

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ



Διατριβή Μάστερ

Εναπόθεση λεπτών υμενίων Cu_3N και CuInN πάνω σε γυαλί. Δομικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες

Ανδρέας Γεωργίου

***ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ***

ΜΑΙΟΣ 2022

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ

Εναπόθεση λεπτών υμενίων Cu_3N και CuInN πάνω σε γυαλί. Δομικές,
ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες

Ανδρέας Γεωργίου

Επιβλέπων Καθηγητής
Δρ. ΜΑΤΘΑΙΟΣ ΖΕΡΒΟΣ

Η Διατριβή Μάστερ υποβλήθηκε προς μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων απόκτησης
του μεταπτυχιακού Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Τμήματος
Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής

Μάιος 2022

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τη βαθύτατη εκτίμησή μου στον προϊστάμενό μου καθηγητή Ματθαίο Ζερβό, ο οποίος μετέφερε συνεχώς και πειστικά ένα πνεύμα περιπέτειας όσον αφορά την έρευνα και τον ενθουσιασμό όσον αφορά τη διδασκαλία. Μου έδωσε την ευκαιρία να είμαι μέρος του Εργαστηρίου Νανοδομικών Υλικών και Διατάξεων. Χωρίς την καθοδήγηση και την επίμονη βοήθειά του αυτή η διατριβή δεν θα ήταν δυνατή.

Περίληψη

Έχουν προετοιμαστεί φιλμ Cu_3N πάνω σε γυαλί από Cu κάτω από $\text{NH}_3: \text{O}_2$ στους 400°C αλλά και με reactive sputtering χαλκού κάτω από N_2 , ακολουθούμενο από θερμική ανόπτηση στους 400°C κάτω από $\text{NH}_2:\text{H}_2$. Το Cu_3N έχει κυβική κρυσταλλική δομή. Διαπιστώνουμε ότι η ενσωμάτωση του ινδίου οδηγεί σε βελτίωση της κρυσταλλικότητας, αλλά παρατηρούμε επίσης το InN μέσα στο Cu_3N . Το InN έχει κυβική κρυσταλλική δομή και αναμειγνύεται με το Cu_3N , και τα δύο παρατηρήθηκαν με XRD και οπτική φασματοσκοπία. Αντίθετα, η εισαγωγή του Ga στο Cu_3N οδηγεί σε κακή κρυστάλλωση. Το GaN έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή. Τα φιλμ που μελετήθηκαν έδειξαν γραμμική συμπεριφορά σε I-V μετρήσεις και καθόλου φωτοαγωγιμότητα.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑ	1
1.2 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	3
1.2.1 Ηλιακή ενέργεια και φωτοβολταϊκά κύτταρα.....	5
2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	8
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ Cu_3N	9
2.3 N-TYPE/P-TYPE.....	10
2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ Cu_3N	12
2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ Cu_3N	12
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	15
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
3.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΥ Cu	15
3.3 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SPUTTERING	18
3.3.1 Περιγραφή διαδικασίας εναπόθεσης λεπτών φιλμ με τη μέθοδο sputtering	18
3.3.2 Περιγραφή διαδικασίας εναπόθεσης λεπτών φιλμ με τη μέθοδο sputtering στο εργαστήριο.....	19
3.4 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΦΙΛΜ Cu ΣΕ Cu_3N ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ $\text{NH}_3:\text{O}_2$	21
3.5 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ Cu_3N ΜΕ REACTIVE SPUTTERING Cu ΥΠΟ N_2 ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΟΠΤΗΣΗ ΥΠΟ $\text{NH}_3:\text{H}_2$	22
3.5.1 Περιγραφή εναπόθεσης Cu_3N με στόχο Cu υπό N_2	22
3.5.2 Θερμική ανόπτηση του Cu_3N υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$	23
3.6 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ CuInN ΜΕ REACTIVE SPUTTERING ΣΤΟΧΟΥ $\text{Cu}:\text{In}$ ΥΠΟ N_2 ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΟΠΤΗΣΗ ΥΠΟ $\text{NH}_3:\text{H}_2$	24
3.6.1 Προετοιμασία στόχου $\text{Cu}:\text{In}$	24
3.6.2 Εναπόθεση CuInN υπό N_2	26
3.6.3 Θερμική ανόπτηση CuInN υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$	28
3.7 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ CuGaN	29
3.7.1 Προετοιμασία στόχου $\text{Cu}:\text{Ga}$	29
3.7.2 Εναπόθεση CuGaN υπό N_2	30
3.7.3 Θερμική ανόπτηση CuGaN υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$	31
3.8 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ CuInGaN	32
3.8.1 Προετοιμασία στόχου $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}$	32
3.8.2 Εναπόθεση CuInGaN υπό N_2	33
3.8.3 Θερμική ανόπτηση CuInGaN υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$	33
3.9 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ $\text{Mn}:\text{Cu}_3\text{N}$	34
3.10 SEM	38
3.11 XRD	40
3.12 I-V	42
4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	44
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	44
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ Cu_3N	44
4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$	45
4.3.1 Αποτελέσματα $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ με χρήση αέριου Ar 100%.....	46
4.3.2 Αποτελέσματα $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ με πάχος 45nm, τα οποία ετοιμάστηκαν με reactive sputtering και N_2 100%.....	48

4.3.3	Αποτελέσματα $Cu_xIn_{1-x}N$ φιλμ με πάχος 80nm, τα οποία ετοιμάστηκαν με reactive sputtering και N_2 100%.....	51
4.3.4	Αποτελέσματα $Cu_xIn_{1-x}N$ με πάχος 120nm, τα οποία ετοιμάστηκαν με reactive sputtering και N_2 100%.....	52
4.3.5	I-V Μετρήσεις $Cu_xIn_{1-x}N$	56
4.3.6	Φασματοσκοπία $Cu_xIn_{1-x}N$	58
4.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ $Cu_yGa_{1-y}N$	59
4.4.1	Αποτελέσματα $Cu_{0.5}Ga_{0.5}N$	59
4.4.2	Αποτελέσματα $Cu_{0.75}Ga_{0.25}N$	61
4.4.3	Αποτελέσματα $Cu_{0.25}Ga_{0.75}N$	63
4.4.4	Εικόνες δοκιμίων $CuGaN$ από SEM.....	64
4.5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ $Cu_{1-y-x}Ga_{1-y}In_{1-x}N$	66
4.6	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ I-V, MN: Cu_3N	69
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	72
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	73

Εικόνες

Εικόνα 1.1: Χρονολογικό διάγραμμα θερμοκρασίας του πλανήτη συνάρτηση ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα. [2].....	2
Εικόνα 1.2: Τομή ανεμογεννήτριας [3].....	4
Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση p-n διόδου από Si.....	7
Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση p και n ημιαγωγών βάση κύριων φορέων	11
Εικόνα 2.2: Δομή CIGS [33]	14
Εικόνα 3.1: Δισκίο πυριτίου	16
Εικόνα 3.2: Οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των υποστρωμάτων	17
Εικόνα 3.3: SLG.....	17
Εικόνα 3.4: Εργαστηριακό μηχάνημα sputtering.....	20
Εικόνα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση εναπόθεσης λεπτού φιλμ από Cu σε υπόστρωμα	20
Εικόνα 3.6: Εργαστηριακό μηχάνημα CVD.....	22
Εικόνα 3.7: Εναπόθεση Cu_3N με reactive sputtering.....	23
Εικόνα 3.8: Στόχος $Cu(1/2):In(1/2)$	25
Εικόνα 3.9: Στόχος $Cu(3/4):In(1/4)$	25
Εικόνα 3.10: Στόχος $Cu(1/4):In(3/4)$	26
Εικόνα 3.11: Κατάσταση στόχου $Cu(1/2):In(1/2)$ με το πέρας ενός πειράματος.	28
Εικόνα 3.12: Δοκίμιο $Cu(1/4):In(3/4)$	28
Εικόνα 3.13: Στόχος $Cu(3/4):Ga(1/4)$	30
Εικόνα 3.14: Στόχος $Cu(1/4):In(1/2):Ga(1/4)$	32
Εικόνα 3.15: TESCAN SEM.....	40
Εικόνα 3.16: νόμος του Bragg [40].....	41
Εικόνα 3.17: Rigaku MiniFlex X-Ray Diffractometer.....	42

Εικόνα 3.18: Υπόστρωμα SLG στο οποίο έγινε εναπόθεση λεπτού φιλμ Cu:MnAc με επαφές χρυσού	43
Εικόνα 4.1: Αποτελέσματα κορυφών και κρυσταλλογραφικών επιπέδων, Cu_3N που πάρθηκαν με τη μέθοδο XRD.	45
Εικόνα 4.2 : Αποτελέσματα κορυφών που πάρθηκαν με τη μέθοδο XRD, από φιλμ CuInN που έγιναν με sputtering αργού.	47
Εικόνα 4.3: Αποτελέσματα XRD δοκιμίων $Cu_{0.75}In_{0.25}N$, $Cu_{0.5}In_{0.5}N$ και $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ που ετοιμάστηκαν με χρήση reactive sputtering (45nm).....	50
Εικόνα 4.4: Κορυφές δείγματος $Cu_{0.5}In_{0.5}N$ το οποίο κατασκευάστηκε με reactive sputtering(80mA).	52
Εικόνα 4.5: Αποτελέσματα XRD δοκιμίων $Cu_{0.75}In_{0.25}N$, $Cu_{0.5}In_{0.5}N$ και $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ που ετοιμάστηκαν με χρήση reactive sputtering (120nm).....	54
Εικόνα 4.6: Γραφική παράσταση I-V δοκιμίου $Cu_{0.25}In_{0.75}N$	56
Εικόνα 4.7: Γραφική παράσταση I-V δοκιμίου $Cu_{0.75}In_{0.25}N$	57
Εικόνα 4.8: Γραφική παράσταση I-V δοκιμίου $Cu_{0.5}In_{0.5}N$	57
Εικόνα 4.9: Αποτέλεσμα φασματοσκοπίας $Cu_{0.75}In_{0.25}N$	58
Εικόνα 4.10: Αποτέλεσμα φασματοσκοπίας $Cu_{0.5}In_{0.5}N$	58
Εικόνα 4.11: Αποτέλεσμα φασματοσκοπίας $Cu_{0.25}In_{0.75}N$	59
Εικόνα 4.12: Αποτελέσματα XRD δοκιμίων $Cu_{0.5}Ga_{0.5}N$, με γκρίζο χρώμα απεικονίζεται το δείγμα που έγινε επικάλυψη του με δύο επαναληπτικούς κύκλους και με κόκκινο χρώμα με τρεις	60
Εικόνα 4.13: Αποτελέσματα XRD δοκιμίων $Cu_{0.75}Ga_{0.25}N$, με γκρίζο χρώμα απεικονίζεται το δείγμα που έγινε επικάλυψη του με ένα επαναληπτικός κύκλο με κόκκινο χρώμα με δύο και με μπλε χρώμα το δοκίμιο όπου κατασκευάστηκε με τρεις επαναληπτικούς κύκλους.....	62
Εικόνα 4.14: Αποτέλεσμα XRD δοκιμίου $Cu_{0.25}Ga_{0.75}N$	64
Εικόνα 4.15: Επιφάνεια $Cu_{0.75}Ga_{0.25}N$ (MAG:106x.).....	65
Εικόνα 4.16:Κορυφές δοκιμίων $Cu_{0.25}Ga_{0.5}In_{0.25}N$, $Cu_{0.5}Ga_{0.25}In_{0.25}N$ και $Cu_{0.25}Ga_{0.25}In_{0.5}N$	68
Εικόνα 4.17: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc _{0.5} υπό σκοτάδι.....	69
Εικόνα 4.18: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc _{0.5} υπό φως.	70

Εικόνα 4.19 :Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc _{0.75} υπό σκοτάδι.	70
Εικόνα 4.20: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc _{0.75} υπό φως.....	70
Εικόνα 4.21: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc υπό σκοτάδι.....	71
Εικόνα 4.22: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc υπό φως.....	71

Ανδρέας Γεωργίου

Πίνακες

Πίνακας 3.1: Θερμική ανόπτηση του Cu_3N υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$	24
Πίνακας 3.2: Στοιχεία εναπόθεσης φιλμ CuInN	27
Πίνακας 3.3: Διαδικασία θερμικής ανόπτησης CuInN	29
Πίνακας 3.4: Συνθήκες CVD3173 και CVD3174.....	29
Πίνακας 3.5: Συνθήκες εναπόθεσης φιλμ $\text{Cu}:\text{Ga}$	31
Πίνακας 3.6: Συνθήκες θερμικής ανόπτησης φιλμ $\text{Cu}:\text{Ga}$	31
Πίνακας 3.7: Στοιχεία εναπόθεσης CuInGaN λεπτού φιλμ.....	33
Πίνακας 3.8: Θερμική ανόπτηση CuInGaN υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$	34
Πίνακας 3.9: Στοιχεία εναπόθεσης και θερμικής ανόπτησης φιλμ $\text{Cu}:\text{MnAc}$	37
Πίνακας 3.10: Συνθήκες CVD3350	37
Πίνακας 3.11: Συνθήκες CVD3361	38
Πίνακας 3.12: Συνθήκες CVD3362	38
Πίνακας 4.1: Θερμική ανόπτηση του Cu_3N υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$	44
Πίνακας 4.2: Σύσταση χαλκού και ινδίου στα εξεταζόμενα δείγματα μαζί με τα κωδικά τους ονόματα.....	46
Πίνακας 4.3: Σύσταση χαλκού και ινδίου στα εξεταζόμενα δείγματα μαζί με τα κωδικά τους ονόματα.....	48
Πίνακας 4.4 Συνθήκες θερμικής ανόπτησης δοκιμίων $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$, $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$ που ετοιμάστηκαν με χρήση reactive sputtering (45nm)	49
Πίνακας 4.5: Σύσταση χαλκού και ινδίου στα εξεταζόμενα δείγματα μαζί με τα κωδικά τους ονόματα.....	53
Πίνακας 4.6: Συνθήκες θερμικής ανόπτησης δοκιμίων $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.25}\text{N}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{N}$ και $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{N}$	67

Κεφάλαιο 1

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ενέργεια

Εξ ορισμού η ενέργεια είναι η ικανότητα ενός συστήματος να παράγει έργο σε ένα άλλο σύστημα και μετριέται σε J(Joules) στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων (S.I).

Η επιβίωση και η εξέλιξη της ανθρωπότητας, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την συνεχή κατανάλωση ενέργειας. Σημαντικό ορόσημο είναι η βιομηχανική επανάσταση 1760-1860 στη Μεγάλη Βρετανία. Την περίοδο αυτή άρχισε η παγκόσμια εκβιομηχάνιση με αποτέλεσμα να γίνεται μαζική χρήση των ορυκτών καυσίμων. Σε συνδυασμό με την ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας στις μέρες μας, πλέον ο μέσος άνθρωπος έχει αυξήσει και τις ανάγκες του σε ενέργεια, για τις καθημερινές του δραστηριότητες. Επίσης οι ανάγκες σε ενέργεια που αφορούν την ποιότητα ζωής έχουν αυξηθεί, όπως για παράδειγμα ο αερισμός, η ψύξη-θέρμανση οικιών ή του εργασιακού χώρου. Αυξημένες ανάγκες σε ενέργεια οδήγησε επίσης η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού. Σήμερα, βάση του Γραφείου Απογραφών των Η.Π.Α ο παγκόσμιος πληθυσμός υπολογίζεται στους 7,6 δισεκατομμύρια ανθρώπους.

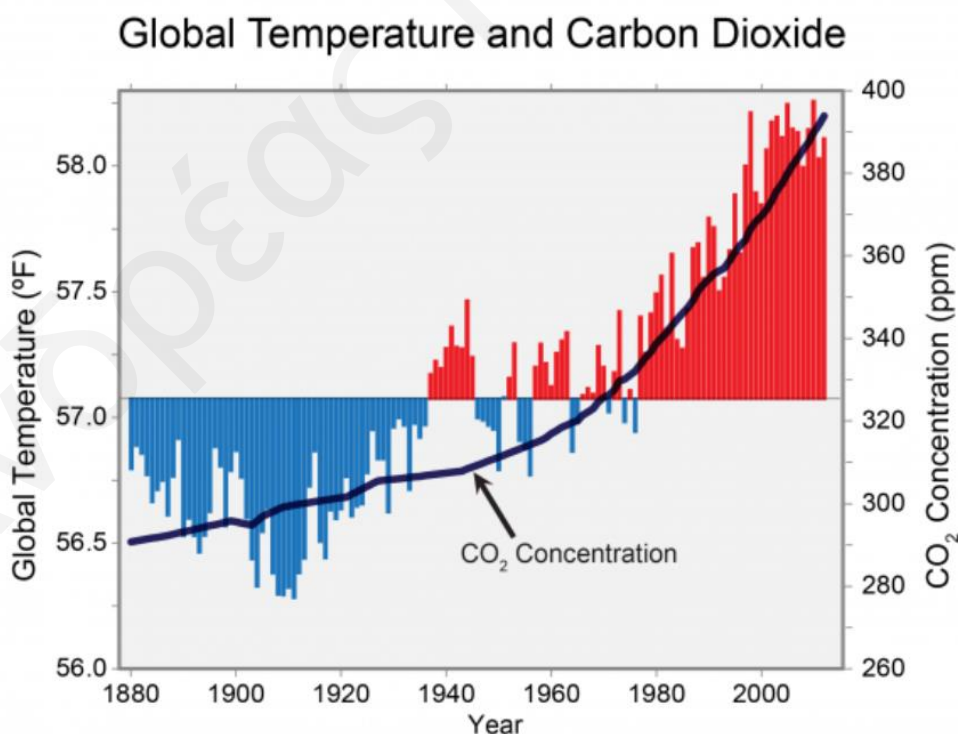
Κατά κόρον η ενέργεια που χρησιμοποιείται για τις ανάγκες αυτές, προέρχεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα όπως παράγωγα πετρελαίου και υγραέριο. Η συνεχής εξόρυξη και η αλόγιστη κατανάλωση τους έχει οδηγήσει στην ραγδαία μείωση των κοιτασμάτων τους, με συνέπεια την αύξηση στην τιμή αγοράς τους. Το πιο σημαντικό όμως είναι ότι οδηγούμαστε στην εξάλειψη των ορυκτών καυσίμων το οποίο θα έχει καταστροφικές συνέπειες αν δεν στραφούμε σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Βάση μελέτης των Shafiee,S. και Toral,E. [1], το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο θα εξαλείψουν μέχρι το 2042 και το μόνο ορυκτό καύσιμο θα είναι το κάρβουνο μέχρι το 2112 όπου θα εξαλείψει και αυτό.

Η καύση αυτών των ορυκτών καυσίμων έχει οδηγήσει σε περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως ρύπανση της ατμόσφαιρας, αυξημένη ποσότητα διοξειδίου του

άνθρακα στον ατμοσφαιρικό αέρα, κλιματικές αλλαγές, αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κτλ. Όλα αυτά έχουν αρνητικό αντίκτυπο στο πλανήτη και επακόλουθα στην ανθρωπότητα.

Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη είναι ένα μείζον πρόβλημα, για το λόγο του ότι αν συνεχιστεί, πολλές περιοχές του πλανήτη θα οδηγηθούν σε ερημοποίηση. Επίσης η στάθμη της θάλασσας θα αυξηθεί, με συνέπεια να καλύψει διάφορες παραθαλάσσιες περιοχές οι οποίες τώρα είναι κατοικήσιμες.

Στο πιο κάτω διάγραμμα (Εικόνα 1.1), το οποίο πάρθηκε από το άρθρο Global Climate Change Impacts in the United States [2] απεικονίζει την συνεχή αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα συνάρτηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Οι κόκκινες μπάρες δείχνουν τη θερμοκρασία η οποία είναι πάνω από το μέσο όρο και οι μπλε τις θερμοκρασίες οι οποίες είναι κάτω από το μέσο όρο. Η χρονολόγηση αρχίζει από το 1880, λόγω του ότι την περίοδο εκείνη αναπτύχθηκε η παγκόσμια εκβιομηχάνιση όπως αναφέρεται πιο πάνω.

