθοδικός σωλήνας σε συνδυασμό με ανιχνευτή και ενισχυτή ή μια απλή φθορίζουσα πλάκα.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL (JSM-840) με πηγή εκπομπής νήμα βολφραμίου όπως φαίνεται και στα σχήματα 5.12 και 5.13.



Σχήμα 5.12 Φωτογραφία SEM JEOL (JSM-840).



Σχήμα 5.13 Αρχή λειτουργίας του SEM.

Όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων πέσει πάνω στο εξεταζόμενο δείγμα, τα ηλεκτρόνια υπόκεινται ελαστικές και ανελαστικές συγκρούσεις από τον πυρήνα και τα τροχιακά των ηλεκτρονίων των ατόμων του δείγματος. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκμεταλλευόμαστε και τα δύο είδη σύγκρουσης συλλέγοντας τα παρακάτω εκπεμπόμενα σήματα:

1. *Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια:* είναι τα πρωτογενή ηλεκτρόνια της δέσμης που μετά από πολλαπλές ελαστικές συγκρούσεις μέσα στο δείγμα καταφέρνουν να ανακλαστούν από την επιφάνεια του δείγματος προς τα πίσω.
2. *Δευτερογενή ηλεκτρόνια:* είναι τροχιακά ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος τα οποία εκπέμπονται μετά από ανελαστική σύγκρουση με τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Λόγω της ισχυρής εξάρτησης από την τοπογραφία του δείγματος και του μικρού βάθους από το οποίο εκπέμπονται, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών.

Στο SEM, τα σήματα με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι αυτά των οπισθοσκεδαζόμενων και των δευτερογενών ηλεκτρονίων, αφού αυτά είναι συνάρτηση της τοπογραφίας της προς μελέτη επιφάνειας.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) αποτελεί σήμερα ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη της μικροδομής των στερεών για τους εξής λόγους:

- Παρέχει υψηλή διακριτική ικανότητα. Η διακριτική ικανότητα είναι προσεγγιστικά το μισό του μήκους κύματος του μέσου που χρησιμοποιούμε για την παρατήρηση και αντιστοιχεί στην ελάχιστη απόσταση που μπορούμε να δούμε δύο αντικείμενα ξεχωριστά. Πρακτικά μπορούμε να έχουμε διακριτική ικανότητα περίπου 5-6 nm.
- Παρέχει τη δυνατότητα τρισδιάστατης απεικόνισης του δείγματος.
- Επιτρέπει τη μελέτη δειγμάτων και σε μικρές μεγεθύνσεις.

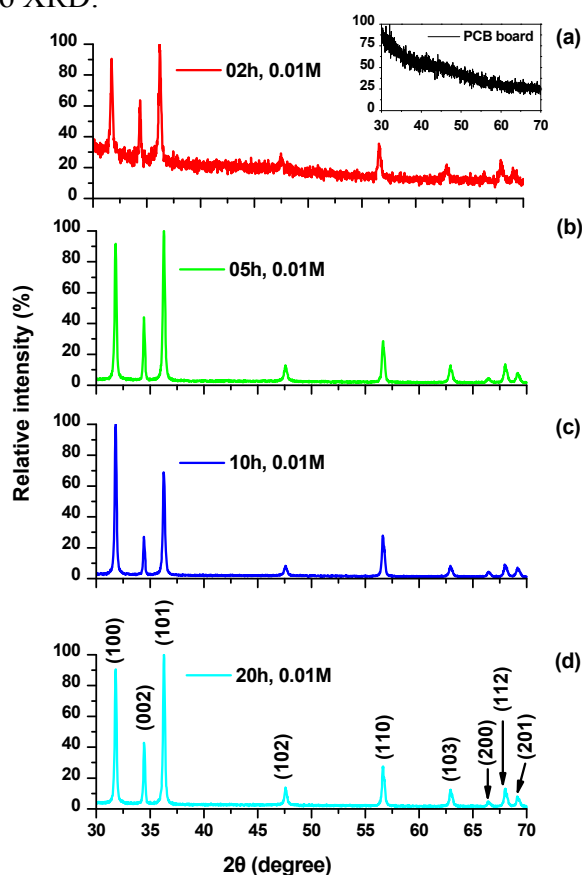
Για τη μελέτη ενός δείγματος με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία. Τα μη αγωγίμα δείγματα που εξετάζονται στο SEM χρειάζεται να επικαλυφθούν με ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού (συνήθως Χρυσού, Au ή Παλλάδιου, Pd). Αυτή η επικάλυψη είναι αναγκαία για να εξαλειφθεί η συσσώρευση στατικών ηλεκτρικών φορτίων από την ενεργειακή δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει το μη αγωγίμο δείγμα. Τυχόν απουσία τέτοιας επικάλυψης προκαλεί φαινόμενα που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοιωμένη απεικόνιση του ειδώλου του δείγματος. Τα λεπτά αυτά υμένα μπορούν να σχηματιστούν με ιοντική εξάχνωση ή με DC magnetron sputtering κατάλληλου υλικού ενώ πρέπει να είναι ομοιογενούς πάχους και να μην αντιδρούν με το δείγμα.