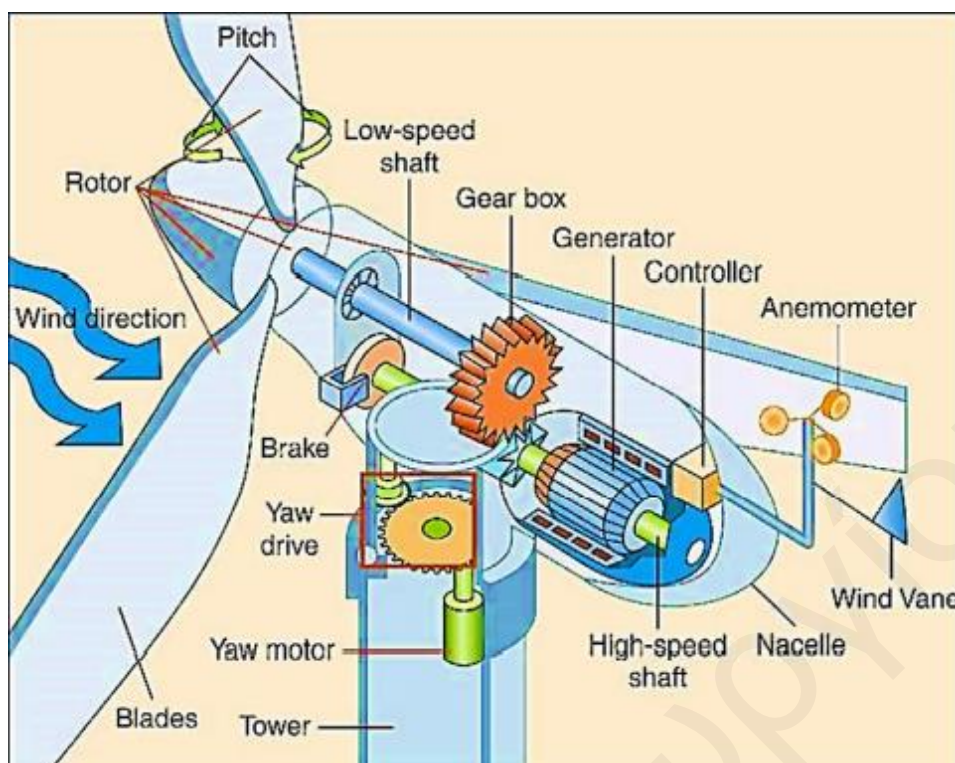


Εικόνα 1.1: Χρονολογικό διάγραμμα θερμοκρασίας του πλανήτη συνάρτηση ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα. [2]

1.2 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει βήματα ανά το παγκόσμιο για τη χρήση εναλλακτικών/ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την αντιμετώπιση των πιο πάνω προβλημάτων. Με τον όρο ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αναφερόμαστε στην ενέργεια που προέρχεται από φυσική διαδικασία και μπορούμε να την εκμεταλλευτούμε. Αυτές είναι η αιολική, ηλιακή, υδροηλεκτρική ενέργεια, η εκμετάλλευση της βιομάζας και της γεωθερμικής ενέργειας.

Η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας για ηλεκτροπαραγωγή γίνεται με τις ανεμογεννήτριες. Συνοπτικά η ανεμογεννήτρια αποτελείται από την θεμελίωση, όπου στηρίζεται όλη η κατασκευή, τον πυλώνα, τον θάλαμο και τα πτερύγια. Μέσα στο θάλαμο βρίσκονται το κιβώτιο ταχυτήτων, η γεννήτρια, ο συμπλέκτης και ο άξονας περιστροφής όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2. Επιπρόσθετα, εξωτερικά του θαλάμου εδράζεται και το σύστημα εντοπισμού του αέριου ρεύματος. Ο τρόπος λειτουργίας της ανεμογεννήτριας σε απλοποιημένη μορφή είναι ο εξής: Αφού εντοπιστεί το αέριο ρεύμα και έχει την απαραίτητη ταχύτητα (διαφέρει για κάθε ανεμογεννήτρια) αποσυνδέεται ο συμπλέκτης και το κιβώτιο ταχυτήτων αρχίζει να περιστρέφει τον άξονα της γεννήτριας. Το κιβώτιο ταχυτήτων είναι συνδεδεμένο με τα πτερύγια, αφού αυτά αφήνονται να περιστρέφουνε λόγω της ταχύτητας του αέρα, δίνουν κίνηση στο κιβώτιο ταχυτήτων όπου θέτει σε λειτουργία τη γεννήτρια η οποία παράγει ηλεκτρικό ρεύμα.



Εικόνα 1.2: Τομή ανεμογεννήτριας [3]

Για την εκμετάλλευση της υδροηλεκτρικής ενέργειας βασική προϋπόθεση είναι η ύπαρξη υψομετρικής διαφοράς. Επεξηγηματικά γίνεται συλλογή νερού σε φράγματα, το οποίο μπορεί να προέρχεται από βροχή ή από ποταμούς. Ακολούθως όταν υπάρχει ανάγκη οι υδάτινες μάζες αφήνονται να κινηθούν μέσω αγωγών, οι οποίοι οδηγούν το νερό στα περύγια ενός στροβίλου, που με τη σειρά του θέτει σε λειτουργία την ηλεκτρογεννήτρια που είναι συνδεδεμένος.

Έπειτα γίνεται εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας όπου εκπέμπεται στη Γη από τον ήλιο. Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να θεωρηθεί ανεξάντλητη εφόσον υπάρχει ο ήλιος. Ο μόνος περιορισμός της είναι ότι χρησιμοποιείται μόνο τις ώρες της ημέρας. Όμως με την πρόοδο της τεχνολογίας και επακόλουθα των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας(μπαταρίες), μπορεί να γίνεται αποθήκευση της ενέργειας αυτής και να χρησιμοποιείται ακόμα και τις ώρες της νύχτας.

1.2.1 Ηλιακή ενέργεια και φωτοβολταϊκά κύτταρα

Τα συστήματα που εκμεταλλεύονται την ηλιακή ενέργεια ονομάζονται ηλιακά συστήματα και μπορούμε να τα διαχωρίσουμε σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

1. Παθητικά ηλιακά συστήματα.
2. Ενεργητικά ηλιακά συστήματα.
3. Φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα.

Τα παθητικά ηλιακά συστήματα χρησιμοποιούνται κατά κόρον για ψύξη/θέρμανση κτιρίων αφού γίνεται βιοκλιματικός σχεδιασμός για το κτίριο. Σκοπός του βιοκλιματικού σχεδιασμού και επακόλουθα των παθητικών ηλιακών συστημάτων είναι να καλύψουν σε μεγάλο βαθμό τις ενεργειακές ανάγκες του κτιρίου μέσω της ηλιακής ενέργειας. Για τη θέρμανση του κτιρίου κατά τους χειμερινούς μήνες γίνεται χρήση του φαινομένου του θερμοκηπίου έτσι ώστε η ηλιακή ακτινοβολία να εισέρχεται στο κτίριο και να το θερμαίνει. Αντίθετα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες γίνεται χρήση σκιάστρων έτσι ώστε να εμποδίζουν την ηλιακή ακτινοβολία να εισέρχεται στο χώρο. Σημαντικό ρόλο στο βιοκλιματικό σχεδιασμό παίζουν και τα υλικά οικοδομής του κτιρίου.

Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα ή αλλιώς ηλιοθερμικά συστήματα, έχουν ως σκοπό τους την συλλογή της ηλιακής ενέργειας που ακτινοβολείται/εκπέμπεται και μετατροπή της σε θερμική ενέργεια. Επακόλουθα τα συστήματα αυτά μπορούν να μετατρέψουν τη θερμική ενέργεια σε ηλεκτρισμό.

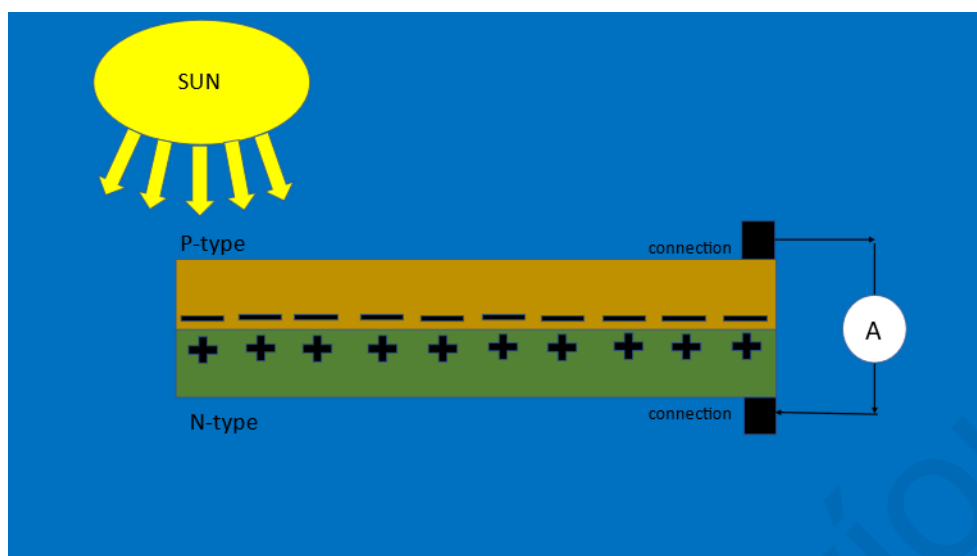
Τα ηλιοθερμικά συστήματα χωρίζονται σε χαμηλής, μέσης και υψηλής θερμοκρασίας. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται με βάση την θερμότητα που μπορούν να παράγουν. Οι δύο πρώτες κατηγορίες, χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας, παράγουν μόνο ζεστό νερό χρήσης για οικιακό και βιομηχανικό σκοπό αντίστοιχα, ενώ μόνο τα συστήματα υψηλών θερμοκρασιών έχουν την ικανότητα να παράγουν ηλεκτρισμό. Αρχικά γίνεται συγκέντρωση της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω κατόπτρων ή φακών σε συγκεκριμένο σημείο, όπου περνά νερό ή άλλα μέσα, ανάλογα με την θερμοκρασία που αναπτύσσετε. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται νερό, τότε το νερό μετατρέπεται σε ατμό ο οποίος θέτει σε λειτουργία την γεννήτρια του συστήματος για την παραγωγή

ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης όλα αυτά τα συστήματα χρειάζονται άμεση ακτινοβολία αλλιώς υπολειπόμενα.

Τελευταία κατηγορία είναι τα φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα, τα οποία μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική. Πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι πως δεν χρειάζονται άμεση ηλιακή ακτινοβολία για να παράγουν ηλεκτρισμό, πράγμα που τους δίνει σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των υπολοίπων. Τα φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα είναι το θέμα που θα απασχολήσει την παρούσα εργασία.

Τα ηλιακά κύτταρα ονομάζονται και φωτοβολταϊκά κύτταρα λόγω του ότι για την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική κάνουν χρήση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το φαινόμενο αυτό έγινε γνωστό σε θεωρητικό υπόβαθρο από τον Γάλλο φυσικό Becquerel το 1839 [4].

Πλέον τα ηλιακά κύτταρα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την γενιά τους. Η πρώτη γενιά βασίζεται αποκλειστικά στο πυρίτιο, γίνεται χρήση μονοκρυσταλλικού, πολυκρυσταλλικού και άμορφου πυριτίου. Στην Εικόνα 1.3 αναπαρίσταται σχηματικά μια p-n δίοδος από πυρίτιο. Τα κύτταρα αυτά έχουν απόδοση 15%. Τα κύτταρα δεύτερης γενιάς έχουν ως χαρακτηριστικό τους ότι είναι λεπτά φιλμ. Σε αυτή την κατηγορία γίνεται χρήση άμορφου πυριτίου, Cd-Te, CIS, CIGS, με την απόδοσή τους να φτάνει το 20% [4]. Τέλος ηλιακά κύτταρα τρίτης γενιάς ονομάζονται αυτά που αποτελούνται από τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα από την στήλη 3 και 5. Λόγω αυτού ονομάζονται III-V. Τέτοιου είδους φωτοβολταϊκά κύτταρα φτάνουν απόδοση μέχρι και 40%. Το σημαντικό τους μειονέκτημα όμως είναι ότι περιέχουν In το οποίο είναι αρκετά ακριβό. Έτσι γίνεται προσπάθεια εύρεσης υλικών τα οποία είναι εξίσου αποδοτικά όμως να είναι πολύ πιο φτηνά.



Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση p-n διόδου από Si

Το Cu_3N έχει πρόσφατα προταθεί [5] ως ένα ενδιαφέρον ημιαγώγιμο υλικό για τη περαιτέρω ανάπτυξη των ηλιακών κυττάρων, λόγω των τεχνολογικών του ιδιοτήτων για μετατροπή ενέργειας. Το υλικό αυτό παρουσιάζει επίσης το προτέρημα ότι είναι πλεονάζον στη Γη. Επίσης έχει προταθεί και για άλλες εφαρμογές όπως αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας [6].

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία έχουμε μελετήσει την ανάπτυξη Cu_3N , CuInN , CuGaN , CuInGaN και $\text{Mn: Cu}_3\text{N}$ με τη μέθοδο sputtering. Επίσης έχουμε μελετήσει τις δομικές και οπτικές ιδιότητες των πιο πάνω υλικών στο Εργαστήριο Νανοδομικών Υλικών και Διατάξεων.

Κεφάλαιο 2

2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Η οικογένεια των νιτρίδιων έχει μεγάλο ενδιαφέρον για χρήση στις οπτο-ηλεκτρονικές συσκευές. Ευρεία χρήση έχουν βρει τα InN και GaN. Κάποιες εφαρμογές αυτών είναι η παραγωγή LED. Για παράδειγμα το GaN χρησιμοποιείται για πράσινο LED και το νιτρίδιο ινδίου του γαλλίου που εκπέμπει μπλε φως. Με τα νιτρίδια αυτά παρουσιάζεται το πρόβλημα πως τα υλικά αυτά δεν είναι άφθονα στη φύση και επίσης η αγορά τους είναι ακριβή. Έτσι δημιουργήθηκε η ανάγκη για χρήση υλικών όπου είναι άφθονα στη Γη. Μέσα από αυτό το αναδείχθηκε το νιτρίδιο χαλκού όπου πληροί το κριτήριο για αφθονία του υλικού και επίσης δεν είναι τοξικό.

Το λεπτό φιλμ Cu_3N μελετήθηκε εκτενώς από διάφορους ερευνητές για τις οπτικές ιδιότητες του, τη θερμική του σταθερότητα και για το ότι μπορεί να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Επίσης παρουσιάζει κυβική κρυσταλλική δομή ($\alpha\text{-ReO}_3$) με σταθερά πλέγματος 3.8 \AA [7].

Το υλικό αυτό μπορεί να παραχθεί ελεγχόμενα σε εργαστηριακές συνθήκες και να καθοριστούν οι απαιτούμενες παράμετροι για την τελική του δομή. Επιπρόσθετα επιτρέπει μη στοιχειομετρική διάμεση ένωση άλλων ατόμων κατά τη παραγωγή. Έτσι το λεπτό φιλμ Cu_3N μπορεί να γίνει αγωγός, ημιαγωγός ή μονωτής ανάλογα με τις συνθήκες παραγωγής του. Άλλα πλεονεκτήματα του υλικού αυτού είναι η απλότητα κατασκευής του και το ότι δεν είναι τοξικό.[8].

2.2 Μέθοδοι εναπόθεσης Cu₃N

Για την παραγωγή λεπτού φιλμ Cu₃N υπάρχουν πλέον αρκετές μέθοδοι όπως: sputtering [9] μοριακή επίταξη δέσμης (molecular beam epitaxy/MBE)[10], εναπόθεση ατομικού στρώματος (atomic layer deposition) [11] παλμική εναπόθεση με λέιζερ (pulsed laser deposition/PLD) [12] κατευθείαν νιτρίδωση με αμμωνία (nitridation under ammonia) [13].

Η παραγωγή Cu₃N με τη μέθοδο sputtering είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται στις περισσότερες μελέτες. Περιγραφικά, στρώσεις από άτομα χαλκού εναποθέτονται στην επιθυμητή επιφάνεια μαζί με άτομα αζώτου ή και αργού. Στη περίπτωση που γίνεται χρήση των 2 αερίων, το αργό είναι το αδρανές αέριο και το άζωτο το αέριο το οποίο αντιδρά. Οι ποσότητες των δύο αυτών αερίων μπορούν να καθοριστούν για να επιτευχθεί η αναγκαία συγκέντρωση αζώτου στο τελικό προϊόν που είναι το φιλμ Cu₃N[14]. Σημειώνεται πως για να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση χρειάζονται συνθήκες χαμηλής πίεσης και πως η θερμοκρασία δεν επηρεάζει σημαντικά, έτσι πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου. Σε κάποιες περιπτώσεις όμως έγινε θέρμανση του υποστρώματος για καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα. Η μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης είναι 400°C [15]. Επίσης όλο αυτό για να γίνει εφικτό εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος αλλιώς η αντίδραση δεν μπορεί να γίνει. Σημαντικός είναι επίσης ο χρόνος στον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία αυτή γιατί καθορίζει το πάχος του φιλμ που δημιουργείται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι τελικές ιδιότητες που θα αποκτήσει το φιλμ είναι άμεσα συνδεδεμένες με την ηλεκτρική ισχύ που θα εφαρμοστεί, τη πίεση που επικρατεί στο θάλαμο και την ποσότητα αζώτου που θα εισχωρήσει στο θάλαμο.

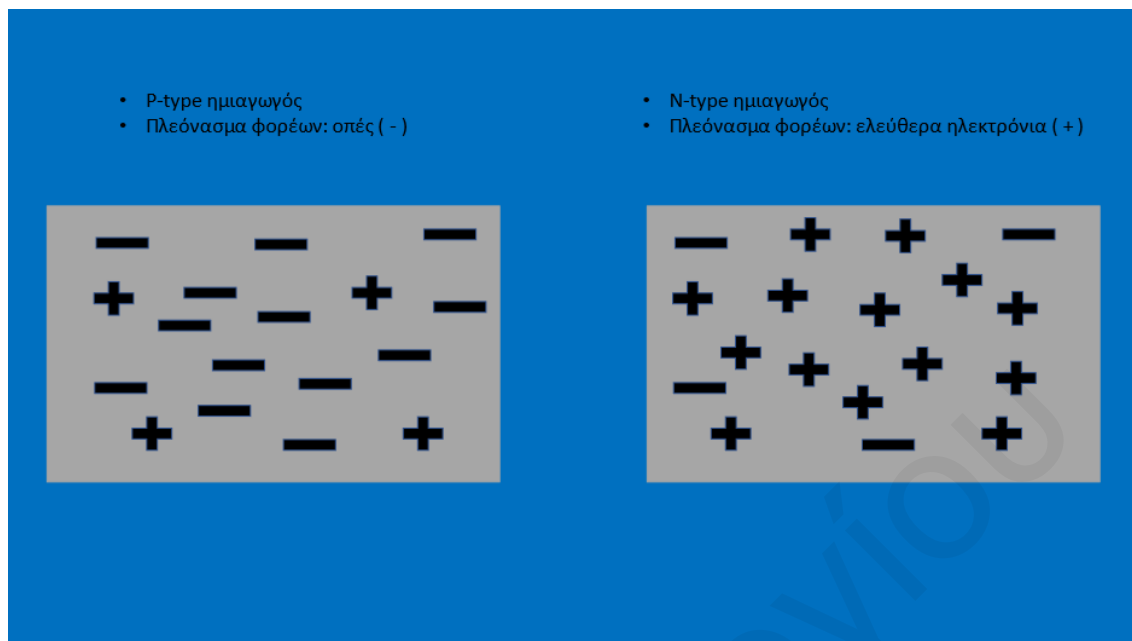
Όμοια, οι μέθοδοι MBE, PLD κάνουν χρήση στόχου από χαλκό και αερίου αζώτου για την υλοποίηση του φιλμ Cu₃N. Με τη μέθοδο CVD (χημική εναπόθεση ατμών) και εναπόθεση ατομικού στρώματος χρησιμοποιούν χαλκό ή και πρόδρομα υλικά αυτού στον θάλαμο αντίδρασης, αφού πρώτα γεμίσει και αδειάσει ο θάλαμος με αργό αέριο. Αυτό γίνεται για καθαρισμό του θαλάμου από τυχόν υπολείμματα άλλων υλικών. Ακολούθως γίνεται θέρμανση του χαλκού μαζί με το αντιδρών αέριο, που είναι η αμμωνία στις πλείστες των περιπτώσεων. Με το μηχανισμό νιτρίδωσης, που αποτελεί μια χημική μέθοδο έχουν επιτύχει σχηματισμό νανοσωματιδίων Cu₃N[16].

2.3 N-type/P-type

Το αντικείμενο που θα απασχολήσει τη παρούσα μελέτη όπως έγινε αντιληπτό είναι οι ημιαγωγοί. Ο λόγος είναι πως στους αγωγούς π.χ. τα μέταλλα, οι ενεργειακές τους ζώνες έχουν τιμές σχεδόν ίδιες/ βρίσκονται πολύ κοντά ή γίνεται επικάλυψη τους. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί στο ότι το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μικρό με αποτέλεσμα να γίνεται άμεση επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των οπών. Αντίθετα στους ημιαγωγούς λόγο του ότι το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο δεν παρατηρείται το φαινόμενο αυτό της άμεσης επανασύνδεσης.

Μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τους ημιαγωγούς σε : άμεσου χάσματος και έμμεσου χάσματος. Με τον όρο άμεσου χάσματος εννοούμε πως έχουν τη δυνατότητα απορρόφησης φωτός μέχρι κάποια μικρόμετρα. Επίσης με τον όρο αυτό δείχνουμε πως το κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας και το άνω σημείο της ζώνης σθένους έχουν την ίδια τιμή. Οι ημιαγωγοί έμμεσου χάσματος δεν έχουν το πιο πάνω χαρακτηριστικό.

Επιπρόσθετα μπορεί να γίνει κατηγοριοποίηση των ημιαγωγών σε n-type και p-type. Η κατηγοριοποίηση αυτή λαμβάνει υπόψη τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών που φέρουν, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1. Οι ημιαγωγοί τύπου n, παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και μικρότερη συγκέντρωση οπών στη ζώνη σθένους. Οι ημιαγωγοί τύπου p παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση οπών στη ζώνη σθένους συγκριτικά με τα ηλεκτρόνια τους στη ζώνη αγωγιμότητας.



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση p και n ημιαγωγών βάση κύριων φορέων

Τέλος και τα δύο είδη ημιαγωγών, n-type και p-type, ονομάζονται εξωγενείς ημιαγωγοί. Οι ενδογενείς ημιαγωγοί έχουν ίσο αριθμό ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας με τον αριθμό οπών στη ζώνη σθένους.

Οι ημιαγωγοί που βρίσκουν χρήση στα φωτοβολταϊκά συστήματα πρέπει να απορροφούν όσο περισσότερη ακτινοβολία έτσι ώστε να γίνει διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ενέργεια που θα λάβει το ηλεκτρόνιο έτσι ώστε να ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα(E_g).

Το Cu_3N , που έχει περίσσεια/πλούσιο σε χαλκό είναι ημιαγωγός n-type με κινητικότητα φορέων $\mu_n=0.1-10(\text{cm}^2/\text{Vs})$ και πυκνότητα φορέων $n=10^{16}-10^{17}(\text{cm}^{-3})$. [17] [18]. Η αντίσταση του υλικού έχειδειχθεί ότι μπορεί να είναι από $\rho=10^{-2}-10^{-5}(\Omega\text{cm})$ [19]. Με την εισαγωγή φθορίου κατά την ετοιμασία του φιλμ Cu_3N , έχειδειχθεί πως το Cu_3N γίνεται p-type [13]. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η εισαγωγή ψευδαργύρου. Επιπρόσθετα η εισαγωγή Zn αυξάνει και τη πυκνότητα των φορέων $n=10^{17}-10^{21}(\text{cm}^{-3})$ [20]. Αντίθετα, p-type είναι πλούσιο σε άζωτο και η αντίσταση του είναι μεγαλύτερη από το n-type. Βάση τη βιβλιογραφία οι τιμές της αντίστασης είναι $\rho=10^{-1}-10^3(\Omega\text{cm})$.

2.4 Ιδιότητες Cu₃N

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του Cu₃N επηρεάζονται άμεσα από τη στοιχειομετρία του υλικού και από την πρόσμιξη ατόμων μέσα στο πλέγμα του. Αυτό όμως έχει άμεση συσχέτιση και επηρεάζει τις οπτικές ιδιότητες του υλικού. Μέσα από τη βιβλιογραφία μπορούμε να εξάγουμε πως το οπτικό ενεργειακό χάσμα είναι μεταξύ 1.2-2.4 eV, όμως δεν έχει διευκρινιστεί αν το εύρος των τιμών αντιστοιχούν στο άμεσο ή έμμεσο ενεργειακό χάσμα. Οι τιμές αυτές πάρθηκαν μέσα από φασματοσκοπία [21] [22]. Αξιοσημείωτη είναι η μελέτη από τους Sahoo κτλ. [23] όπου υποδεικνύει πάλι μέσω φασματοσκοπίας, πως το έμμεσο ενεργειακό χάσμα έχει τιμές από 1,17-1,68 eV και το άμεσο από 1.72-2.38 eV. Για την εξαγωγή του αποτελέσματος αυτού, η πίεση μεταβαλλόταν κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης του φιλμ.

Για τις τιμές που λαμβάνει το άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα συνάρτηση της θερμοκρασίας ασχολήθηκαν οι Birkett κτλ. [24]. Έδειξαν πως το άμεσο ενεργειακό χάσμα αλλάζει τιμή από 1.56 σε 1.6 eV όταν η θερμοκρασία είναι στο απόλυτο μηδέν (-273.15°C) και σε θερμοκρασία δωματίου(περίπου 24°C) αντίστοιχα. Το έμμεσο ενεργειακό χάσμα αλλάζει μεταξύ 0.9 σε 1.0 eV όταν η θερμοκρασία είναι στο απόλυτο μηδέν (-273.15°C) και σε θερμοκρασία δωματίου(περίπου 24°C) αντίστοιχα. Για να εξάγουν τα αποτελέσματα αυτά χρησιμοποίησαν μετασχηματισμό Fourier, υπέρυθη φασματοσκοπία σε συνδυασμό με θεωρητικά δεδομένα του ενεργειακού χάσματος. Μέσα από την ίδια έρευνα τους έδειξαν θεωρητικά πως το άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα αλλάζει από 1.4 σε 2 eV και 0.6 σε 1.8 eV αντίστοιχα, όταν η σταθερά του πλέγματος αυξάνεται από 3.8Å σε 3.9Å . Η αύξηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω εφαρμογής μηχανικής τάσης.

2.5 Εφαρμογές Cu₃N

Έχει δειχθεί πως το ηλεκτρικό χάσμα του Cu₃N έχει σταθερές ιδιότητες παρόλο που μπορεί να υπάρχουν ατέλειες στο κρυσταλλογραφικό του πλέγμα. [17]. Η ιδιότητα του αυτή το καθιστά εξαιρετικό υλικό το οποίο μπορεί να έχει ευρεία χρήση σε διάφορες εφαρμογές. Εκτός από φωτοβολταϊκά κύτταρα, όπως μπαταρίες, πυκνωτές, σε ηλεκτρικά κυκλώματα και καταλύτης για χημικές αντιδράσεις.

Όσο αφορά τη χρήση του σε αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας/μπαταρίες βρήκε εφαρμογή στις μπαταρίες ιόντων λιθίου [9], αφού λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο. Επίσης

έχει αυξάνει τον λόγο απόδοσης της μπαταρίας, έχει ψηλό λόγο αντιστρεψιμότητας και βοηθά στη διατήρηση του σταθερού κύκλου ζωής της μπαταρίας. Επιπρόσθετα έχει χωρητικότητα αποφόρτισης 605mAh g^{-1} . [25]. Επίσης έχει υπολογιστεί θεωρητικά ότι με τη χρήση Cu_3N στις μπαταρίες η χωρητικότητα τις μπορεί να φτάσει στα 1008mAh g^{-1} [26]. Εκτός από τις μπαταρίες, το υλικό αυτό μελετήθηκε για εφαρμογή και σε πυκνωτές όπου έδειξε εξαιρετική σταθερότητα στις φορτίσεις και αποφορτίσεις του πυκνωτή και χωρητικότητα μέχρι 966.7F g^{-1} [27].

Τα λεπτά φιλμ από Cu_3N επίσης μελετήθηκαν και για αποθήκευση δεδομένων αφού με τη χρήση laser μπόρεσαν να αποθηκεύσουν δεδομένα σε οπτικές μνήμες. Το αξιοσημείωτο των μελετών αυτών είναι πως αυξήθηκε η χωρητικότητα του μέσου αποθήκευσης με τη χρήση του Cu_3N και πως το υλικό έδειξε εξαιρετική σταθερότητα αφού δεν παρατηρήθηκε αποικοδόμηση του [28]. Επιπρόσθετα το Cu_3N χρησιμοποιήθηκε για κατασκευή RRAM(resistive random access memory) μνήμες. Ο λόγος που το υλικό αυτό έχει ενδιαφέρον είναι το εύρος της αντίστασης που έχει και πως η διαδικασία κατασκευής του είναι αρκετά απλή. Επίσης έχει συμβατότητα με την τεχνολογία CMOS(complementary metal oxide semiconductor), αφού γίνεται χρήση χαλκού και στις δύο περιπτώσεις [30] [31]. Αναφέρετε επίσης ότι έχουν κατασκευαστεί τρανζίστορ από λεπτά φιλμ Cu_3N /CMOS από n-type και p-type Cu_3N . [32].

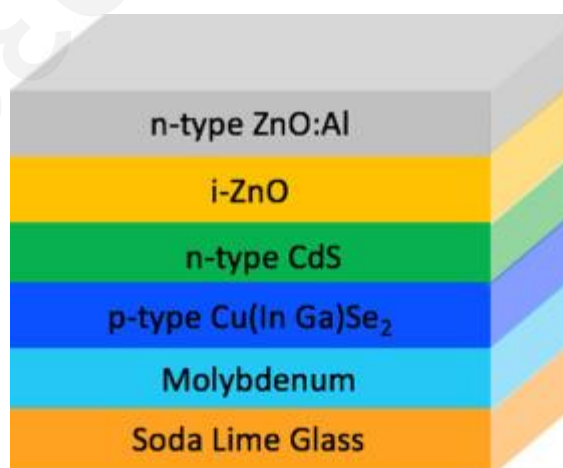
Πλέον το ενδιαφέρον για το Cu_3N , έχει στραφεί στη χρήση του για φωτοβολταϊκά κύτταρα, αφού έχει μεγάλη απορρόφηση φωτός και για το ότι μπορεί να γίνει ημιαγωγός n-type και p-type, ώστε να δώσει p-n ενώσεις. Επίσης, το ότι το ηλεκτρικό χάσμα είναι σταθερό είναι ένας σημαντικός παράγοντας, που προσελκύει το ενδιαφέρον για χρήση σε φωτοβολταϊκά κύτταρα.

Η παρούσα έρευνα ασχοληθεί με CuInGaN , CuInN , CuGaN και CuMnAc με σκοπό να μελετηθούν οι δομικές και οπτικές ιδιότητες των υλικών. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να επισημάνουμε πως μέχρι στιγμής δεν έχει γίνει παρόμοια μελέτη, έτσι μπορεί να θεωρηθεί ως κάτι καινούργιο και πρωτοπόρο. Επιπρόσθετα τα υλικά αυτά μπορεί να παρομοιαστούν/συσχετιστούν με τα δεύτερης γενιάς φωτοβολταϊκά κύτταρα/CIGS.

Δεύτερης γενιάς φωτοβολταϊκά κύτταρα είναι αυτά που αποτελούνται από λεπτά φιλμ έναντι της πρώτης γενιάς που αποτελείται από πυρίτιο. Σημαντικοί λόγοι

ανάπτυξης τους ήταν να μειωθεί το υλικό που χρησιμοποιούσαν (μείωση του πάχους του κυττάρου) και η αύξηση της απόδοσης του κυττάρου. Τα κύρια υλικά της κατηγορίας αυτής είναι το CdTe (cadmium telluride) και το CIGS (Copper Indium Gallium Selenide). Ένα κύτταρο CIGS αποτελείται όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2 από το υπόστρωμα, όπου μπορεί να είναι έλασμα μετάλλου ή γυαλί (SLG-soda lime glass). Μετά το υπόστρωμα καλύπτεται με λεπτό φιλμ από μολυβδαίνιο όπου λειτουργεί ως επαφή του p-type ημιαγωγού ($\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$) που βρίσκεται από πάνω του. Ακολούθως το επόμενο στρώμα λεπτού φιλμ είναι n-type ημιαγωγός CdS. Πάνω από το CdS εναποθέεται ένα στρώμα οξειδίου (ZnO) και τέλος ένα αγωγίμο διαφανές στρώμα ZnO:Al (λειτουργεί ως επαφή) συμπληρώνει το κύτταρο [33].

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό, τονίζεται πως δεν έχει ακόμα κατασκευαστεί ένα λειτουργικό p-n junction solar cell. Μέσα από τη βιβλιογραφία έχει δειχθεί πως γίνεται ανόρθωση ρεύματος, χωρίς όμως παραγωγή ενέργειας. Στη έρευνα των Tilemachou A. κτλ [34] έχουν κατασκευάσει p-n ένωση όπου παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά ανόρθωσης ρεύματος-τάσης (I-V) όμως δεν παρατηρήθηκε φωτογενεμένο ρεύμα. Παρόμοιο αποτέλεσμα είχαν οι Chen κτλ [35]. Αντίθετα, στη έρευνα των Yu κτλ [36], το αποτέλεσμα τους ήταν πως οι συσκευές που κατασκεύασαν είχαν ευαισθησία στο φως και παραγωγή ρεύματος, τα χαρακτηριστικά των I-V μετρήσεων που έλαβαν ήταν γραμμικά στο φως και στο σκοτάδι, όμως δεν κατασκευάστηκε p-n ένωση.



Εικόνα 2.2: Δομή CIGS [33]

Κεφάλαιο 3

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγράφουμε αναλυτικά όλες οι πειραματικές μέθοδοι-διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν για τους σκοπούς της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής. Επίσης θα γίνει αναφορά και ανάλυση των βημάτων που ακολουθήθηκαν για τη χρήση των μηχανημάτων, με τα οποία λήφθηκαν αποτελέσματα, έτσι ώστε να χαρακτηριστούν ή ετοιμαστούν τα δείγματα

3.2 Προετοιμασία υποστρωμάτων και στόγου Cu

Για την έναρξη των πειραμάτων και την εναπόθεση του χαλκού ως λεπτό φιλμ, αρχικά πρέπει να ετοιμαστούν τα υποστρώματα τα οποία θα χρησιμοποιηθούν. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα είναι γυαλί (soda lime glass/SLG), πυρίτιο (Si) και συντηγμένο πυρίτιο (f-SiO₂).

Το υπόστρωμα πυριτίου έχει τη μορφή λεπτού δισκίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1, έτσι απαιτείται να γίνει κοπή του στο επιθυμητό μέγεθος. Αφού πρώτα κοπεί το δισκίο σε τέταρτα, ακολούθως κόβεται σε τετράγωνα του μεγέθους 10mm x 10mm ή 15mm x 15mm. Η κοπή γίνεται με τη χρήση μεταλλικής λαβίδας.



Εικόνα 3.1: Δισκίο πυριτίου

Αφού πλέον το υπόστρωμα, στην προκειμένη περίπτωση – πυρίτιο, έχει λάβει την τελική του μορφή, σειρά έχει ο καθαρισμός του, έτσι ώστε να απομακρυνθούν όλα τα στοιχεία (σκόνη και υπολείμματα από την κοπή).

Ο καθαρισμός του πυριτίου αποτελείται από οργανικούς διαλύτες και αέριο άζωτο. Συγκεκριμένα γίνεται χρήση : Toluene, Trichloroethylene, Methanol, Acetone, Isopropanol και απιονισμένου νερού. Τέλος χρησιμοποιείται αέριο άζωτο στο τελικό στάδιο του καθαρισμού.

Η διαδικασία καθαρισμού είναι εύκολη όμως απαιτεί να ληφθούν μέτρα ασφαλείας και επίσης να ακολουθηθούν συγκεκριμένα βήματα. Αρχικά γίνεται χρήση γαντιών, εργαστηριακής ποδιάς, μάσκας και προστατευτικών γυαλιών. Έπειτα μαζεύονται όλοι οι οργανικοί διαλύτες μέσα στον απαγωγό του εργαστήριου, ο οποίος βρίσκεται σε λειτουργία. Επίσης ετοιμάζονται τα ανάλογα γυάλινα δοχεία με τις ετικέτες του οργανικού διαλύτη, με τον οποίο θα γεμίσει και τοποθετούνται σε σειρά μέσα στο απαγωγό. Η σειρά που τοποθετούνται είναι όπως είναι γραμμένη στην πιο πάνω παράγραφο και παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2. Το επόμενο βήμα είναι να κλείσουν τα μπουκάλια με τους οργανικούς διαλύτες και να σφραγιστούν με διάφανο φιλμ (parafilm), πριν αποθηκευτούν. Με τη χρήση λαβίδας λαμβάνεται το υπόστρωμα και με μπατονέτα (cotton swab) γίνεται ο καθαρισμός του υποστρώματος. Αφού το

υπόστρωμα έχει περάσει από όλους τους διαλύτες, το βυθίζουμε για 10 δευτερόλεπτα μέσα στα γυάλινα δοχεία με την πιο πάνω σειρά, για να απομακρυνθεί το οτιδήποτε παρέμεινε στην επιφάνεια. Αφού γίνει και αυτό, το υπόστρωμα στεγνώνεται με αέριο άζωτο και τοποθετείται μέσα στο καθαρό δειγματοληπτικό κουτί του.



Εικόνα 3.2: Οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των υποστρωμάτων

Ο καθαρισμός του υποστρώματος γυαλιού (SLG) είναι ίδιος με του πυριτίου. Η διαφορά της όλης διαδικασίας είναι μόνο στο στάδιο της κοπής για να λάβει το υπόστρωμα το επιθυμητό μέγεθος. Το υπόστρωμα SLG έχει ορθογώνιο σχήμα (7.5cm x 2.5cm) όπως διακρίνεται στην Εικόνα 3.3 και το επιθυμητό μέγεθος που θα λάβει είναι 15mm x 15mm. Αυτό γίνεται εφικτό με τη χρήση του ειδικού εργαλείου κοπής γυαλιού (diamond pen cutter). Αφού ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα ασφαλείας (προστατευτικά γυαλιά, γάντια) με το ειδικό εργαλείο κοπής αρχίζουμε να χαράζουμε το SLG μέχρι να πάρει το επιθυμητό μέγεθος.



Εικόνα 3.3: SLG

Όσον αφορά το υπόστρωμα από συντηγμένο πυρίτιο, έχει μέγεθος 10mm X 10mm και πάχος 1mm. Η κοπή του έγινε με πριόνι από διαμάντι στο εργαστήριο Ultrafast Science στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κύπρου. Ο καθαρισμός του και πάλι είναι ο ίδιος με του γυαλιού και πυριτίου όπως αναφέρεται λεπτομερώς πιο πάνω.

Μετάπειτα πρέπει να ετοιμαστεί ο στόχος από χαλκό ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί. Ο χαλκός που παραλαμβάνουμε είναι σε μορφή ελάσματος, άρα απαιτείται κοπή του. Πρώτα μετριέται η διάμετρος της βάσης στήριξης του στόχου στο μηχάνημα sputtering και στην ίδια διάσταση κόβεται με ψαλίδι το έλασμα του χαλκού ώστε να πάρει κυκλικό σχήμα. Επισημαίνεται ότι και ο στόχος του χαλκού λαμβάνει τον ίδιο καθαρισμό όπως τα υποστρώματα πριν χρησιμοποιηθεί στο πείραμα.

Αφού πλέον ο στόχος του χαλκού και τα υποστρώματα είναι έτοιμα για χρήση, τοποθετούνται στο μηχάνημα sputtering ώστε να γίνει η εναπόθεση του λεπτού φιλμ από χαλκό. Η πειραματική διαδικασία αναγράφεται λεπτομερώς πιο κάτω.

3.3 Εναπόθεση χαλκού με τη μέθοδο sputtering

3.3.1 Περιγραφή διαδικασίας εναπόθεσης λεπτών φιλμ με τη μέθοδο sputtering

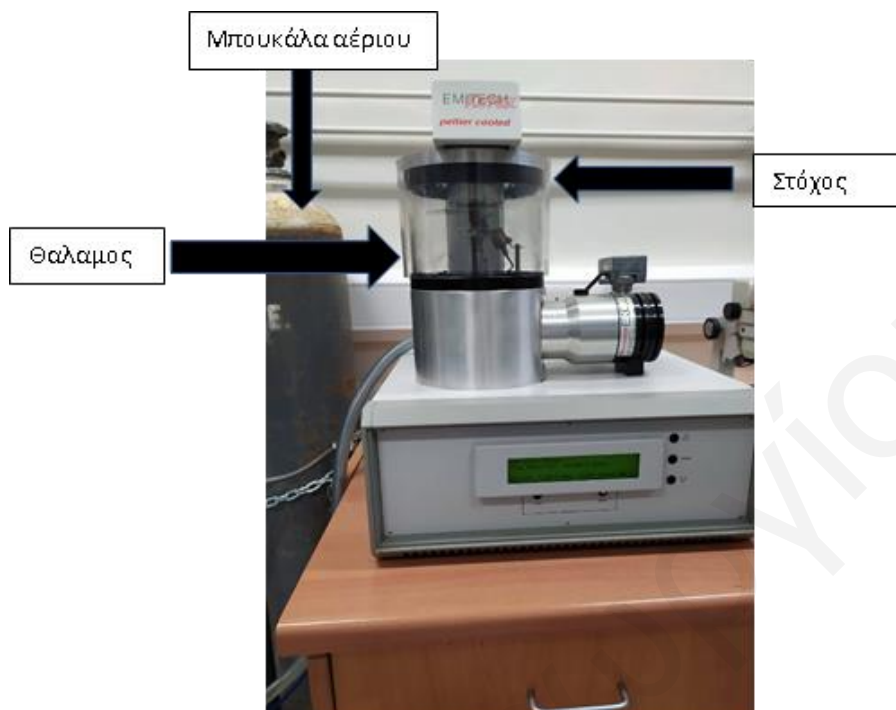
Η τεχνική αυτή (sputtering) έχει ως βασική αρχή την μεταφορά ορμής από ένα σωματίδιο σε άλλο. Συγκεκριμένα δημιουργείται πλάσμα αερίου, δηλαδή θετικά φορτισμένα μόρια, τα οποία επιταχύνονται με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού πάνω στον στόχο (μέταλλο), ο οποίος είναι αρνητικά φορτισμένος-αποτελεί την κάθοδο. Αφού τα μόρια του αερίου (στην περίπτωση αυτής της μελέτης γίνεται χρήση αργού-(Ar)) λόγω της αυξημένης τους ενέργειας, κτυπούν το στόχο, με αποτέλεσμα την αποκόλληση των σωματιδίων του στόχου. Αφού γίνει η αποκόλληση των νάνο-σωματιδίων, αυτά εναποθέτονται πάνω στο υπόστρωμα και δημιουργείται ένα λεπτό φιλμ.