5.5 Χαρακτηρισμός δομών SRR με ZnO

Εδώ, θα χρησιμοποιήσουμε κάποια δείγματα, στα οποία έχουμε εναποθέσει ZnO συγκεκριμένης συγκέντρωσης, για διάφορους χρόνους. Τα αντίστοιχα XRD διαγράμματα αυτών των δειγμάτων θα μας φανερώσουν το κατάλληλο δείγμα προς μελέτη.

Αφού ετοιμάσουμε τα δείγματα μας λοιπόν, προχωρούμε σε μετρήσεις των δειγμάτων για τις ακόλουθες περιπτώσεις:

- 1) Δείγματα ZnO από πρόδρομο διάλυμα συγκέντρωσης 0,01M, για 2, 5, 10, 20 ώρες εναπόθεσης αντίστοιχα. Στο σχήμα 5.14 φαίνεται η μέτρηση των δειγμάτων στο XRD:

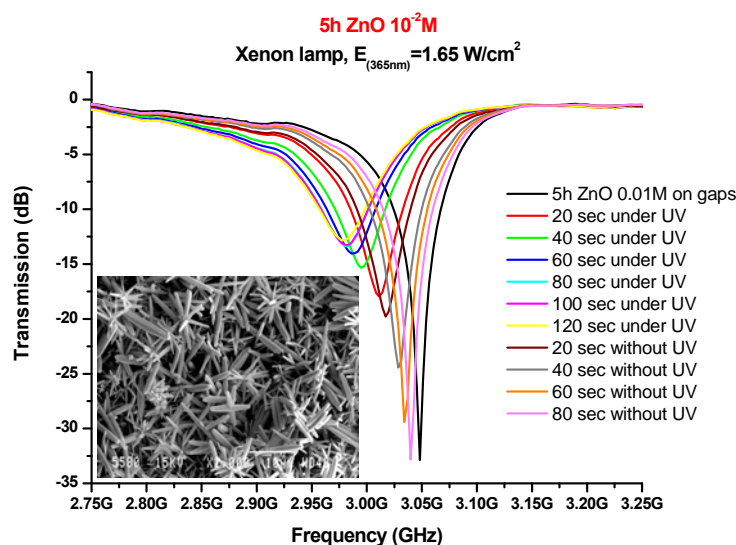


Σχήμα 5.14 Διάγραμμα XRD δειγμάτων ZnO 0.01M για: **a)** 2 ώρες, **b)** 5 ώρες, **c)** 10 ώρες, **d)** 20 ώρες.

Το σχήμα 5.14 μας δείχνει τις χαρακτηριστικές κορυφές του ZnO για τις ώρες εναπόθεσης που δουλέψαμε.