Υπάρχουν τριών ειδών sputtering, τα οποία διαχωρίζονται ανάλογα με την εκκένωση που γίνεται στο θάλαμο του μηχανήματος. Όταν η εκκένωση γίνεται από συνεχή τροφοδοσία υψηλής τάσης είναι DC sputtering. RF sputtering κατηγοριοποιείται όταν χρησιμοποιείται εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας. Το πλεονέκτημα του RF sputtering είναι πως η εκκένωση γίνεται πιο κοντά στο στόχο. Τέλος υπάρχει το magnetron sputtering, όπου εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο, το οποίο περιορίζει το πλάσμα που δημιουργείται με αποτέλεσμα να υπάρχει ομοιομορφία στην εναπόθεση των φιλμ στο υπόστρωμα.

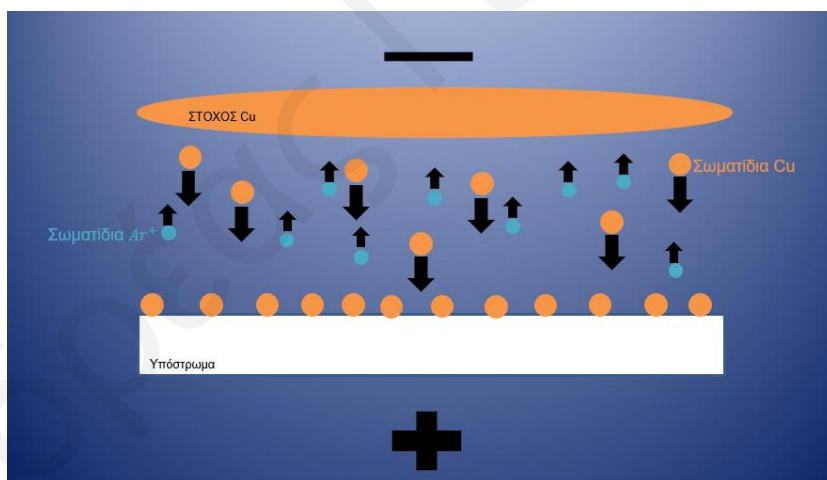
Στις μέρες μας η τεχνική αυτή είναι ώριμη και ευρέως διαδεδομένη για την εναπόθεση μετάλλων σε οποιαδήποτε επιφάνεια. Αξίζει να σημειωθεί ότι βρίσκει χώρα και για εργαστηριακούς σκοπούς αλλά κυρίως και σε πιο μεγάλη κλίμακα για βιομηχανικούς σκοπούς.

3.3.2 Περιγραφή διαδικασίας εναπόθεσης λεπτών φιλμ με τη μέθοδο sputtering στο εργαστήριο

Για να εφαρμοστεί εργαστηριακά ακολουθείται μια απλή διαδικασία. Το μηχάνημα που χρησιμοποιείται είναι το EMITECH K575X DC magnetron sputtering. Αρχικά επιλέγεται το αέριο το οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Στην περίπτωση της μελέτης αυτής, όπως έχει ήδη αναφερθεί, γίνεται χρήση αερίου αργού. Το αργό είναι ευγενές αέριο, έτσι δεν θα οξειδώσει τον στόχο χαλκού και επίσης δεν θα αντιδράσει με το υπόστρωμα. Με την επιλογή του αερίου, ανοίγουμε τη βάνα της μεταλλικής μπουκάλας, που βρίσκεται το αέριο, και τις υπόλοιπες βάνες του συστήματος σωληνώσεων, για να διοχετευτεί το αργό στο σύστημα. Ακολούθως γίνεται εξαέρωση του μηχανήματος για να απομακρυνθεί τυχόν άλλο αέριο που υπήρχε μέσα στο θάλαμο. Έπειτα ανοίγεται η πλάκα στεγανοποίησης του θαλάμου και γίνεται τοποθέτηση του στόχου και των υποστρωμάτων στην βάση στήριξης τους και ακολούθως η πλάκα κλείνει. Μέχρι το βήμα αυτό το μηχάνημα είναι κλειστό για λόγους ασφαλείας. Έπειτα ανοίγουμε τους διακόπτες του μηχανήματος και γίνεται επιλογή των κατάλληλων ρυθμίσεων, όπως ο χρόνος που θα διαρκέσει, η διαφορά δυναμικού, πόσοι κύκλοι θα γίνουν κτλ. Αφού επιλεγθούν οι ρυθμίσεις, πιέζοντας το πλήκτρο Start, ξεκινά η διαδικασία. Σημειώνεται ότι το μηχάνημα είναι συνδεδεμένο με αντλία κενού για να ρίχνει την πίεση του θαλάμου στο 10^{-4} mbar. Στην Εικόνα 3.4 παρουσιάζεται το εργαστηριακό μηχάνημα sputtering και στην Εικόνα 3.5 παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία που γίνεται εντός του θαλάμου για την δημιουργία λεπτού φιλμ.



Εικόνα 3.4: Εργαστηριακό μηχάνημα sputtering



Εικόνα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση εναπόθεσης λεπτού φιλμ από Cu σε υπόστρωμα

3.4 Μετατροπή του φιλμ Cu σε Cu₃N με τη χρήση αμμωνίας NH₃:O₂

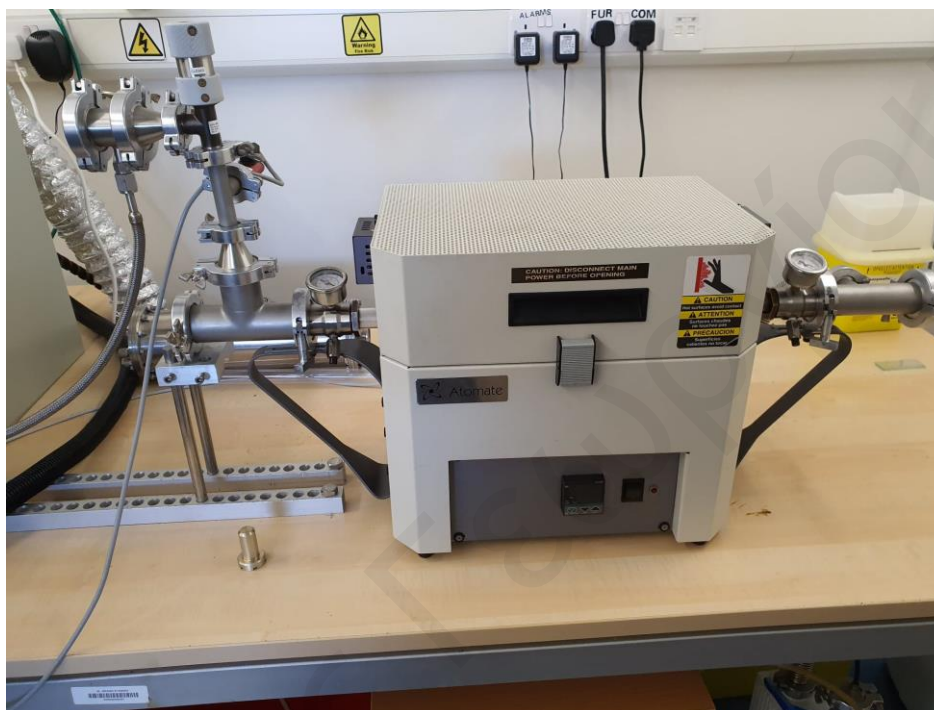
Για τη μετατροπή του λεπτού φιλμ από χαλκό σε νιτρίδιο του χαλκού, σε οποιοδήποτε υπόστρωμα, με χημική μέθοδο, λαμβάνει χώρα στο μηχάνημα Atomate US CVD το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.6.

Το σύστημα CVD αποτελείται από το ‘φούρνο’, ο οποίος έχει την ικανότητα να φτάνει θερμοκρασίες πέραν των 1000°C. Το μηχάνημα συνδεδεμένο μέσω σωληνώσεων με διάφορα αέρια, όπως αργό (Ar), οξυγόνο (O₂) κτλ. Επίσης στην είσοδο των αερίων βρίσκεται βαλβίδα με την οποία ελέγχεται η πίεση. Επιπρόσθετα το σύστημα CVD, έχει την δυνατότητα να συνδεθεί με αντλία κενού για να μειώνεται η πίεση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ο ‘φούρνος’ μέσα αποτελείται από ένα σωλήνα χαλαζία(Quartz), ο οποίος έχει μεγάλη θερμική και μηχανική αντοχή, για να μπορεί να αντέχει την θερμοκρασία που αναπτύσσεται. Στο σωλήνα αυτό γίνεται η εισαγωγή των υλικών μαζί με το υπόστρωμα μέσα σε δοχείο από χαλαζία πάλι για τον ίδιο λόγο. Όσον αφορά τα υπολογιστικά μέρη του συστήματος, αποτελείται από ένα κεντρικό υπολογιστή, που μέσω του κατάλληλου λογισμικού(Atomate) γίνεται έλεγχος όλων των παραμέτρων και συνθηκών του συστήματος. Επίσης υπάρχει και ένας μετρητής (gage) ο οποίος δείχνει την πίεση μέσα στο σύστημα σε πραγματικό χρόνο. Σημειώνεται ότι στο μηχάνημα υπάρχουν αισθητήρες, οι οποίοι ελέγχουν για πιθανή διαρροή αερίου μέσα στο εργαστήριο.

Αφού φορτωθούν τα δοκίμια στο σύστημα CVD για να τύχουν νιτρίδωσης, διοχετεύεται αργό αέριο στο σύστημα για δέκα λεπτά με ροή 1000 sccm υπό συνθήκες πίεσης 1 bar . Με τον όρο 1 sccm, εννοούμε την ροή αερίου που είναι ίση με $1.69 \cdot 10^{-2}$ mbar*s . Ακολούθως σταματά η ροή του αργού και η θερμοκρασία ανεβαίνει ανά 30 βαθμούς Κελσίου το λεπτό μέχρι να φτάσει τη θερμοκρασία νιτρίδωσης (400-600 βαθμούς Κελσίου) με ροή αμμωνίας 300 sccm και 15sccm οξυγόνου. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στο επιθυμητό επίπεδο η ροή των αερίων συνεχίζεται για ακόμα 30 λεπτά. Έπειτα το σύστημα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Αφού επιτευχθεί θερμική ισορροπία ο θάλαμος ξανά γεμίζει με αέριο αργό (1000sccm) για δέκα λεπτά και τέλος τα δοκίμια αφαιρούνται από το σύστημα. Επισημαίνεται πως για τη διαδικασία αυτή ακολουθήθηκαν οι συνθήκες που δόθηκαν στο επιστημονικό άρθρο

<Observation of the Direct Energy Band Gaps of Defect-Tolerant Cu_3N by Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy> από τους Ζερβός Μ. κτλ.[7]

Παρατηρείται πως με τη νιτρίδωση του χαλκού το φιλμ παίρνει πράσινο σκούρο χρώμα.



Εικόνα 3.6: Εργαστηριακό μηχάνημα CVD

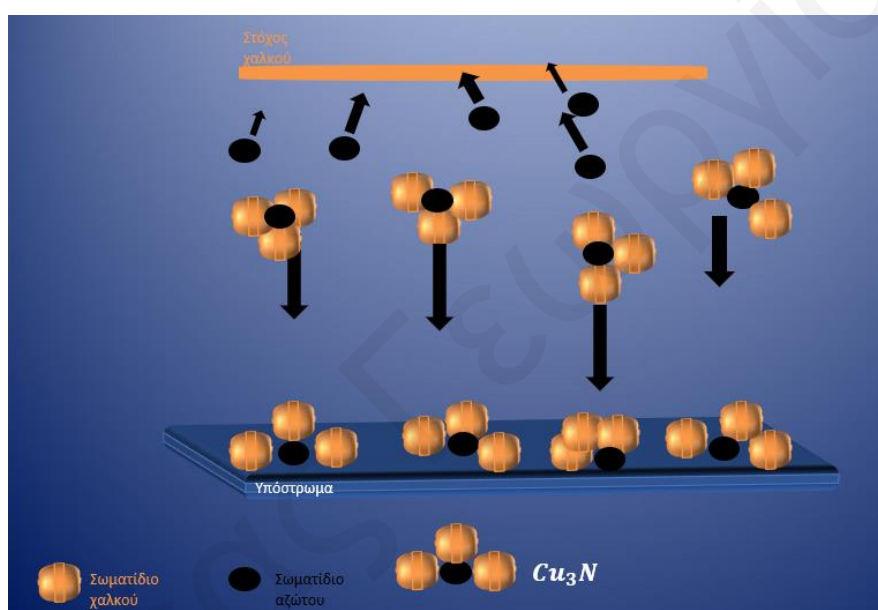
3.5 Εναπόθεση Cu_3N με reactive sputtering Cu υπό N_2 και θερμική ανόπτηση υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$

3.5.1 Περιγραφή εναπόθεσης Cu_3N με στόχο Cu υπό N_2

Αφού γίνει καθαρισμός του υποστρώματος και του στόχου από χαλκό εισάγονται και πάλι στο ίδιο μηχάνημα, EMITECH K575X DC magnetron sputtering. Για την εναπόθεση του φιλμ Cu_3N με reactive sputtering η διαφορά είναι στο αέριο που χρησιμοποιήθηκε. Στην περίπτωση αυτή γίνεται χρήση αερίου αζώτου. Το άζωτο αντιδρά χημικά με το χαλκό και ενώνονται μοριακά, έπειτα εναποθέτονται σαν λεπτό φιλμ στο υπόστρωμα. Η διαδικασία αυτή αναπαρίσταται στην Εικόνα 3.7. Με τη χρήση 100% αερίου αζώτου το φιλμ που παίρνουμε είναι p-type. Επίσης το φιλμ που παίρνουμε με τη διαδικασία αυτή είναι άμορφο και έχει μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση και χρίζει θερμικής ανόπτησης.

Οι συνθήκες που επιλέγηκαν είναι οι εξής:

- Χρόνος : 4 λεπτά
- Τάση: 80mA
- 1 κύκλος
- Πίεση: 10^{-2} mbar



Εικόνα 3.7: Εναπόθεση Cu_3N με reactive sputtering

3.5.2 Θερμική ανόπτηση του Cu_3N υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το φιλμ που παράγεται μέχρι τώρα είναι άμορφο και έχει μεγάλη αντίσταση. Για να μειώσουμε την αντίσταση του φιλμ και να καταστεί κρυσταλλικό όσο αφορά τη δομή του χρειάζεται να υποστεί θερμική ανόπτηση. Αυτό επιτυγχάνεται με τη θέρμανση των δειγμάτων στο μηχάνημα CVD. Η μέθοδος που ακολουθείτε είναι ίδια με αυτή του μέρους 3.4. Με τη τοποθέτηση των δειγμάτων στο μηχάνημα ο θάλαμος του γεμίζει με αέριο αργό για δέκα λεπτά με ροή 1000sccm. Έπειτα η θερμοκρασία ανεβαίνει κατά 30 βαθμούς Κελσίου το λεπτό μέχρι να φτάσει τους 300 βαθμούς Κελσίου. Κατά το στάδιο αυτό σταματά η ροή του αργού και διοχετεύεται 300sccm αμμωνία και 15 sccm υδρογόνο. Με το που η θερμοκρασία φτάσει την θερμοκρασία ανόπτησης διατηρείται σταθερή για 60 λεπτά με την συνεχή

παροχή των αερίων αυτών. Με το τέλος του χρονικού διαστήματος σταματά η παροχή των αερίων και ξανά διοχετεύετε αργό με ροή 1000 sccm για 10 λεπτά. Τέλος το σύστημα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και γίνεται αφαίρεση των δειγμάτων από το σύστημα. Οι παραπάνω πληροφορίες συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1.

Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH ₃ (sccm)	H ₂ (sccm)
10	-	1000	-	-
10	300	-	300	15
60	300	-	300	15
10	-	1000	-	-

Πίνακας 3.1: Θερμική ανόπτηση του Cu₃N υπό NH₃:H₂.

3.6 Εναπόθεση CuInN με reactive sputtering στόχου Cu:In υπό N₂ και θερμική ανόπτηση υπό NH₃:H₂

3.6.1 Προετοιμασία στόχου Cu:In

Στο σημείο αυτό έγινε δημιουργία στόχου χαλκού-ινδίου στο εργαστήριο, για το λόγο ότι δεν υπάρχει εμπορικά διαθέσιμος ο συνδυασμός αυτός. Πρώτα γίνεται κοπή στόχου από χαλκό και σχολαστικός καθαρισμός του με οργανικούς διαλύτες. Έπειτα καθαρίζεται και ο στόχος του In και το υπόλοιπο πείραμα διεξάγεται μέσα στο μηχάνημα sputtering.

Ο σκοπός εδώ είναι η κατασκευή ενός στόχου ο οποίος θα αποτελείται από χαλκό και ίνδιο. Κατά το πρώτο στάδιο ο στόχος από In θα χρησιμοποιηθεί ως ο στόχος του μηχανήματος sputtering και ο χάλκινος στόχος ως το υπόστρωμα. Επειδή δεν θέλουμε ο στόχος του χαλκού να καλυφθεί όλος με φιλμ ινδίου πρέπει να γίνει μερική κάλυψη του και το υπόλοιπο να είναι εκτεθειμένο έτσι ώστε να επικαλυφθεί με ίνδιο. Αυτό έγινε εφικτό με τη χρήση γυαλιού SLG το οποίο λειτουργούσε σαν μάσκα. Έγιναν τρεις στόχοι Cu:In οι οποίοι διέφεραν στην ποσόστωση χαλκού-ινδίου. Ο πρώτος στόχος χαλκού καλύφθηκε με ίνδιο στο μισό όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8. Ο δεύτερος στόχος είναι Cu(3/4):In(1/4) και ο τρίτος στόχος Cu(1/4):In(3/4) οι οποίοι παρουσιάζονται στις Εικόνα 3.9 και Εικόνα 3.10 αντίστοιχα. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για την επικάλυψη των στόχων είναι οι εξής:

- Τάση: 120Ma

- Αέριο αργό 100%
- Κύκλοι :1
- Χρόνος: 1 λεπτό



Εικόνα 3.8: Στόχος $\text{Cu}(1/2):\text{In}(1/2)$



Εικόνα 3.9: Στόχος $\text{Cu}(3/4):\text{In}(1/4)$



Εικόνα 3.10: Στόχος Cu(1/4):In(3/4)

Αφού οι στόχοι Cu:In ετοιμάστηκαν, σειρά έχει η προετοιμασία των υποστρωμάτων, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο μέρος 3.2, από SLG και f-SiO₂. Τα δείγματα από f-SiO₂ θα τύχουν επακόλουθα οπτικών μετρήσεων.

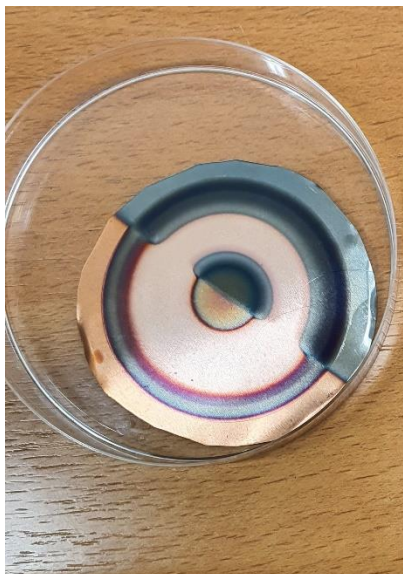
3.6.2 Εναπόθεση CuInN υπό N₂

Με τους στόχους Cu:In να είναι έτοιμοι για χρήση το επόμενο βήμα είναι η εναπόθεση λεπτού φιλμ χαλκού-ινδίου στο υπόστρωμα, για να μελετηθεί το κατά πόσο μπορεί να βρει τελική χρήση σε ηλιακό κύτταρο. Τα πειράματα που έγιναν έλαβαν χώρα στο μηχάνημα sputtering. Αρχικά τοποθετήθηκε ο στόχος Cu(1/2):In(1/2) και το υπόστρωμα από SLG και συντηγμένο πυρίτιο. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων αυτών είναι άζωτο 100% και 100%Ar. Στις περιπτώσεις που έγινε χρήση αερίου αργού για το λόγο πως τα δείγματα αυτά θα ήταν αναφορικά και δεν χρειαζόταν να γίνει νιτρίδωση του φιλμ. Ακολούθως επιλέγονται οι απαιτούμενες συνθήκες στο μηχάνημα. Στο Πίνακα 3.2 που ακολουθεί αναγράφονται στη πρώτη στήλη το κωδικοποιημένο όνομα του δοκιμίου. Ακολουθεί η στήλη με τα υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα. Η τρίτη στήλη αναγράφεται ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε. Η κατάσταση που ορίσαμε στο μηχάνημα ήταν σε όλα τα πειράματα αδρανής. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε ένα πείραμα δίνεται από την τέταρτη στήλη του πίνακα. Μετά αναγράφεται η ένταση του ρεύματος. Ο χρόνος που διήρκησε σε όλα τα πειράματα είναι τέσσερα λεπτά με ένα επαναληπτικό κύκλο.

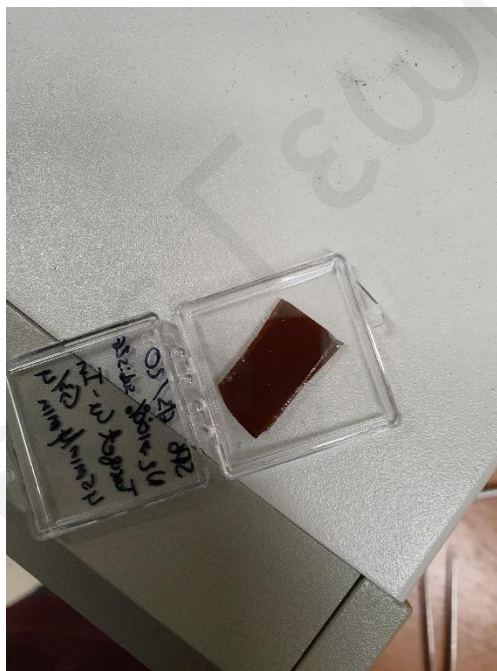
CODE NAME	Substrate	Target	Gas	Sputtering Current
SP4	SLG	Cu(3/4):In(1/4)	N ₂ 100%	45
SP5	SLG	Cu(1/2):In(1/2)	N ₂ 100%	45
SP6	SLG	Cu(1/4):In(3/4)	N ₂ 100%	45
SP10	SLG	Cu(3/4):In (1/4)	N ₂ 100%	80
SP11	SLG	Cu(1/2):In (1/2)	N ₂ 100%	80
SP15	SLG	Cu(3/4):In(1/4)	N ₂ 100%	120
SP16	SLG	Cu(1/2):In(1/2)	N ₂ 100%	120
SP17	SLG	Cu(1/4):In(3/4)	N ₂ 100%	120
SP23	2 SLG / 2 f:SiO ₂ / 2 Si(001)	Cu(1/4):In (3/4)	Ar100%	120
SP24	2 SLG / 2 f:SiO ₂ / 2 Si(001)	Cu(3/4):In (1/4)	Ar100%	120
SP25	2 SLG / 2 f:SiO ₂ / 2 Si(001)	Cu(1/2):In (1/2)	Ar100%	120
SP26	2 SLG	Cu(3/4):In(1/4)	Ar100%	120
SP27	2 SLG 1 f:SiO ₂	Cu(1/2):In(1/2)	Ar100%	120
SP28	2 SLG 1 f:SiO ₂	Cu(1/4):In(3/4)	Ar100%	120

Πίνακας 3.2: Στοιχεία εναπόθεσης φιλμ CuInN

Με το τέλος του κάθε πειράματος παρατηρήθηκε πως ο στόχος Cu:In δεν μπορούσε να ξαναχρησιμοποιηθεί για το λόγο πως το ίνδιο δεν παρέμενε στο στόχο. Στην Εικόνα 3.11 παρουσιάζεται ένας στόχος Cu(1/2):In(1/2) μετά το τέλος ενός πειράματος. Για το λόγο αυτό κάθε φορά για να γίνει επανάληψη του πειράματος ετοιμαζόταν καινούργιος στόχος Cu:In με την απαιτούμενη αναλογία. Στην Εικόνα 3.12 παρουσιάζεται ένα υπόστρωμα SLG στο οποίο εναποτέθηκε λεπτό φιλμ χαλκού ινδίου από στόχο Cu(1/4):In(3/4). Από το Πίνακα 3.2 μπορούμε να βρούμε όλα τα στοιχεία της εναπόθεσης. Το κωδικοποιημένο όνομα του δοκιμίου είναι SP6



Εικόνα 3.11: Κατάσταση στόχου $\text{Cu}(1/2):\text{In}(1/2)$ με το πέρας ενός πειράματος.



Εικόνα 3.12: Δοκίμιο $\text{Cu}(1/4):\text{In}(3/4)$

3.6.3 Θερμική ανόπτηση CuInN υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$

Για να αποκτήσουν τα δείγματα κρυσταλλική δομή και μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης, έτυχαν και αυτά θερμική επεξεργασία στο μηχάνημα CVD. Η διαδικασία θερμικής ανόπτησης τους είναι παρόμοια με αυτή που έγινε στο νιτρίδιο χαλκού και περιγράφεται αναλυτικά στο μέρος 3.5.2. Στο Πίνακα 3.3 που ακολουθεί αναγράφονται το κωδικό όνομα του δοκιμίου στη δεύτερη στήλη το υπόστρωμα του

δοκιμίου και η τρίτη στήλη δίνει τον αριθμό CVD με τον οποίο μπορούμε να βρούμε τις συνθήκες που ορίστηκαν στο κάθε ένα πείραμα.

CODE NAME	SUBSTRATE	CVD
SP4	SLG	CVD3173
SP5	SLG	CVD3173
SP6	SLG	CVD3173
SP7	SLG	CVD 3174
SP10	SLG	CVD 3174
SP11	SLG	CVD 3174

Πίνακας 3.3: Διαδικασία θερμικής ανόπτησης CuInN

Ο παρακάτω Πίνακας 3.4 παρουσιάζει τις συνθήκες που ορίστηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος στο μηχάνημα CVD, με κωδικό όνομα CVD3173 και CVD3174.

Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH ₃ (sccm)
10	-	1000	300
13	400	-	300
30	400	-	300
10	-	-	300

Πίνακας 3.4: Συνθήκες CVD3173 και CVD3174.

3.7 Εναπόθεση CuGaN

3.7.1 Προετοιμασία στόχου Cu:Ga

Ένα άλλο υλικό το οποίο είναι ενδιαφέρον για μελέτη είναι το γάλλιο. Στο μέρος αυτό θα ασχοληθούμε με την εναπόθεση λεπτού φιλμ χαλκού και γαλλίου επάνω στα υποστρώματα. Για το λόγο ότι δεν υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμοι στόχοι χαλκού-γαλλίου, οι στόχοι που χρησιμοποιήθηκαν κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

Για την κατασκευή των στόχων Cu:Ga, το πρώτο βήμα είναι η κοπή, στο κατάλληλο μέγεθος του χάλκινου στόχου, από το έλασμα. Ακολουθεί ο σχολαστικός καθαρισμός του με τους οργανικούς διαλύτες. Αφού τελειώσει ο καθαρισμός του, ο στόχος χωρίζεται σε τεταρτημόρια, τα οποία θα καλυφθούν με Ga. Σκοπός είναι η

δημιουργία στόχων με αναλογία $\text{Cu}(1/2):\text{Ga}(1/2)$, $\text{Cu}(1/4):\text{Ga}(3/4)$ και $\text{Cu}(3/4):\text{Ga}(1/4)$. Για να καλύψουμε το επιθυμητό κομμάτι του χάλκινου στόχου με γάλλιο, χρησιμοποιήθηκε στερεό γάλλιο. Με τριβή του στερεού γαλλίου πάνω στο στόχο δημιουργήθηκε ένα στρώμα γαλλίου στο επιθυμητό τεταρτημόριο. Στην Εικόνα 3.13 παρουσιάζεται στόχος $\text{Cu}(3/4):\text{Ga}(1/4)$.



Εικόνα 3.13: Στόχος $\text{Cu}(3/4):\text{Ga}(1/4)$.

3.7.2 Εναπόθεση CuGaN υπό N_2

Με την ετοιμασία των στόχων από $\text{Cu}:\text{Ga}$ ακολουθεί η εναπόθεση του λεπτού φιλμ από χαλκό και γάλλιο στα υποστρώματα. Η διαδικασία εναπόθεσης λαμβάνει χώρα και πάλι στο μηχάνημα sputtering. Σε όλα τα πειράματα που έγιναν το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι SLG. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα είναι αέριο άζωτο 100%. Στο Πίνακα 3.5 που ακολουθεί αναγράφονται στη πρώτη στήλη το κωδικοποιημένο όνομα του δοκιμίου. Ακολούθως ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, ο χρόνος σε λεπτά που διήρκεσε το κάθε πείραμα και στη τελευταία στήλη οι επαναληπτικοί κύκλοι που έγιναν για την ολοκλήρωση της εναπόθεσης του φιλμ.

Το πρόβλημα που αντιμετωπίσαμε με την αποικοδόμηση του στόχου $\text{Cu}:\text{In}$, υπήρχε και στο μέρος αυτό. Μετά από κάθε ένα πείραμα στο μηχάνημα sputtering ο στόχος $\text{Cu}:\text{In}$ χρειαζόταν να ξανά κατασκευαστεί για το λόγο πως το στρώμα από γάλλιο δεν παρέμενε προσκολλημένο πάνω στο χάλκινο στόχο.

CODE NAME	Target	Sputtering Current	Time(min)	Cycle(s)
SP1	Cu(3/4):Ga(1/4)	65	1	1
SP2	Cu(3/4):Ga(1/4)	75	2	1
SP3	Cu(3/4):Ga(1/4)	85	4	1
SP4	Cu(1/2):Ga(1/2)	75	2	1
SP5	Cu(1/2):Ga(1/2)	75	2	2
SP6	Cu(1/2):Ga(1/2)	75	2	3
SP7	Cu(1/4):Ga(3/4)	75	2	1
SP8	Cu(1/4):Ga(3/4)	75	2	2
SP9	Cu(1/4):Ga(3/4)	75	2	3

Πίνακας 3.5: Συνθήκες εναπόθεσης φιλμ Cu:Ga

3.7.3 Θερμική ανόπτηση $CuGaN$ υπό $NH_3:H_2$

Με το τέλος των εναποθέσεων λεπτού φιλμ Cu:Ga στα υποστρώματα ακολούθησε όπως και τις προηγούμενες φορές θερμική ανόπτηση τους στο μηχάνημα CVD. Ο Πίνακας 3.6 που ακολουθεί δίνει το δοκίμιο στο οποίο έγινε η θερμική ανόπτηση, το υλικό και την ποσότητα των υποστρωμάτων και τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν.

CODE NAME	SUBSTRATE	Συνθήκες CVD																													
SP1	2 SLG	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Duration(min)</th> <th>Heat(C)</th> <th>Ar(sccm)</th> <th>NH_3(sccm)</th> <th>H_2(sccm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10</td> <td>-</td> <td>1000</td> <td>300</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>13</td> <td>400</td> <td>-</td> <td>300</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>400</td> <td>-</td> <td>300</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>300</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	Duration(min)	Heat(C)	Ar(sccm)	NH_3 (sccm)	H_2 (sccm)	10	-	1000	300	-	13	400	-	300	15	30	400	-	300	15	10	-	-	300	-				
Duration(min)			Heat(C)	Ar(sccm)	NH_3 (sccm)	H_2 (sccm)																									
10			-	1000	300	-																									
13			400	-	300	15																									
30			400	-	300	15																									
10		-	-	300	-																										
SP2																															
SP3																															
SP4																															
SP5																															
SP6																															
SP7																															
SP8																															
SP9																															

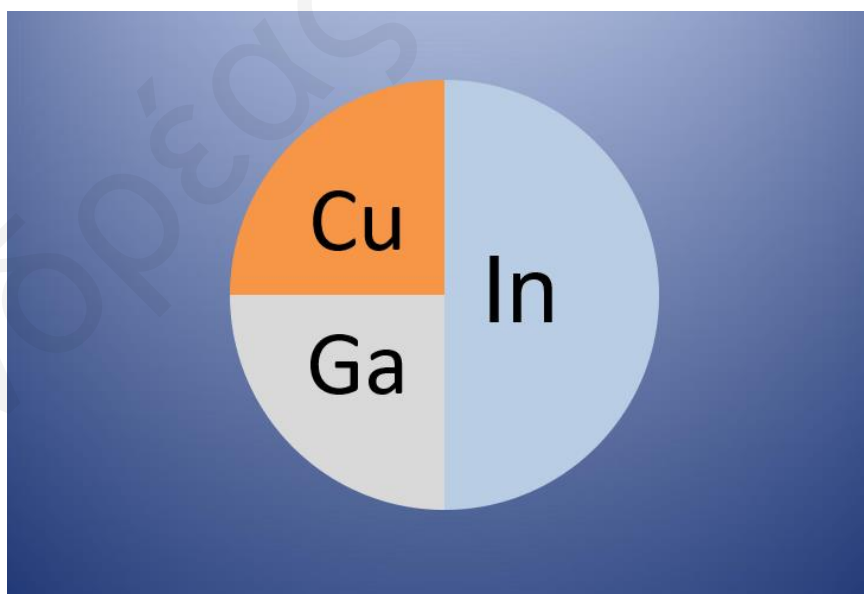
Πίνακας 3.6: Συνθήκες θερμικής ανόπτησης φιλμ Cu:Ga

3.8 Εναπόθεση CuInGaN

Το επόμενο στάδιο στη σειρά των πειραμάτων είναι να γίνει συνδυασμός των τριών υλικών: χαλκού, ινδίου και γαλλίου, ώστε να παραχθεί ένα λεπτό φιλμ από αυτά και να μελετηθούν οι ιδιότητες του για χρήση σε ηλιακό κύτταρο.

3.8.1 Προετοιμασία στόχου Cu:In:Ga

Τα βήματα για την ετοιμασία του στόχου Cu:In:Ga είναι ο συνδυασμός όσον έγιναν στο μέρος 3.6.1 και 3.7.1. Αναλυτικά κόβεται ο χάλκινος στόχος χαλκού στο απαιτούμενο μέγεθος και καθαρίζεται με τους οργανικούς διαλύτες. Ο ανάλογος καθαρισμός γίνεται και στον στόχο από ίνδιο. Έπειτα ο στόχος από χαλκό χωρίζεται σε τεταρτημόρια τα οποία καλύπτονται με γυαλί, το οποίο λειτουργεί σαν μάσκα. Το τεταρτημόριο που αφήνεται ακάλυπτο θα επικαλυφθεί με ίνδιο στο μηχάνημα sputtering, έτσι ώστε να έχουμε ως αποτέλεσμα μέχρι εδώ, ένα στόχο Cu:In. Μετέπειτα αφαιρείται η μάσκα και με τριβή του στερεού Ga, πάνω στον στόχο Cu:In, καλύπτεται το επιθυμητό τεταρτημόριο με γάλλιο. Στην Εικόνα 3.14 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα στόχου Cu(1/4):In(1/2):Ga(1/4).



Εικόνα 3.14: Στόχος Cu(1/4):In(1/2):Ga(1/4).

Συνολικά έγιναν οι παρακάτω στόχοι: Cu(1/4):In(1/2):Ga(1/4), Cu(1/2):In(1/4):Ga(1/4), Cu(1/4):In(1/4):Ga(1/2).

3.8.2 Εναπόθεση $CuInGaN$ υπό N_2

Με την ετοιμασία των παραπάνω στόχων ακολουθεί η εναπόθεση του λεπτού φίλμ πάνω στα υποστρώματα με τη μέθοδο sputtering. Στο Πίνακα 3.7 αναγράφονται στη πρώτη στήλη το κωδικό όνομα του δείγματος. Στη δεύτερη στήλη δίνεται η ποσότητα και το είδος του υποστρώματος. Στη συνέχεια η τρίτη στήλη δίνει το στόχο που χρησιμοποιήθηκε. Σε όλες τις περιπτώσεις το αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι αέριο άζωτο 100%, η ένταση του ρεύματος ορίστηκε στα 75mA. Επίσης σε όλα τα πειράματα διάρκεσαν 2 λεπτά με ένα επαναληπτικό κύκλο.

CODE NAME	SUBSTRATE	Target
SP1	2 SLG	Cu(1/4):In(1/2):Ga(1/4)
SP2	2 SLG	Cu(1/2):In(1/4):Ga(1/4)
SP3	4 SLG	Cu(1/4):In(1/4):Ga(1/2)
SP4	2 f:SiO ₂	Cu(1/4):In(1/2):Ga(1/4)
SP5	2 f:SiO ₂	Cu(1/2):In(1/4):Ga(1/4)
SP6	2 f:SiO ₂	Cu(1/4):In(1/4):Ga(1/2)

Πίνακας 3.7: Στοιχεία εναπόθεσης $CuInGaN$ λεπτού φίλμ.

Μετά από κάθε εναπόθεση, ο στόχος Cu:In:Ga χρειαζόταν να ξανά ετοιμαστεί από το στάδιο του καθαρισμού για να μπορεί να ξανά χρησιμοποιηθεί σε άλλο πείραμα. Ο λόγος είναι πως οι στρώσεις απο γάλλιο και ίνδιο αναδομούνταν.

3.8.3 Θερμική ανόπτηση $CuInGaN$ υπό $NH_3:H_2$

Τέλος τα δοκίμια που παράχθηκαν στο μέρος 3.8.2 έτυχαν θερμικής ανόπτησης υπο $NH_3:H_2$, στο σύστημα CVD. Στο Πίνακα 3.8 αναγράφονται τα δοκίμια που έτυχαν θερμικής επεξεργασίας και στη δεύτερη στήλη ο αριθμός CVD.

CODE NAME	Συνθήκες CVD				
SP1					
	Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH ₃ (sccm)	H ₂ (sccm)
SP2	10	-	1000	300	-
	13	400	-	300	15
SP3	30	400	-	300	15
	10	-	-	300	-

Πίνακας 3.8: Θερμική ανόπτηση CuInGaN υπό NH₃:H₂

3.9 Εναπόθεση Mn:Cu₃N

Στο μέρος αυτό δοκιμάστηκε να εισχωρήσουμε μαγγάνιο μέσα στο φιλμ από νιτρίδιο χαλκού. Μέσα τη από βιβλιογραφία δείχθηκε ότι με την εισαγωγή μαγγανίου στο νιτρίδιο του χαλκού, βελτιώνετε η νιτρίδωση του λόγο του ότι αντιδρά καλύτερα με το άζωτο με αποτέλεσμα να βελτιώνεται και η φωτοαγωγιμότητα του. Επίσης βελτιώνεται η δομή του και γίνεται πιο σταθερό μηχανικά το φιλμ [37].

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αυτά είναι τα εξής: στόχοι χαλκού, σκόνη MnAc, SLG το οποίο θα χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα, methanol, σκόνη Mn, ethanol, ethyl cellulose.

Αρχικά ετοιμάστηκε ένα κορεσμένο διάλυμα το οποίο αποτελείτο από 40ml methanol και 1,1g σκόνη MnAc. Το διάλυμα αυτό αφέθηκε στο μηχάνημα ανάδευσης για 15 λεπτά έτσι ώστε να γίνει ανάδευση του. Έπειτα ο στόχος του χαλκού τοποθετήθηκε στο hot plate στους 50 βαθμούς Κελσίου(για να μην γίνει οξείδωση του) και με σύριγγα γινόταν σταδιακά εναπόθεση του διαλύματος πάνω στο στόχο. Η χρήση του hot plate έγινε για να εξατμιστεί ο διαλύτης και να γίνει προσκόλληση του MnAc πάνω στο στόχο του χαλκού. Ο στόχος ήταν χωρισμένος σε τέταρτα και κάθε φορά το διάλυμα κάλυπτε το επιθυμητό τεταρτημόριο του στόχου. Αφού γινόταν η επικάλυψη και ο διαλύτης εξατμιζόταν παρατηρήθηκε πως ένα λεπτό στρώμα MnAc δημιουργούταν ήταν στην συγκεκριμένη περιοχή του στόχου. Ακολούθως γινόταν sputtering με τον στόχο Cu:MnAc πάνω σε SLG και έπειτα δείγματα τύγχαναν θερμικής επεξεργασίας στο CVD. Με τη μέθοδο αυτή παράχθηκαν τα δοκίμια SP1 και

SP2. Σε αυτές τις δύο περιπτώσεις ο στόχος χαλκού καλύφθηκε στο ένα τεταρτημόριο του με το διάλυμα. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για να γίνει sputtering ήταν άζωτο 100% για το δοκίμιο SP1 και 100% αργό για το SP2. Η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος ορίστηκε στα 80mA και το πείραμα είχε χρονική διάρκεια 4 λεπτά και στις 2 περιπτώσεις. Τέλος τα δείγματα αυτά έτυχαν θερμικής επεξεργασίας. Τις συνθήκες αυτές κωδικοποιούνται με το CVD3350.