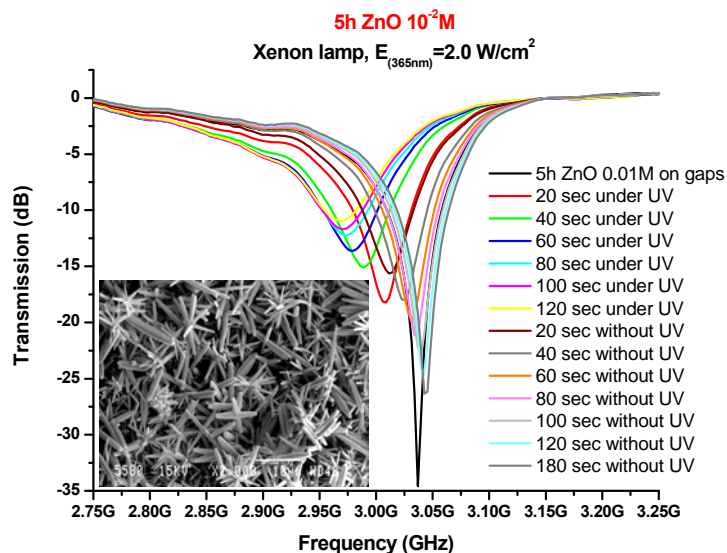
Επιλέγουμε το δείγμα που έμεινε στο φούρνο για 5 ώρες, διότι έχει την καλύτερη κάλυψη. Όπως φαίνεται και στη φωτογραφία (από SEM) του σχήματος 5.15, δεν παρατηρούνται κενά ανάμεσα στις ράβδους και οι δομές μας είναι σχετικά ομοιόμορφες.

Αφού επιλέξουμε λοιπόν το συγκεκριμένο δείγμα, το τοποθετούμε υπό την ακτινοβολία μιας λάμπας UV, σε δύο διαφορετικές τιμές έντασης της λάμπας ($1.65\text{W}/\text{cm}^2$ και $2.0\text{W}/\text{cm}^2$). Για $E=1.65\text{W}/\text{cm}^2$ παίρνουμε το διάγραμμα διαπερατότητας για διάφορους χρόνους έκθεσης στην ακτινοβολία UV. Το διάγραμμα αυτό δείχνεται στο σχήμα 5.15.



Σχήμα 5.15 Διάγραμμα μετάδοσης της ακτινοβολίας (άξονας y) σε συνάρτηση με τη συχνότητα (άξονας x), για $E=1.65\text{W}/\text{cm}^2$. Το δείγμα μένει στο φούρνο για 5 ώρες και η περιεκτικότητά του είναι 10^{-2}M . Στην ένθετη φωτογραφία δείχνεται μια SEM εικόνα του δείγματος ZnO

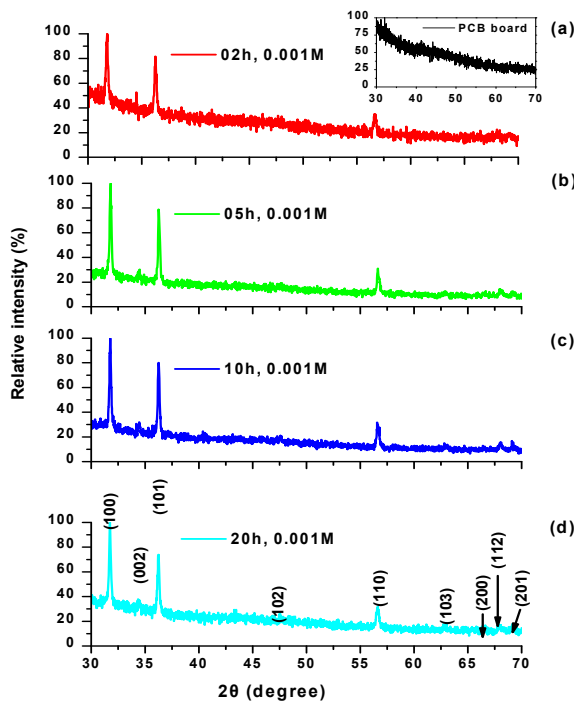
Παρατηρούμε ότι χωρίς την ακτινοβολία UV έχουμε έναν μαγνητικό συντονισμό με $\mu < 0$ περίπου στα 3.05 GHz, που εμφανίζεται ως χάσμα (ελάχιστο) στην καμπύλη διέλευσης, έντασης περίπου -33dB. Καθώς συνεχίζεται η έκθεση σε UV, το ελάχιστο διέλευσης γίνεται όλο και περισσότερο ασθενές, υποδηλώνοντας την «καταστροφή» του μαγνητικού συντονισμού. Μετά από 120 sec το ελάχιστο της διέλευσης γίνεται πιο ρηχό φτάνοντας σε ένταση -13dB, ενώ συγχρόνως μειώνεται και η συχνότητα στην οποία εμφανίζεται, πηγαίνοντας από τα 3.02 GHz στα 2.97 GHz. Αφού κλείσουμε την λάμπα, βλέπουμε ότι το ελάχιστο της διέλευσης λόγω μαγνητικού συντονισμού, επανέρχεται στην αρχική του θέση.