Άλλη διαδικασία που δοκιμάστηκε, έτσι ώστε να πετύχουμε τη προσκόλληση της σκόνης MnAc στα υποστρώματα ήταν η παρακάτω. Αρχικά δημιουργήθηκε στόχος Cu_3N στο μηχάνημα διασποράς νανοσωματιδίων. Έπειτα έγινε εναπόθεση λεπτού φιλμ Cu_3N στο υπόστρωμα SLG. Στη συνέχεια το δοκίμιο SLG με το λεπτό φιλμ τοποθετήθηκε πάνω στο hot plate στους 50 βαθμούς Κελσίου για να υποστεί θερμική ανόπτηση. Τέλος έγινε έγχυση του διαλύματος (40ml methanol και 1,1g σκόνη MnAc) με σύριγγα πάνω στο δοκίμιο. Παρατηρήθηκε και πάλι πως δημιουργήθηκε μια λεπτή στρώση MnAc πάνω στο φιλμ Cu_3N . Το κωδικό όνομα του δείγματος είναι SP3. Σημειώνεται ότι για την δημιουργία του λεπτού φιλμ Cu_3N στο sputtering έγινε χρήση 100% αέριου αζώτου με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος να ορίστηκε στα 80mA και η διαδικασία είχε χρονική διάρκεια 4 λεπτά.

Μια τρίτη πειραματική διαδικασία ήταν να γίνει χρήση του μηχανήματος spin coating. Τα βήματα είναι ετοιμασία του στόχου Cu_3N και επακόλουθα των υποστρωμάτων SLG καλυμμένα με φιλμ Cu_3N . Η έγχυση του διαλύματος έγινε μέσα στο μηχάνημα spin coating. Επεξηγηματικά αφού ετοιμάστηκε το δείγμα Cu_3N πάνω στο SLG, τοποθετήθηκε μέσα στο μηχάνημα και αφού ορίστηκαν οι συνθήκες λειτουργίας έγινε η επικάλυψη του με το διάλυμα (40ml methanol και 1,1g σκόνη MnAc). Το αποτέλεσμα που λήφθηκε δεν ήταν ενθαρρυντικό για το κατά πόσον έγινε η προσκόλληση της σκόνης MnAc πάνω στο δείγμα. Έπειτα έγιναν αλλαγές στην ταχύτητα περιστροφής του μηχανήματος έτσι ώστε να επιτύχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα, όμως δεν κατέστη εφικτό με την μέθοδο αυτή. Η προετοιμασία του λεπτού φιλμ Cu_3N έγινε με τον ίδιο τρόπο με το προηγούμενο δείγμα. Το κωδικοποιημένο όνομα του δοκιμίου αυτού είναι SP4.

Έγιναν δομικές για προσκόλληση της σκόνης μαγγανίου απευθείας στο στόχο χαλκού υπό πίεση όμως και πάλι το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό.

Έτσι τα πειράματα συνεχίστηκαν με τη πρώτη μέθοδο στην οποία γίνεται επικάλυψη του χάλκινου στόχου με το διάλυμα πάνω στο hot plate. Όπως αναφέρθηκε ο στόχος χωριζόταν σε τεταρτημόρια, έτσι ακολούθησαν πειράματα στα οποία η επικάλυψη με το διάλυμα έγινε στο $\frac{1}{4}$, 0.5, $\frac{3}{4}$ και τέλος καλύφθηκε όλος ο στόχος του χαλκού με το διάλυμα. Ακολούθως έγινε sputtering με τους στόχους αυτούς πάνω σε υπόστρωμα SLG και τέλος ακολούθησε θερμική επεξεργασία στο μηχάνημα CVD. Τα δοκίμια αυτά είναι τα SP5, SP6, SP7 και SP8. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για την διαδικασία ιοντοβολής σε όλες τις περιπτώσεις είναι 100% αργό με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 120mA και η διαδικασία είχε χρονική διάρκεια 4 λεπτά. Στο πείραμα για το δοκίμιο SP5 καλύφθηκε στο $\frac{1}{4}$ του ο χάλκινος στόχος με το διάλυμα, στο SP6 καλύφθηκε στο μισό και στο SP7 στα $\frac{3}{4}$. Στην περίπτωση του δοκιμίου SP8 ο χάλκινος στόχος που χρησιμοποιήθηκε καλύφθηκε όλος με το διάλυμα. Ακολούθως όλα τα δοκίμια έτυχαν ίδιας θερμικής επεξεργασίας. Τις συνθήκες αυτές τις συνοψίζουμε με τον κωδικό CVD3362. Επιπρόσθετα για τα δοκίμια SP6,SP7 και SP8 έγινε θερμική επεξεργασία με διαφορετικές συνθήκες τις οποίες συνοψίζουμε με το όνομα CVD3361_1.

Έπειτα η σύσταση του διαλύματος διαφοροποιήθηκε ως εξής: 0.3110g MnAc, 10ml Methanol, 0.0527gr Mn. Ο λόγος της αλλαγής αυτής ήταν για να εισάγουμε στο διάλυμα καθαρή σκόνη μαγγανίου (ALDRICH 99.9%) για να γίνει προσκόλληση της μετέπειτα στο δοκίμιο(SP9). Με το διάλυμα αυτό θα γίνει επικάλυψη του χάλκινου στόχου στο $\frac{1}{4}$ του. Επακόλουθα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία ιοντοβολής όπως πιο πάνω, για την επίστρωση του υποστρώματος.

Για τα τελευταία δύο πειράματα το διάλυμα αποτελείτο από : 0.2058g ethyl cellulose, 2.1ml ethanol και 0.2150g Mn. Στην περίπτωση του δοκιμίου SP10 ο χάλκινος στόχος καλύφθηκε στο $\frac{1}{4}$ με το διάλυμα ενώ στη περίπτωση του SP11 έγινε επικάλυψη στο μισό του στόχου. Τέλος και τα δύο αυτά δείγματα είχαν τις ίδιες συνθήκες ιοντοβολής (χρήση 100% αερίου αργού, ένταση ρεύματος 120mA και χρονική διάρκεια sputtering 4 λεπτά).

CODE NAME	Target	GAS	Sputtering Current	Time(min)	CVD
SP1	Cu:MnAc(1/4)	100%N2	80	4	CVD3350
SP2	Cu:MnAc(1/4) from solution	100%Ar	80	4	CVD3350
SP3	CuN	100%N2	80	4	-
SP4	CuN	100%N2	80	4	-
SP5	Cu:MnAc(1/4)	100%Ar	120	4	CVD3362
SP6	Cu:MnAc(1/2)	100%Ar	120	4	CVD3361 Cvd3362
SP7	Cu:MnAc(3/4)	100%Ar	120	4	CVD3361 CVD3362
SP8	Cu:MnAc	100%Ar	120	4	CVD3361 CVD3362
SP9	Cu:MnAc(Mn)(1/4)	100%Ar	120	4	-
SP10	Cu:MnAc(Mn)(1/4)	100%Ar	120	4	-
SP11	Cu:MnAc(Mn)(1/2)	100%Ar	120	4	-

Πίνακας 3.9: Στοιχεία εναπόθεσης και θερμικής ανόπτησης φιλμ Cu:MnAc

Ο Πίνακας 3.10 δίνει τις συνθήκες για το πείραμα CVD3350. Αντίστοιχα ο Πίνακας 3.11 για το CVD3361 και ο Πίνακας 3.12 για το CVD3362.

Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH ₃ (sccm)
10	-	500	350
13.20	400	-	350
30	400	-	350
30	-	-	350

Πίνακας 3.10: Συνθήκες CVD3350

Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH ₃ (sccm)	O ₂ (sccm)
10	-	500	376	24
13.20	400	-	376	24
30	400	-	376	24
30	-	-	376	24

Πίνακας 3.11: Συνθήκες CVD3361

Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH ₃ (sccm)	O ₂ (sccm)
10	-	500	300	15
25	500	-	300	15
30	500	-	300	15
30	-	-	300	15

Πίνακας 3.12: Συνθήκες CVD3362

Από τις μετρήσεις I-V που πάρθηκαν κάποια από τα δείγματα έδειξαν γραμμική/Ομική αντίσταση. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ενθαρρυντικά έτσι ώστε να μελετηθούν περαιτέρω.

3.10 SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) αποτελεί μια σύγχρονη και τεχνολογικά ώριμη μέθοδο με την οποία γίνεται ανάλυση και απεικόνιση της μικροδομής, στο σημείο του κόκκου ενός υλικού.

Ιστορικά, το 1935 ο Max Knoll έλαβε φωτογραφία με τη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων (ηλεκτρικό μικροσκόπιο-όπου και ήταν ο εφευρέτης του). Ακολούθησε ο Manfred von Ardenne με μικροσκόπιο σάρωσης το οποίο είχε τη δυνατότητα μεγέθυνσης. Έπειτα το 1948 στο Πανεπιστήμιο του Cambridge με τη συμβολή του McMullan, άρχισαν έρευνα και μελέτη για την κατασκευή του SEM, με αποτέλεσμα το 1965 να γίνει εμπορικά διαθέσιμο [38].

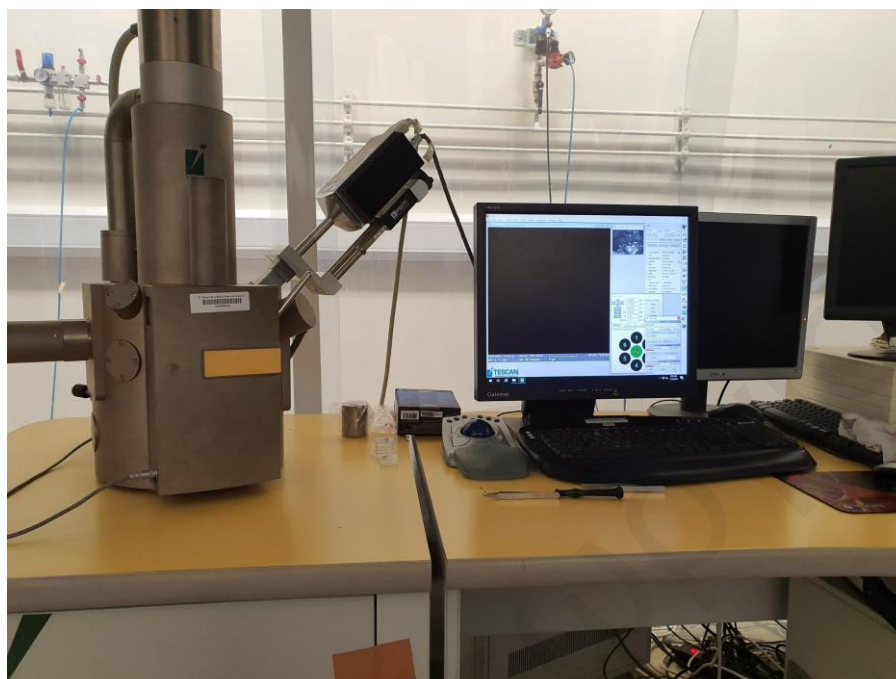
Σε σύγκριση με το οπτικό μικροσκόπιο, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – θα γίνεται αναφορά του ως SEM – χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων αντί για φως. Γίνεται συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στο επιθυμητό σημείο και αρχίζει η σάρωση της επιφάνειας του υλικού. Τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας επηρεάζουν άμεσα τα

ηλεκτρόνια που εκπέμπονται, με αποτέλεσμα να έχουμε πλήρη κατανόηση της μορφολογίας και σύστασης της επιφάνειας. Μπορούμε να πούμε ότι γίνεται χαρτογράφηση της επιφάνειας. Επίσης σημαντικό πλεονέκτημα του οργάνου αυτού είναι ότι δίνει εικόνες μεγάλου βαθμού διείσδυσης μέσα στο υλικό.

Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι ότι η δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας εστιάζεται στο δείγμα. Ως αποτέλεσμα να αλληλοεπιδρούν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με την επιφάνεια του δείγματος και παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, ακτινοβολία και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια. Αυτά συλλέγονται από τους ανιχνευτές του οργάνου και συνθέτουν την εικόνα. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διείσδυση της δέσμης ηλεκτρονίων στο δοκίμιο είναι: η ενέργεια της δέσμης, το είδος του δείγματος, η διάμετρος της δέσμης και ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη δέσμη. Επισημαίνεται ότι το δοκίμιο που θα τύχει μελέτης στο SEM δεν είναι αγωγίμο, πρέπει πρώτα να λάβει επικάλυψη με λεπτό φιλμ αγωγίμου υλικού για να λάβουμε ορθές εικόνες για την επιφάνεια του. [38] [39].

Εργαστηριακά, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιείται είναι το TESCAN SEM, παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.15. Στο σημείο αυτό θα γίνει λεπτομερής αναφορά στη διαδικασία που ακολουθείται για τη χρήση του. Αρχικά γίνεται εισαγωγή αζώτου στις σωληνώσεις του οργάνου, με το άνοιγμα της μπουκάλας αερίου και της ορθής βάνας. Γίνεται έλεγχος από το πιεσόμετρο ότι η πίεση είναι στα επιτρεπτά όρια. Ακόλουθος περιστρέφουμε το διακόπτη του οργάνου στην ένδειξη 'ON' και ενεργοποιούμε τον H/Y. Έπειτα ανοίγουμε το λογισμικό του του SEM και αφού γίνει έλεγχος ορθής λειτουργίας από το λογισμικό, εξάγουμε το αέριο από το θάλαμο που φέρει τον δειγματοφορέα. Ο θάλαμος αυτός βρίσκεται πάντα υπό πίεση. Με την εξαγωγή του αερίου η πίεση γίνεται ίση με την ατμοσφαιρική και στο σημείο αυτό ανοίγει η θύρα του θαλάμου. Γίνεται τοποθέτηση των δοκιμίων βάνω σε ειδικές βάσεις κατασκευασμένες από αλουμίνιο. Οι βάσεις αυτές φέρουν κολλώδεις ταινία από άνθρακα έτσι ώστε να συγκρατούν το δοκίμιο και εφαρμόζουν πάνω στον δειγματοφορέα του οργάνου. Αφού γίνει έλεγχος στους κοχλίες που συγκρατούν τις βάσεις με τον δειγματοφορέα, κλείνει η θύρα του και γίνεται εισαγωγή του αερίου έτσι ώστε να αυξηθεί και πάλι η πίεση μέσα στο θάλαμο. Αφού η πίεση φτάσει στο επιθυμητό επίπεδο γίνεται επιλογή της τάσης (30kV), της μεγέθυνσης και της εστίασης.

Τέλος γίνεται αποθήκευση των εικόνων που λαμβάνουμε για τη μορφολογία της επιφάνειας.



Εικόνα 3.15: TESCAN SEM

3.1.1 XRD

Με ανάλυση κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτίνων X (XRD, X-Ray Diffraction) γίνεται ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του εξεταζόμενου δοκιμίου.

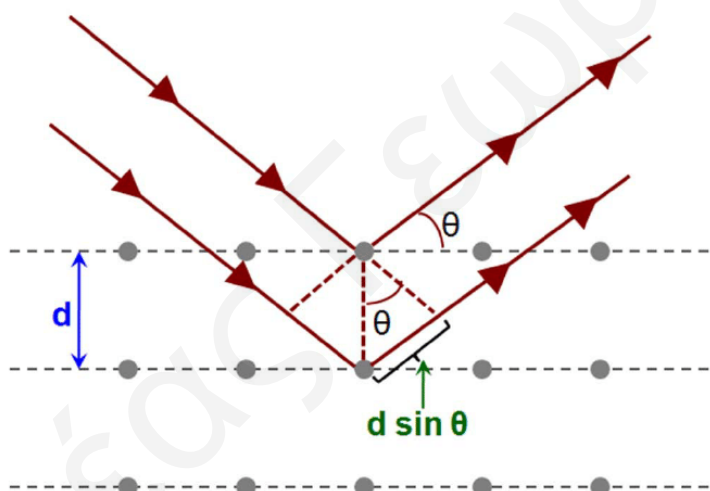
Η μέθοδος αυτή δεν επηρεάζει ούτε καταστρέφει το δείγμα έτσι εδραιώθηκε, για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των πλείστων υλικών. Επιπρόσθετα παρέχει δεδομένα για δομές ενώσεων και αν υπάρχουν προσμίξεις στο εξεταζόμενο υλικό. Επίσης μπορεί να δείξει διαφορετικές φάσεις και μπορεί να γίνει ταυτοποίηση ενός αγνώστου υλικού.

Βασικά στοιχεία που συνθέτουν το όργανο αυτό είναι η πηγή των ακτίνων X, ο δειγματοφορέας, το γωνιόμετρο, οι ανιχνευτές των ακτίνων X και η κεντρική μονάδα επεξεργασίας των δεδομένων.

Ο τρόπος λειτουργίας του XRD στηρίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X πάνω στους κρυστάλλους του υλικού. Η περίθλαση παρουσιάζεται από την

αλληλεπίδραση/πρόπτωση της ακτινοβολίας στα ηλεκτρόνια των κρυστάλλων, έτσι σκεδάζονται οι ακτίνες X και συλλέγονται από τους ανιχνευτές. Η περίθλαση αυτή εκφράζεται μέσω της μαθηματικής εξίσωσης – νόμος του Bragg $\rightarrow 2d\sin(\theta)=n\lambda$. (Εικόνα 3.16)

- n είναι ακέραιος αριθμός που δηλώνει τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία.
- λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.
- d είναι η απόσταση των επιπέδων των κρυστάλλων.
- θ είναι η γωνία πρόσπτωσης.



Εικόνα 3.16: νόμος του Bragg [40]

Η διαδικασία που εκτελείται στο εργαστήριο θα αναφερθεί περιληπτικά πιο κάτω. Αφού ενεργοποιηθεί το σύστημα, Rigaku MiniFlex X-Ray Diffractometer (Εικόνα 3.17) και γίνουν οι απαραίτητοι έλεγχοι ασφαλείας τοποθετείται το δείγμα στο δειγματοφορέα και κλείνει η θύρα του οργάνου. Ενεργοποιούνται οι ακτίνες X και μέσω του λογισμικού Rigaku Miniflex δίνεται η γωνία περιστροφής, 10-80 μοίρες, παίρνονται τα τελικά αποτελέσματα στο τέλος της διαδικασίας. Αφού ξεκινήσει το πείραμα, το δείγμα περιστρέφεται με σταθερό ρυθμό. Με την κίνηση αυτή του δείγματος δημιουργείται καινούργια γωνία πρόσπτωσης και πραγματοποιείται περίθλαση των ακτινών X, οι οποίες συλλέγονται από τους ανιχνευτές. Ακολούθως γίνεται ανάλυση με τον H/Y και δίνεται ως αποτέλεσμα το συνολικό φάσμα έντασης συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης. Με τα δεδομένα αυτά γίνεται σύγκριση αποτελεσμάτων με βάσεις δεδομένων για την ταυτοποίηση του υλικού. Επισημαίνεται ότι όσο πιο οξείες οι

κορυφές που παίρνουμε ως αποτέλεσμα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τόσο πιο μεγάλοι είναι και οι κρύσταλλοι του εξεταζόμενου υλικού. Σημειώνεται ότι τα δεδομένα εξάγονταν και η επεξεργασία τους γινόταν στο λογισμικό Origin.