Σχήμα 5.16 Διάγραμμα μετάδοσης της ακτινοβολίας (άξονας y) σε συνάρτηση με τη συχνότητα (άξονας x), για $E=2 \text{ W/cm}^2$. Το δείγμα μένει στο φούρνο για 5 ώρες και η περιεκτικότητά του είναι 10^{-2} M

Ανάλογα αποτελέσματα έχουμε και στην περίπτωση ακτινοβόλησης με ένταση λάμπας 2.0 W/cm^2 . Τα αποτελέσματα της διέλευσης στην περίπτωση αυτή δείχνονται στο σχήμα 5.16. Παρατηρούμε ότι το χάσμα διέλευσης λόγω της αρνητικής διαπερατότητας ξεκινάει από 3.04 GHz και -35 dB και μετά από 120 sec φτάνει στα 2.95 GHz και -11 dB .

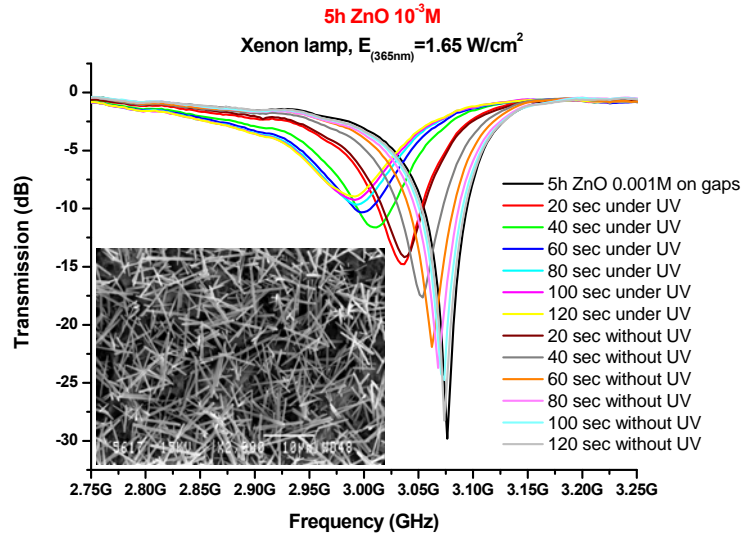
2) Δείγματα ZnO από πρόδρομο διάλυμα συγκέντρωσης 0,001M για 2, 5, 10, 20 ώρες αντίστοιχα. Στο σχήμα 5.17 φαίνεται η μέτρηση των δειγμάτων στο XRD.



Σχήμα 5.17 Διάγραμμα XRD δειγμάτων ZnO 0.001M για: a) 2 ώρες, b) 5 ώρες, c) 10 ώρες, d) 20 ώρες.

Στο σχήμα 5.17 βλέπουμε και πάλι τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε εξαγωνική δομή βουρτσιτή (wurtzite).

Ακτινοβολούμε ξανά το δείγμα που αφήσαμε για 5 ώρες στο φούρνο (σχήμα 5.17) με ένταση UV 1.65 W/cm^2 και 2.0 W/cm^2 , όπως κάναμε και στο προηγούμενο δείγμα. Η διέλευση σαν συνάρτηση της συχνότητας για $E_{(365\text{nm})} = 1.65 \text{ W/cm}^2$ δείχνεται στο σχήμα 5.18 και για $E_{(365\text{nm})} = 2.0 \text{ W/cm}^2$ στο σχήμα 5.19.