Εικόνα 3.17: Rigaku MiniFlex X-Ray Diffractometer

3.12 I- V

Για να εξετάσουμε την ηλεκτρική συμπεριφορά των λεπτών φιλμ που κατασκευάστηκαν έγινε χρήση του μηχανήματος Keithley 2635A. Το σύστημα αποτελείται από έναν Η/Υ με το απαραίτητο λογισμικό σύστημα, το μηχάνημα Keithley 2635A, ένα μικροσκόπιο και δύο ηλεκτρόδια. Για να γίνει η μέτρηση I-V, πρέπει να γίνουν πρώτα στο κάθε δοκίμιο μεταλλικές/ωμικές επαφές έτσι ώστε να ενωθούν τα ηλεκτρόδια του μηχανήματος. Οι μεταλλικές επαφές αποτελούνταν από χρυσό, ο οποίος εναποτέθηκε με τη μέθοδο sputtering στα δοκίμια. Οι επαφές δημιουργούνταν στα άκρα του δοκιμίου, έτσι η χρήση μάσκας ήταν απαραίτητη ώστε να μην γίνει επικάλυψη όλου του δοκιμίου με χρυσό. Το δοκίμιο με τις μεταλλικές επαφές χρυσού απεικονίζονται σχηματικά στην Εικόνα 3.18. Έπειτα για να γίνουν οι μετρήσεις τοποθετούσαμε το κάθε δοκίμιο στη βάση του μικροσκοπίου, ενώναμε τα ηλεκτρόδια στις επαφές και μέσω του λογισμικού εφαρμόστηκαν διάφορες τάσεις και άμεσα μετρήθηκε η τάση. Ως αποτέλεσμα πάρθηκε η καμπύλη I-V, από την οποία μπορεί να γίνει εξαγωγή και της αντίστασης του φιλμ που μελετήθηκε.



Εικόνα 3.18: Υπόστρωμα SLG στο οποίο έγινε εναπόθεση λεπτού φιλμ Cu:MnAc με επαφές χρυσού

Ανδρέας Γεωργίου

Κεφάλαιο 4

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει σχολιασμός των αποτελεσμάτων που πάρθηκαν για τα φιλμ Cu_3N , CuInN , CuGaN και CuInGaN . Τα λεπτά φιλμ κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο sputtering και ακολούθως έτυχαν θερμικής ανόπτησης με $\text{NH}_3:\text{H}_2$ σε θερμοκρασίες 300°C και 400°C , με τη μέθοδο CVD. Επίσης θα γίνει ανάλυση των δομικών, ηλεκτρικών και οπτικών τους ιδιοτήτων.

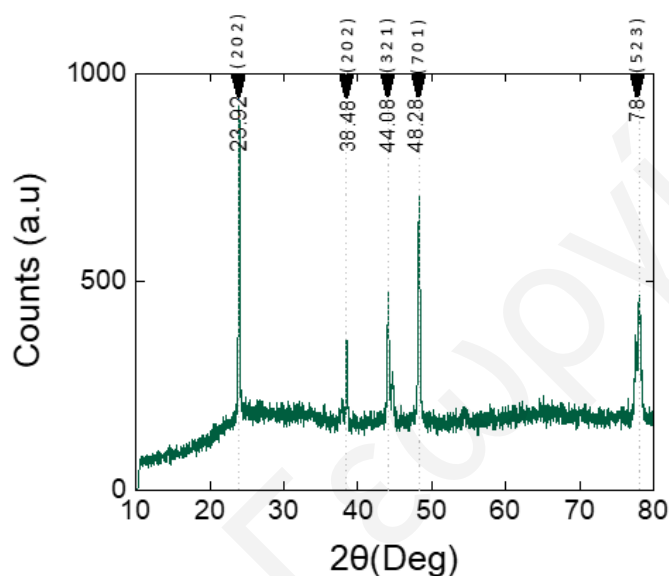
4.2 Αποτελέσματα Cu_3N

Για την ταυτοποίηση των κορυφών που οφείλονται στο φιλμ Cu_3N , έγινε ένα δείγμα το οποίο θα χρησιμοποιείται σαν στοιχείο αναφοράς. Για την υλοποίηση του χρησιμοποιήθηκε για υπόστρωμα soda lime glass (SLG). Έπειτα έλασμα Cu, τοποθετείτε ως στόχος στο μηχάνημα sputtering, έτσι ώστε να γίνει επικάλυψη του υποστρώματος. Το πείραμα αυτό έχει διάρκεια 4 λεπτά με ένα επαναληπτικό κύκλο και έγινε χρήση αερίου N_2 100%. Ως αποτέλεσμα, πήραμε φιλμ Cu_3N με πάχος 120nm. Στη συνέχεια το φιλμ έτυχε θερμικής ανόπτησης υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$ με τη μέθοδο CVD. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

Step	Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH_3 (sccm)	H_2 (sccm)
1)Purge	10	-	1000	-	-
2)Ramp	30	300	-	300	15
3)Hold	60	300	-	300	15
4)Cool Down	10	-	1000	-	-

Πίνακας 4.1: Θερμική ανόπτηση του Cu_3N υπό $\text{NH}_3:\text{H}_2$.

Με το τέλος της θερμικής ανόπτησης το δείγμα εξετάζεται στο εργαστηριακό μηχάνημα XRD, για την εύρεση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων του. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.1. Επίσης δείχνονται και τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα που αντιστοιχούν στις κορυφές του εξεταζόμενου φιλμ. Το Cu_3N έχει κυβικό πλέγμα [7].



Εικόνα 4.1: Αποτελέσματα κορυφών και κρυσταλλογραφικών επιπέδων, Cu_3N που πάρθηκαν με τη μέθοδο XRD.

4.3 Αποτελέσματα $Cu_xIn_{1-x}N$

Το In έχει κυβικό πλέγμα, έτσι μπορεί να αναμειχθεί εύκολα με το νιτρίδιο του χαλκού. Επίσης έχει μεγάλη κινητικότητα ηλεκτρονίων. Για αυτούς τους λόγους έγινε εισαγωγή ινδίου στο Cu_3N .

Στο μέρος αυτό θα συζητηθούν τα εργαστηριακά αποτελέσματα που πάρθηκαν για τα λεπτά φιλμ $Cu_xIn_{1-x}N$. Θα γίνει σύγκριση των κορυφών που δίνουν με την εξέταση τους στο XRD και τέλος θα συζητηθεί η συμπεριφορά τους μετά από I-V μέτρηση

4.3.1 Αποτελέσματα $Cu_xIn_{1-x}N$ με χρήση αερίου Ar 100%

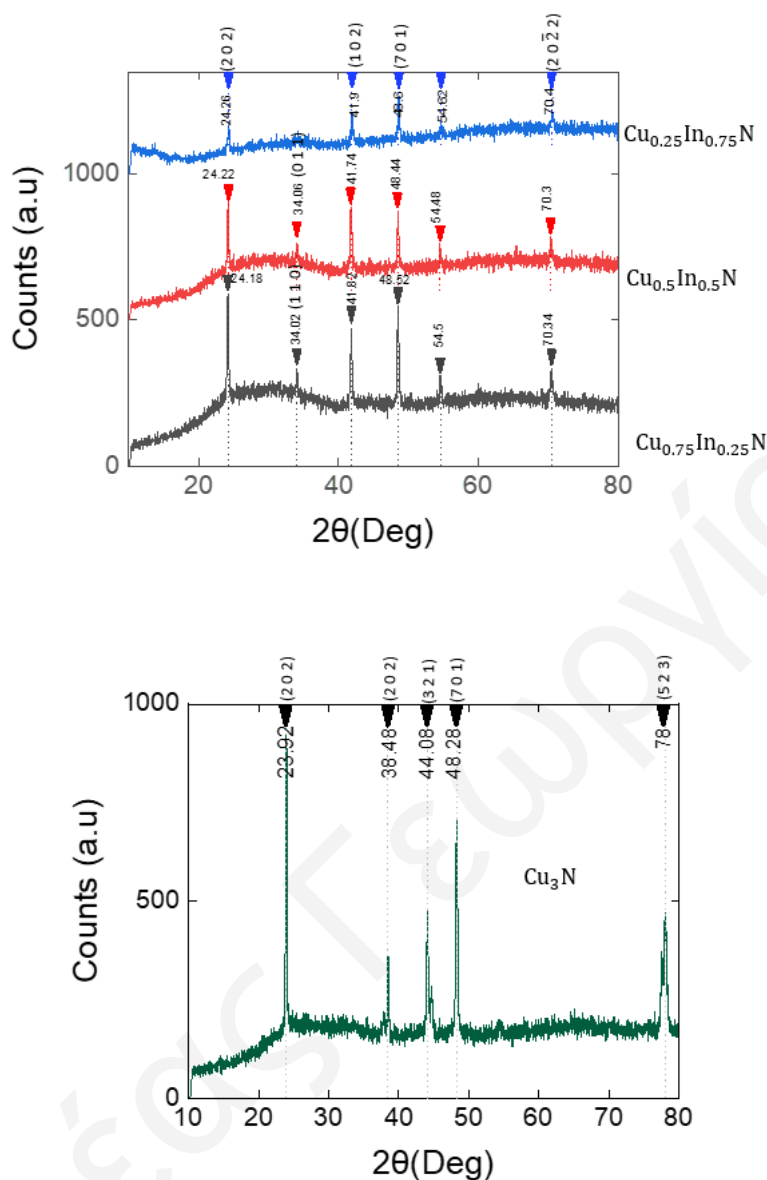
Αρχικά θα δούμε τα φιλμ $Cu_xIn_{1-x}N$, τα οποία κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο sputtering και έγινε χρήση αερίου αργού 100%. Για το πείραμα αυτό, ορίστηκε ένας επαναληπτικός κύκλος επικάλυψης και ο χρόνος που διήρκτησε είναι 4 λεπτά, έτσι ώστε να πετύχουμε επικάλυψη με φιλμ CuIn με πάχος 120nm. Για το πρώτο δοκίμιο, έγινε χρήση στόχου ο οποίος αποτελείται από $\frac{3}{4}$ χαλκό και $\frac{1}{4}$ ίνδιο, και το φιλμ που ετοιμάστηκε είναι $Cu_{0.75}In_{0.25}N$ (SP16). Ακολούθως ο στόχος ήταν μισός από χαλκό και μισός ίνδιο, $Cu_{0.5}In_{0.5}N$ (SP27). Τέλος για την υλοποίηση του τελευταίου δοκιμίου ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε ήταν $\frac{1}{4}$ χαλκός και $\frac{3}{4}$ ίνδιο και το φιλμ στο υπόστρωμα είναι $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ (SP28). Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε και στις τρεις περιπτώσεις είναι SLG. Τα πιο πάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.

$Cu_xIn_{1-x}N$	CODE NAME
$Cu_{0.75}In_{0.25}N$	SP16
$Cu_{0.5}In_{0.5}N$	SP27
$Cu_{0.25}In_{0.75}N$	SP28

Πίνακας 4.2: Σύσταση χαλκού και ινδίου στα εξεταζόμενα δείγματα μαζί με τα κωδικά τους ονόματα.

Ακολούθως για την νιτρίδωση των πιο πάνω φιλμ, γίνεται χρήση της τεχνικής CVD. Η νιτρίδωση έγινε υπό $NH_3:O_2$ στους 400 βαθμούς Κελσίου για τριάντα λεπτά.

Ακολούθησε η εξέταση των τριών δοκιμίων αυτών στο μηχάνημα XRD. Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν παρουσιάζονται στη Εικόνα 4.2. Με μπλε χρώμα είναι το δοκίμιο $Cu_{0.25}In_{0.75}N$. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το $Cu_{0.5}In_{0.5}N$ και με γκρίζο το $Cu_{0.75}In_{0.25}N$.



Εικόνα 4.2 : Αποτελέσματα κορυφών που πάρθηκαν με τη μέθοδο XRD, από φιλμ CuInN που έγιναν με sputtering αργού.

Παρατηρείτε πως με την αύξηση του ινδίου στα $\frac{3}{4}$ του στόχου, οι κορυφές που βρίσκονται στις γωνίες(2θ), 34.02 και 34.06 για τα φιλμ $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}$ και $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ αντίστοιχα δεν εμφανίζονται πλέον. Συγκριτικά με το φιλμ Cu_3N , υπάρχουν δύο κοινές κορυφές στα επίπεδα (2 0 2) και (7 0 1) αντίστοιχα. Η διαφορά στην τιμή της γωνίας(2θ) οφείλεται στην απόκλιση του μηχανήματος που είναι στις ± 0.5 μοίρες. Αυτό θα ισχύει για όλα τα πιο κάτω αποτελέσματα που θα σχολιάζονται.

Στο φιλμ $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}$ η κορυφή που εμφανίζεται στη γωνία(2θ): 34.02 και στο $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ η κορυφή στη γωνία(2θ): 34.06, μπορεί να οφείλεται στο Cu_3N ή στο InN . Επίσης και για τα τρία δείγματα οι κορυφές στο εύρος γωνίας(2θ): 54 , δεν έχουν ταυτοποιηθεί. Τέλος βλέπουμε επίσης πως και στα τρία φιλμ και πάλι η τελευταία τους κορυφή οφείλεται στο InN , έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει διαχωρισμός φάσεων μεταξύ Cu_3N και InN .

Επιπρόσθετα βλέποντας τα αποτελέσματα του XRD, συμπεραίνεται ότι με την αύξηση του ινδίου αυξάνεται η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων.

4.3.2 Αποτελέσματα $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ με πάχος 45nm, τα οποία ετοιμάστηκαν με reactive sputtering και N_2 100%.

Τα επόμενα πειράματα που ακολουθούν γίνεται χρήση reactive sputtering με χρήση αερίου N_2 100%. Αρχικά έγιναν τρία δοκίμια, όπου διαφέρουν στην ποσότητα ινδίου που έχει ο κάθε στόχος. Επεξηγηματικά ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε για το δοκίμιο $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$ (SP4), είναι $\frac{3}{4}$ χαλκός $\frac{1}{4}$ ίνδιο. Για το επόμενο δείγμα $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ (SP5), ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε είναι μισός χαλκός και μισός ίνδιο και τέλος ο τελευταίος στόχος που χρησιμοποιήθηκε αποτελείτο από $\frac{1}{4}$ χαλκός και $\frac{3}{4}$ ίνδιο, με αποτέλεσμα το φιλμ που πήραμε να είναι $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$ (SP6) (Πίνακας 4.3). Στο πείραμα αυτό, το αέριο που χρησιμοποιήθηκε, όπως αναφέρθηκε είναι N_2 100% , ο χρόνος που διήρκησε είναι 4 λεπτά με ένα επαναληπτικό κύκλο και έγινε χρήση SLG για υπόστρωμα. Οι συνθήκες αυτές είναι ίδιες και για τις τρεις περιπτώσεις. Επίσης το πάχος των φιλμ που είχαμε ως αποτέλεσμα είναι 45nm.

$\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$	CODE NAME
$\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$	SP4
$\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$	SP5
$\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$	SP6

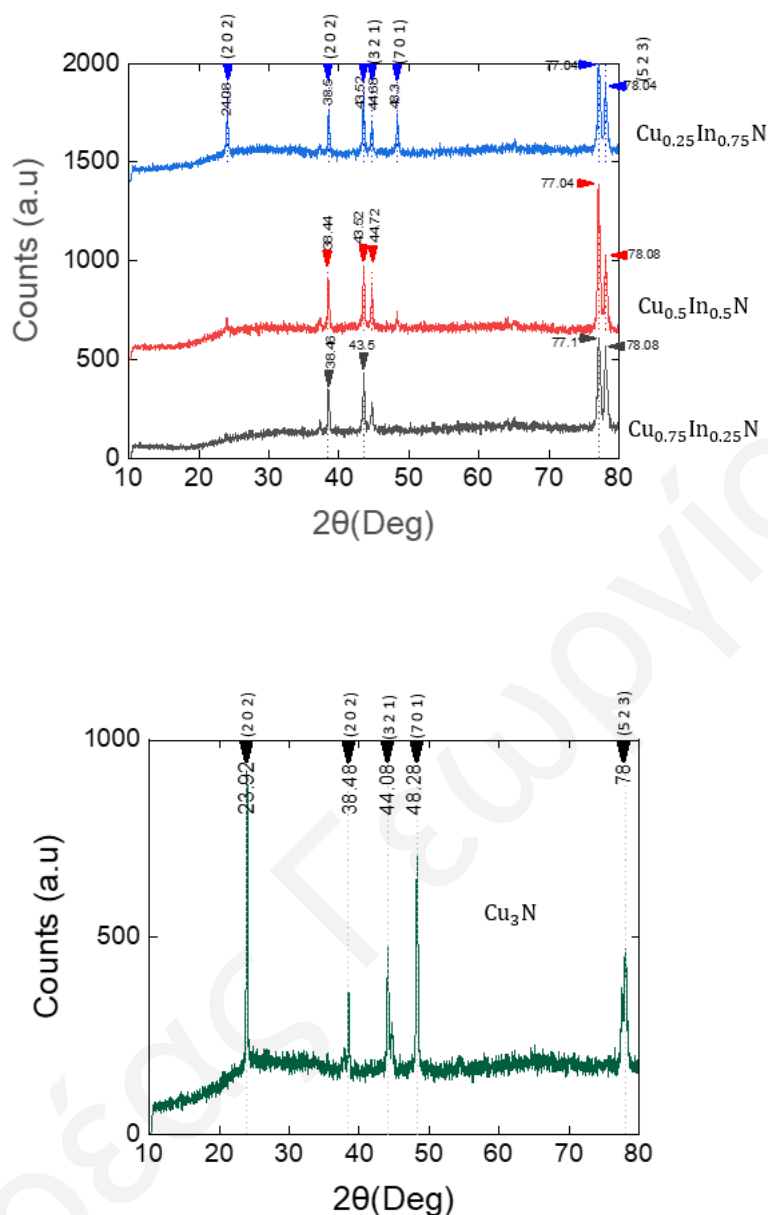
Πίνακας 4.3: Σύσταση χαλκού και ινδίου στα εξεταζόμενα δείγματα μαζί με τα κωδικά τους ονόματα.

Το επόμενο στάδιο είναι να γίνει η θερμική ανόπτηση των δοκιμίων αυτών στο μηχάνημα CVD. Οι συνθήκες για την θερμική τους ανόπτηση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Step	Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH ₃ (sccm)
1)Purge	10	-	1000	300
2)Ramp	14	400	-	300
3)Hold	30	400	-	300
4)Cool Down	10	-	-	300

Πίνακας 4.4 Συνθήκες θερμικής ανόπτησης δοκιμίων $Cu_{0.75}In_{0.25}N$, $Cu_{0.5}In_{0.5}N$, $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ που ετοιμάστηκαν με χρήση reactive sputtering (45nm).

Στην Εικόνα 4.3 δίνονται οι κορυφές που πάρθηκαν για τα δείγματα αυτά με το τέλος της μελέτης τους στο μηχάνημα XRD. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το $Cu_{0.5}In_{0.5}N$, με μπλε χρώμα το $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ και με γκρίζο το $Cu_{0.75}In_{0.25}N$. Φαίνεται πως με την αύξηση του ινδίου αρχίζουν να δημιουργούνται κορυφές στις γωνίες(2θ): 24.08, 48.3. Σε σχέση με το αναφορικό δείγμα Cu_3N , το δοκίμιο $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ παρουσιάζει όλες τις κορυφές του Cu_3N με δύο επιπλέον κορυφές στις γωνίες(2θ): 43.52 και 77.04. Το δεύτερο δείγμα, $Cu_{0.5}In_{0.5}N$, έχει τρεις κοινές κορυφές στις γωνίες(2θ): 38.44, 44.72 και 78.08. Άρα μπορούμε να πούμε πως αυτές οφείλονται στο Cu_3N . Επίσης το τελευταίο δοκίμιο $Cu_{0.75}In_{0.25}N$, έχει δύο κορυφές που οφείλονται στο Cu_3N , στις γωνίες(2θ): 38.46 και 78.08 άρα οι άλλες δύο κορυφές που δίνει οφείλονται στο ίδιο. Σημειώνετε πως και στα τρία δείγματα οι κορυφές που εμφανίζονται στο εύρος γωνίας(2θ): 43.5 και 77 οφείλονται στο κράμα $CuInN$.



Εικόνα 4.3: Αποτελέσματα XRD δοκιμίων $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ και $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$ που ετοιμάστηκαν με χρήση reactive sputtering (45nm).