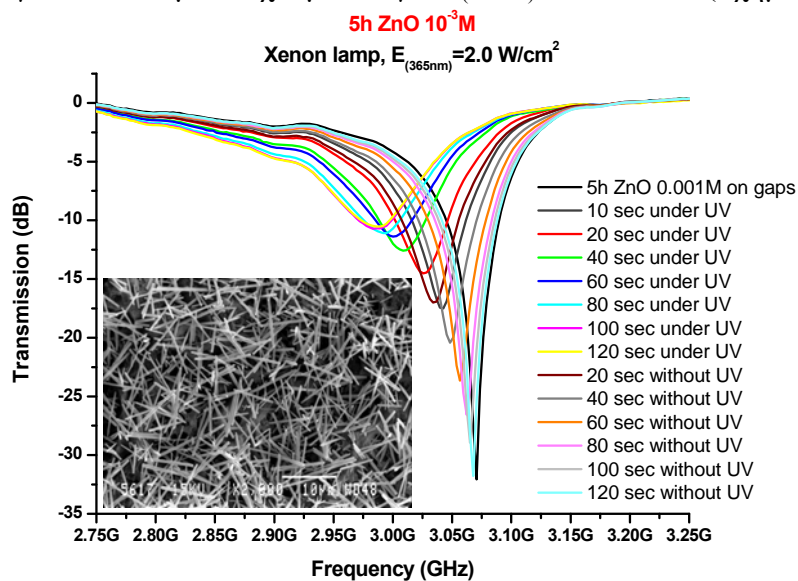


Σχήμα 5.18 Διάγραμμα μετάδοσης της ακτινοβολίας (άξονας y) σε συνάρτηση με τη συχνότητα (άξονας x), για $E = 1.65 \text{ W/cm}^2$. Το δείγμα μένει στο φούρνο για 5 ώρες και η περιεκτικότητά του είναι $10^{-3}M$

Στην ένθετη φωτογραφία του σχήματος 5.18, όπου εικονίζεται το ZnO όπως εμφανίζεται στο SEM, βλέπουμε ότι έχουμε πιο λεπτές ράβδους ZnO απ' ότι στην περίπτωση συγκέντρωσης $10^{-2}M$. Επιπλέον, βλέπουμε ότι η κάλυψη είναι καλύτερη (παρατηρούνται ελάχιστα κενά μεταξύ των ράβδων).

Εδώ, το χάσμα λόγω $\mu < 0$, ξεκινά από τα 3.07GHz και -30dB και μετά από 120 sec φτάνει στα 2.98GHz και -9dB. Κλείνοντας την πηγή UV, μετά από 120 sec το διάγραμμα διέλευσης επανέρχεται στην αρχική του μορφή.

Ανάλογα αποτελέσματα έχουμε και για $E_{(365\text{nm})} = 2.0 \text{ W/cm}^2$ (σχήμα 5.19).

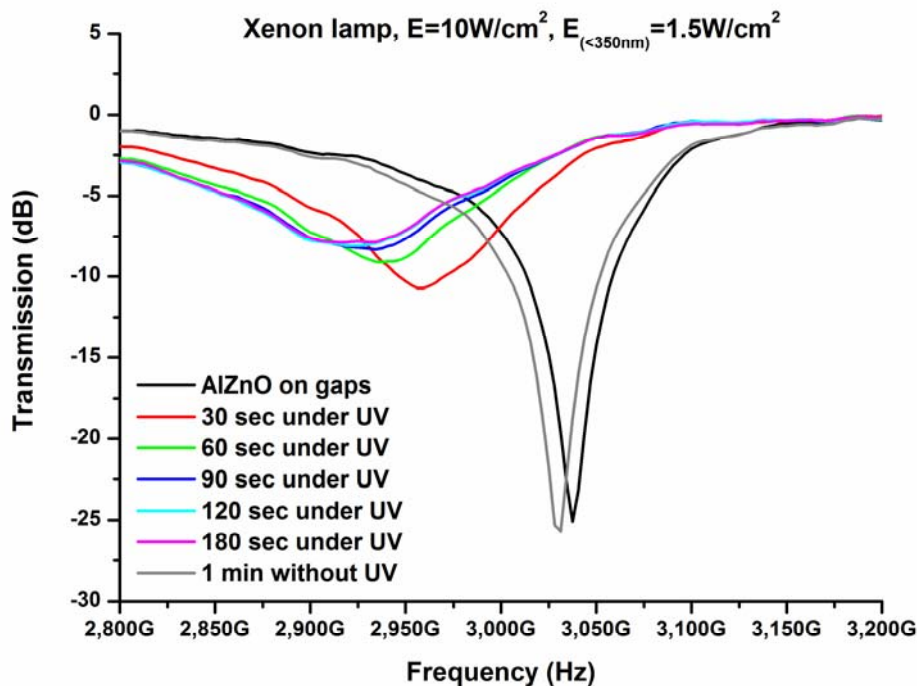


Σχήμα 5.19 Διάγραμμα μετάδοσης της ακτινοβολίας (άξονας y) σε συνάρτηση με τη συχνότητα (άξονας x), για $E = 2 \text{ W/cm}^2$. Το δείγμα μένει στο φούρνο για 5 ώρες και η περιεκτικότητά του είναι $10^{-3}M$

3) Δείγματα ZnO με πρόσμιξη αλουμινίου Al 2% συγκέντρωσης $0,01M^5$

Επιδιώκοντας να επιτύχουμε πλήρη «καταστροφή» του μαγνητικού συντονισμού και μικρότερους χρόνους απόκρισης (ταχύτερο switching), δοκιμάζουμε στην συνέχεια ως φωτοαγωγίμο υλικό ZnO με πρόσμιξη αλουμινίου (Al) 2%. Η αντίδρασή μας θα είναι της μορφής $Al_{0,02}Zn_{0,98}O$. Προσθέτοντας μεταλλικά στοιχεία στον ημιαγωγό, επιδιώκουμε να αυξήσουμε την φωτοαγωγιμότητα του υλικού μας. Το 2% είναι η μέγιστη τιμή πρόσμιξης Al που μπορεί να μπει στο κρυσταλλικό πλέγμα, με βάση βιβλιογραφικές αναφορές.

Όπως και πριν, επιλέγουμε την εναπόθεση των 5 ωρών, η οποία μας δίνει το διάγραμμα διέλευσης ως συνάρτηση της συχνότητας που δείχνεται στο σχήμα 5.20.



Σχήμα 5.20 Διάγραμμα διέλευσης (άξονας y) σε συνάρτηση με την συχνότητα (άξονας x) για εναπόθεση 5 ωρών με $E_{(<350nm)} = 1.5W/cm^2$

Στο σχήμα 5.20 παρατηρούμε ότι το χάσμα διέλευσης λόγω $\mu<0$ ξεκινά από τα 3,07GHz και -25dB και μετά από 90 sec φτάνει στα 2.93GHz και -7dB, ενώ 60 sec μετά το κλείσιμο της λάμπας UV έχει ήδη επανέλθει στην αρχική του θέση. Συνεπάγεται λοιπόν ότι το φαινόμενο «switching» είναι ταχύτερο εδώ απ'ότι στην περίπτωση του ZnO χωρίς προσμίξεις.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας εναποθέσαμε νανοδομές των φωτοαγωγίμων υλικών ZnO και AlZnO στις εγκοπές (gaps) δομών SRR επιδιώκοντας την επίτευξη switchable αρνητικής μαγνητικής διαπερατότητας.

Χρησιμοποιώντας ακτινοβολία UV έντασης $E = 1.65\text{W/cm}^2$ και 2.0W/cm^2 , μεταβάλλουμε το ZnO και AlZnO από μονωτική σε αγωγή κατάσταση, γεγονός που επιτρέπει το «κλείσιμο» του gap του SRR και άρα την καταστροφή του μαγνητικού συντονισμού. Στην συνέχεια, κλείνοντας την λάμπα UV, το φωτοαγωγίμο υλικό επιστρέφει στην αρχική του μονωτική κατάσταση, επαναφέροντας το SRR στην αρχική του μορφή και αποκαθιστώντας τον μαγνητικό συντονισμό και την αρνητική διαπερατότητα. Έτσι, επιτυγχάνεται πειραματικά η δημιουργία ενός «διακόπτη» ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στα $\sim 3\text{GHz}$ (**switching**).

Ο χρόνος που χρησιμοποιήσαμε την ακτινοβολία UV είναι 120 sec. Αφού κλείσουμε την λάμπα και ακριβώς μετά από 120 sec, παρατηρούμε ότι η καμπύλη διέλευσης έχει επανέλθει στην αρχική της μορφή. Κατά συνέπεια μπορούμε να έχουμε μία πλήρη επαναληψιμότητα του φαινομένου

Το δείγμα ZnO με πρόσμιξη Al μας έδωσε το ταχύτερο και πιο πλήρες «switching» σε σχέση με το ZnO χωρίς προσμίξεις, απαιτώντας χρόνο αποκατάστασης περίπου 60 sec.

Προβλήματα προς επίλυση:

Κατά την διάρκεια του πειράματος, διαπιστώσαμε ότι οι χρόνοι για την επίτευξη του φαινομένου (switching) είναι σχετικά μεγάλοι, καθώς και η ένταση της απαιτούμενης ακτινοβολίας UV είναι επίσης μεγάλη. Σε πρακτικές εφαρμογές, είναι αναγκαίος μικρότερος χρόνος απόκρισης σε σχέση με τα 120 sec και τα 60 sec.

Επίσης, διαπιστώσαμε ότι στο πειραματικό μέρος το ελάχιστο διέλευσης λόγω μαγνητικού συντονισμού, όχι μόνο έγινε ασθενέστερο κατά την ακτινοβολία, αλλά μετακινήθηκε και προς χαμηλότερες συχνότητες, πράγμα το οποίο δεν παρατηρήθηκε στις προσομοιώσεις. Η διαφορά αυτή έγκειται στο γεγονός ότι στις προσομοιώσεις, δεν λήφθηκε υπόψη η αλλαγή στο πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του ZnO, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την ακτινοβολία.

Περαιτέρω μελέτη μπορεί να δείξει ότι υπάρχουν άλλα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοαγωγίμα υλικά, τα οποία να είναι πιο αποτελεσματικά, από το ZnO. Επίσης άλλη τεχνική εναπόθεσης του ZnO, η οποία να δίνει πιο συμπαγή κρυσταλλική δομή, πιστεύεται ότι μπορεί να οδηγήσει σε πιο πλήρες και ταχύτερο switching.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N. Katsarakis, T. Koschny, M. Kafesaki, E. N. Economou, C. M. Soukoulis. *Electric coupling to the magnetic resonance of split ring resonators*, Applied Physics Letters 84 (2004) 15.
2. T. Koschny and M. Kafesaki, E. N. Economou, C.M. Soukoulis. *Effective Medium Theory of Left-Handed Materials*. Physical Review Letters 93 (2004) 10.
3. J. B. Pendry, *Negative refraction*, Contemporary Physics (2004)
4. M. Kafesaki, Th. Koschny, J. Zhou, N. Katsarakis, I. Tsiapa, E.N. Economou, C.M. Soukoulis, *Electromagnetic behaviour of left-handed materials*, Physica B 394 (2007) 148.
5. A.E. Jimenez Gonzalez, J.A. Soto Urueta, *Optical transmittance and photoconductivity studies on ZnO : Al thin films prepared by the sol-gel technique*, Solar Energy Materials and Solar Cells 52 (1998) 345.
6. Kihyun Keem, Hyunsuk Kim, Gyu-Tae Kim, Jong Soo Lee, Byungdon Min, Kyoungah Cho, Man-Young Sung, and Sangsig Kim. *Photocurrent in ZnO nanowires grown from Au electrodes*. Applied Physics Letters 84 (2004) 22.
7. G. Goncalves, A. Pimentel, E. Fortunato, R. Martins, E.L. Queiroz, R.F. Bianchi, R.M. Faria. *UV and ozone influence on the conductivity of ZnO thin films*. Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 1444.
8. T.F. Gundogdu, Mutlu Gokkavas, Kaan Guven, M. Kafesaki, C.M. Soukoulis, Ekmel Ozbay. *Simulation and micro-fabrication of optically switchable split ring resonators*. Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications 5 (2007) 106.
9. Costas Soukoulis, Maria Kafesaki, Eleftherios Economou. *Negative-Index Metamaterials: New Frontiers in optics*, Advanced Materials 18 (2006) , 1941.
10. M. Kafesaki, Th Koschny, R S Penciu, T F Gundogdu, E N Economou and C M Soukoulis. *Left-handed metamaterials: detailed numerical studies of the transmission properties*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 7 (2005) S12-S22.
11. W. J. Padilla and A. J. Taylor, C. Highstrete and Mark Lee, R.D Averitt. *Dynamical Electric and Magnetic Metamaterial Response at Terahertz Frequencies*, Physical Review Letters, 96 (2006), 107401.
12. Aydin, Guven, Kafesaki, Zhang and M. Soukoulis, Ozbay. *Experimental observation of true left-handed transmission peaks in metamaterials*, Optics Letters 29 (2004) 22 .