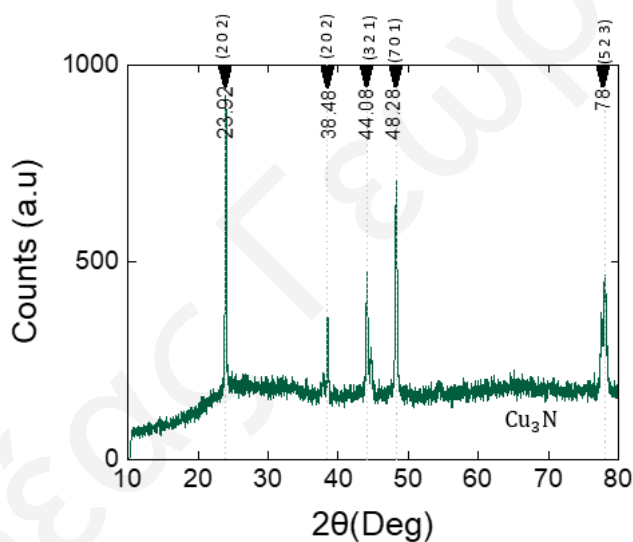
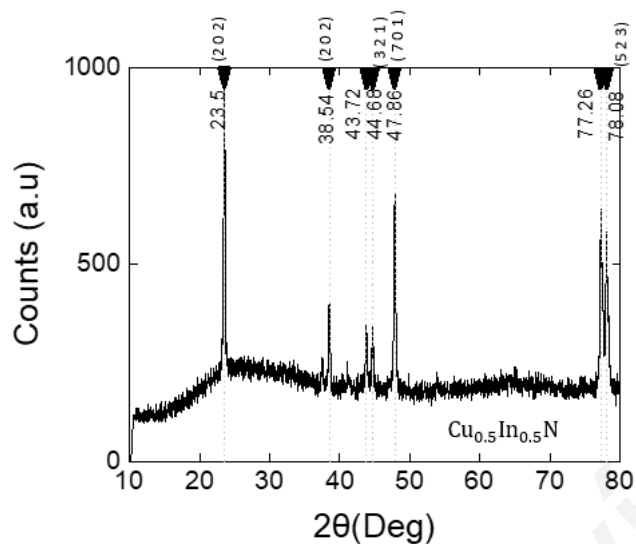
Επιπρόσθετα βλέπουμε και πάλι πως με την αύξηση του ινδίου στα φιλμ βελτιώνεται η κρυσταλλική ποιότητα του Cu_3N . Αυτό επιβεβαιώνεται με την ξεκάθαρη εμφάνιση της κορυφής στη γωνία(2θ): 24.08 στο $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$, ενώ στο φιλμ $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$ δεν εμφανίζεται.

4.3.3 Αποτελέσματα $Cu_xIn_{1-x}N$ φιλμ με πάχος 80nm, τα οποία ετοιμάστηκαν με *reactive sputtering* και N_2 100%.

Το επόμενο βήμα που έγινε για την μελέτη των φιλμ CuInN είναι η αύξηση του ρεύματος στο μηχάνημα sputtering για πετύχουμε περαιτέρω επίστρωση των υποστρωμάτων και συνεπώς πιο χοντρά φιλμ, 80nm.

Στο μέρος αυτό εξετάστηκε μόνο ένα δείγμα. Για την κατασκευή του έγινε χρήση στόχου, ο οποίος είναι μισός χαλκός και μισός επικαλυμμένος με ίνδιο. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε soda lime glass (SLG). Η διάρκεια της επικάλυψης είναι 4 λεπτά με ένα επαναληπτικό κύκλο και όπως αναφέρεται πιο πάνω στη σειρά αυτών των πειραμάτων γίνεται χρήση αερίου N_2 100%. Η θερμική ανόπτηση του δείγματος είναι ίδια με πιο πάνω και παρουσιάζεται στο Πίνακα 4.4. Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από το XRD.

Στην περίπτωση αυτή το φιλμ που παράχθηκε είναι πιο παχύ, 80nm, συγκριτικά με το φιλμ που παράχθηκε στο προηγούμενο πείραμα όπου το ρεύμα στο μηχάνημα sputtering ήταν στα 45mA. Συγκριτικά με το αναφορικό φιλμ από Cu_3N , το φιλμ που εξετάζετε δίνει όλες τις κορυφές του Cu_3N . Μπορούμε μέσω αυτού να ταυτίσουμε τις κορυφές αυτές στα ίδια κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Όσον αφορά τα δείγματα τα οποία έγιναν με χρήση αερίου αργού 100%, γίνεται σύγκριση με το δείγμα $Cu_{0.5}In_{0.5}$ (SP27), για το λόγο ότι οι στόχοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι ίδιοι (1/2 Cu και 1/2 In). Βλέποντας τις κορυφές που δίνουν, δε διακρίνεται καμία κοινή κορυφή. Έπειτα γίνεται σύγκριση με το $Cu_{0.5}In_{0.5}N$ (SP5) που ετοιμάστηκε στο μέρος 4.3.2, λόγο ομοιότητας των στόχων τους και πάλι. Τα δείγματα αυτά έχουν κοινές κορυφές στις γωνίες(2θ): 38.54, 43.72, 44.68, 77.26 και 78.08. Οι κορυφές στις γωνίες(2θ): 43.72 και 77.26 οφείλονται στο κράμα CuInN. Με τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως υπάρχει επαναληψιμότητα στα πειράματα. Δηλαδή η εισαγωγή του ινδίου βελτιώνει την κρυσταλλικότητα και συνυπάρχουν οι φάσεις του CuInN και Cu_3N .



Εικόνα 4.4: Κορυφές δείγματος $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ το οποίο κατασκευάστηκε με reactive sputtering(80mA).

4.3.4 Αποτελέσματα $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ με πάχος 120nm, τα οποία ετοιμάστηκαν με reactive sputtering και N_2 100%.

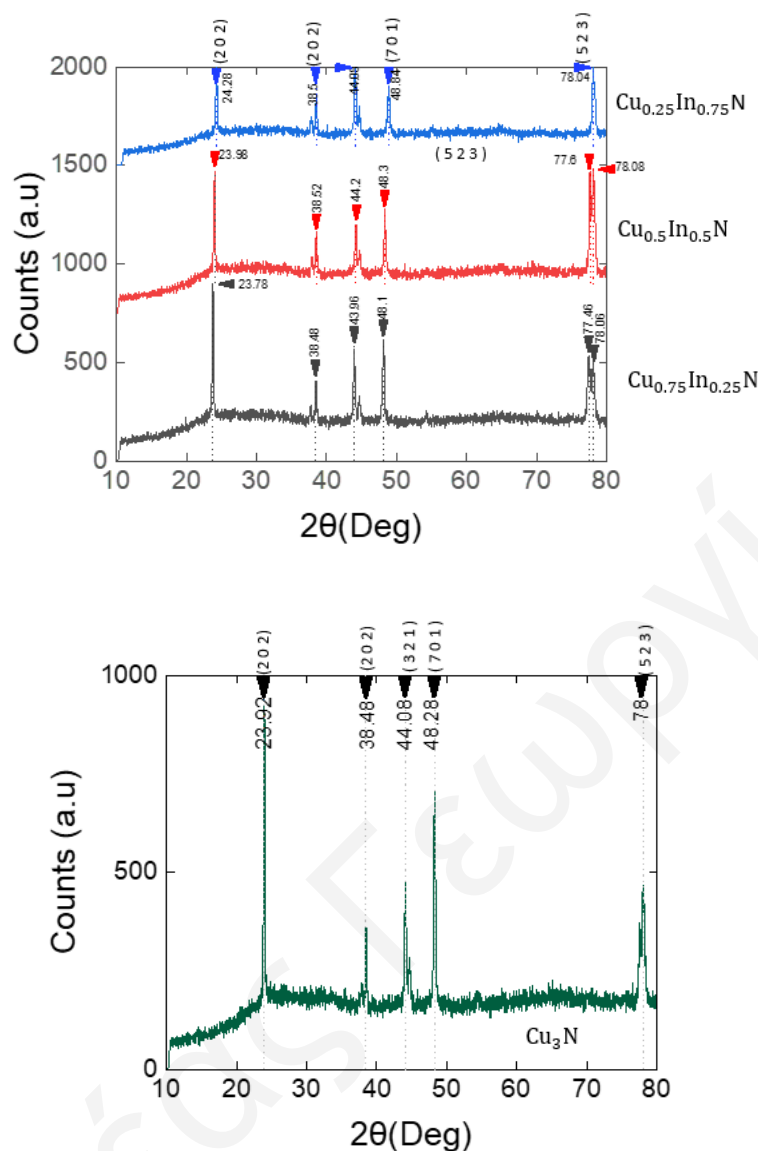
Έπειτα τα πειράματα για μελέτη των φιλμ από CuInN , συνεχίζονται με reactive sputtering με χρήση N_2 100%. Οι συνθήκες sputtering και πάλι είναι ίδιες με πιο πάνω με μόνη διαφορά την αύξηση του ρεύματος για να πετύχουμε φιλμ με πάχος 120nm. Στο μέρος αυτό έγιναν τρία δείγματα. Για το πρώτο φιλμ $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$ (SP15) χρησιμοποιήθηκε στόχος χαλκού όπου ήταν επικαλυμμένος στα 1/4 του με ίνδιο. Στο

δείγμα $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ (SP16) ο στόχος χαλκού έχει επικάλυψη με ίνδιο στο μισό και τέλος για το $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$ (SP17), τα $\frac{3}{4}$ του στόχου είναι επικαλυμμένο με φιλμ ινδίου (Πίνακας 4.5). Και στα τρία δείγματα ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε SLG.

$\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$	CODE NAME
$\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$	SP15
$\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$	SP16
$\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$	SP17

Πίνακας 4.5: Σύσταση χαλκού και ινδίου στα εξεταζόμενα δείγματα μαζί με τα κωδικά τους ονόματα.

Με την δημιουργία των τριών πιο πάνω δειγμάτων, ακολούθησε θερμική ανόπτηση όπου οι συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Με το τέλος της θερμικής ανόπτησης τα δείγματα εξετάστηκαν στο μηχάνημα XRD και τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.5. Με γκρίζο χρώμα είναι το δείγμα $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$, με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το δείγμα $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ και τέλος με μπλε χρώμα το $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$.



Εικόνα 4.5: Αποτελέσματα XRD δοκιμίων $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ και $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$ που ετοιμάστηκαν με χρήση reactive sputtering (120nm).

Από την Εικόνα 4.5 βλέπουμε πως η κορυφή που υπάρχει στη γωνία(2θ): 77.46 και 77.6 για τα δείγματα $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$ και $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ αντίστοιχα, δεν υπάρχει στο δείγμα $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο πως το ίνδιο έχει εξαντληθεί από το στόχο λόγω του ότι το ρεύμα ήταν μεγαλύτερο, συγκριτικά με τα προηγούμενα πειράματα.

Όσο αφορά κοινές κορυφές με το αναφορικό δείγμα από φιλμ Cu_3N και τα τρία φιλμ που ετοιμάστηκαν δίνουν τις ίδιες κορυφές, με μόνη διαφορά την επιπλέον κορυφή στη γωνία(2θ):77.46/77.6 όπως αναφέρθηκε πιο πάνω.

Στο σημείο αυτό θα γίνει σύγκριση των πιο πάνω δειγμάτων με το δείγμα του υπό κεφαλαίου 4.3.1, όπου για την ετοιμασία τους έγινε χρήση αερίου αργού 100% στο μηχάνημα sputtering. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά βλέπουμε πως υπάρχουν κοινές κορυφές στο εύρος των γωνιών(2θ): 24, 48. Έτσι μπορούμε να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα πως αυτές οι δύο κορυφές οφείλονται στο Cu_3N . Οι υπόλοιπες τους κορυφές δίνονται σε διαφορετικές γωνίες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη διαφορά του αερίου που γίνεται χρήση.

Έπειτα συγκρίνονται τα δείγματα που ετοιμάστηκαν στο μέρος 4.3.2. με αυτά που εξετάζονται στο μέρος αυτό. Αναλυτικά θα γίνει σύγκριση ζεύγους δοκιμίων τα οποία έχουν κοινό σημείο την σύσταση του στόχου τους σε χαλκό και ίνδιο.

Για το ζεύγος $Cu_{0.75}In_{0.25}N$ (SP15-SP4), συμπεραίνουμε πως το φιλμ που ετοιμάστηκε στο μέρος αυτό δίνει δυο περισσότερες κορυφές, στις γωνίες(2θ): 48.1 και 23.78 . Αυτό μπορεί να οφείλεται και στο μεγαλύτερο πάχος που έχει το φιλμ στα 120nm σε σχέση με αυτό του μέρους 4.3.2, στα 45nm. Οι υπόλοιπες τους κορυφές ταυτίζονται στα ίδια κρυσταλλογραφικά επίπεδα.

Εξετάζοντας το επόμενο ζεύγος δειγμάτων, $Cu_{0.5}In_{0.5}N$ (SP16 και SP5), διακρίνουμε πως το φιλμ που με πάχος στα 120nm αλλάζει κορυφή στη γωνία(2θ):23.98 και οι υπόλοιπες τους κορυφές γίνονται στις ίδιες γωνίες.

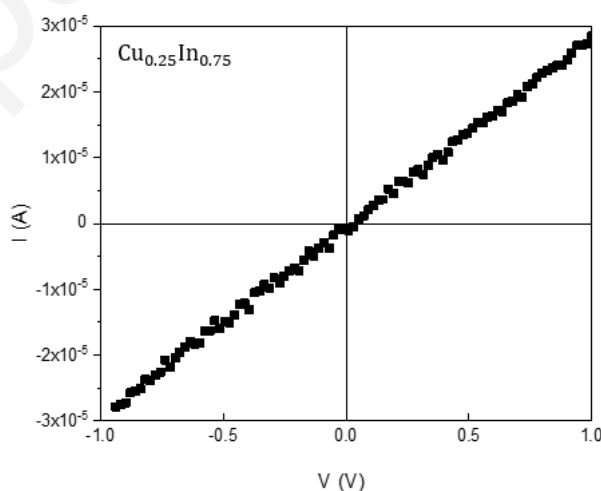
Στο τελευταίο ζεύγος, $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ (SP17- SP6), υπάρχει η αντιπαράθεση πως το δοκίμιο που έγινε στο μέρος 4.3.2 έδωσε περισσότερες δύο περισσότερες κορυφές από το φιλμ που εξετάζεται στο μέρος αυτό. Αυτές οι κορυφές παρουσιάζονται στις γωνίες(2θ): 43.52 και 77.04.Στις προηγούμενες δύο περιπτώσεις, περισσότερες κορυφές έδωσαν τα δείγματα στα οποία το ρεύμα στο μηχάνημα sputtering ήταν στα 120mA. Τέλος και πάλι οι υπόλοιπες κορυφές δίνονται στις ίδιες γωνίες και μπορούν να ταυτιστούν.

Επίσης παρατηρούμε και πάλι την παρουσία του κράματος $CuInN$. Στο φιλμ $Cu_{0.75}In_{0.25}N$ και $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ δίνει κορυφή στη γωνία(2θ): 43.96 και 44.08 αντίστοιχα. Επίσης από τις γραφικές που πήραμε βλέπουμε ξανά την θετική επίδραση του ινδίου που έχει στην κρυσταλλικότητα του Cu_3N .

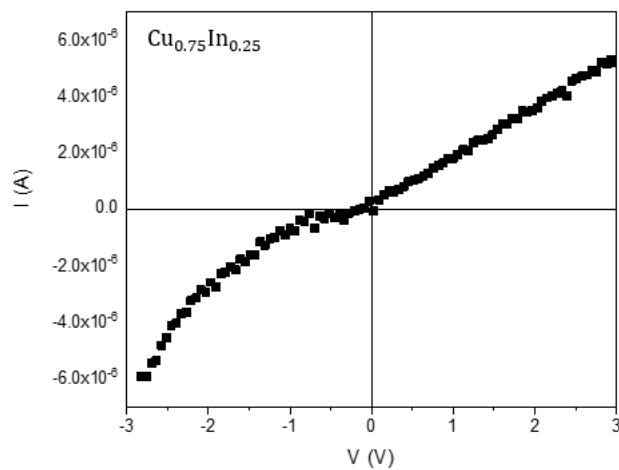
4.3.5 I-V Μετρήσεις $Cu_xIn_{1-x}N$

Στο μέρος αυτό θα συζητηθεί η συμπεριφορά των φιλμ από CuInN, σε μετρήσεις I-V υπό φως για να εξετάσουμε κατά πόσο υπάρχει φωτοαγωγιμότητα.

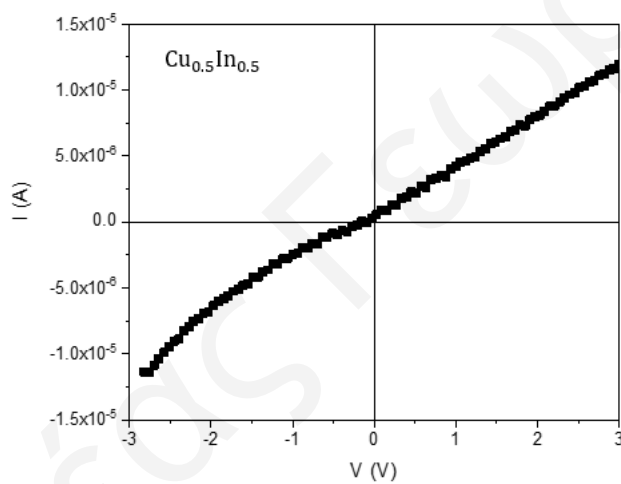
Για τη δημιουργία των φιλμ που θα εξεταστούν στο μέρος αυτό, έγινε χρήση SLG ως υπόστρωμα κατά τη διαδικασία sputtering. Ο χρόνος που διήρκτησε το πείραμα είναι 4 λεπτά με χρήση αερίου αργού 100% και πάχος φιλμ 120nm. Οι συνθήκες αυτές είναι ίδιες και για τα 3 δείγματα. Η διαφορά τους βρίσκεται στο στόχο που χρησιμοποιήθηκε. Αρχικά, ο στόχος χαλκού ήταν επικαλυμμένος στα $\frac{3}{4}$ με ίνδιο, και το φιλμ που δημιουργήθηκε στο υπόστρωμα είναι $Cu_{0.25}In_{0.75}N$. Το δεύτερο φιλμ είναι $Cu_{0.75}In_{0.25}$, γιατί ο στόχος χαλκού που χρησιμοποιήθηκε καλύφθηκε με φιλμ ινδίου στο $\frac{1}{4}$ του και τέλος πήραμε φιλμ $Cu_{0.5}In_{0.5}$ αφού ο στόχος ήταν μισός χαλκός και μισός επικαλυμμένος με ίνδιο. Σημειώνεται ότι τα δείγματα αυτά έτυχαν θερμικής επεξεργασίας μετά την κατασκευή τους στο μηχάνημα CVD υπό $NH_3:O_2$ στους 400°C. Τέλος για να γίνουν οι μετρήσεις I-V, στα άκρα των δοκιμίων έγιναν Ωμικές επαφές από ασήμι (Ag). Στην Εικόνα 4.6 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του δείγματος $Cu_{0.25}In_{0.75}$, στην Εικόνα 4.7 του δείγματος $Cu_{0.75}In_{0.25}$ και στην Εικόνα 4.8 το αποτέλεσμα του δοκιμίου $Cu_{0.5}In_{0.5}$. Σημειώνεται πως, από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν δεν υπάρχει καμία αλλαγή από το σκοτάδι στο φως και επίσης δεν παρατηρείται φωτοαγωγιμότητα.



Εικόνα 4.6: Γραφική παράσταση I-V δοκιμίου $Cu_{0.25}In_{0.75}N$



Εικόνα 4.7: Γραφική παράσταση I-V δοκιμίου $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$

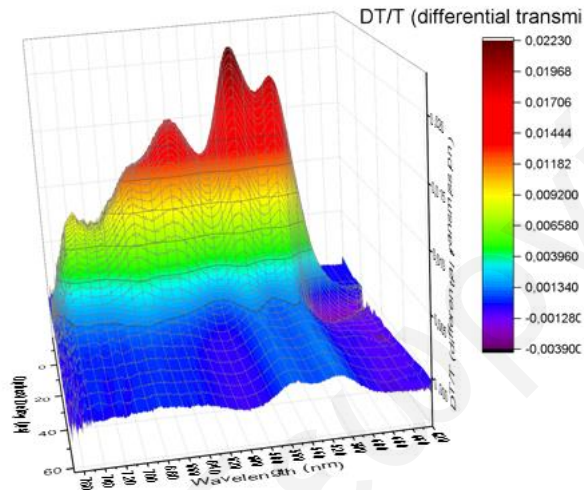


Εικόνα 4.8: Γραφική παράσταση I-V δοκιμίου $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$

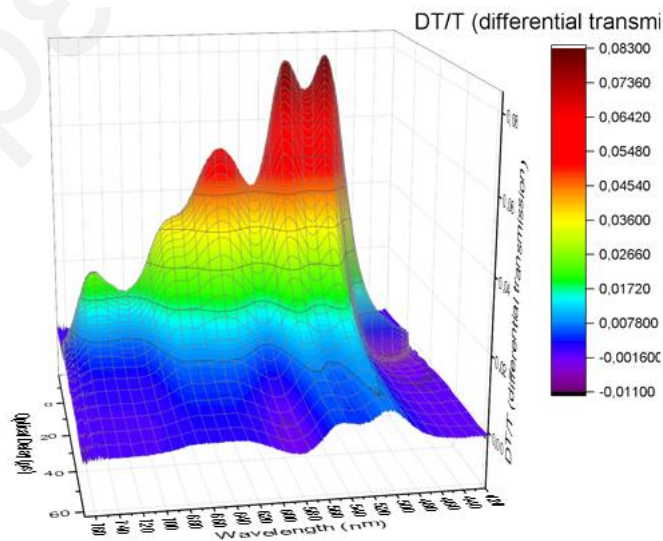
Βλέποντας τις πιο πάνω γραφικές παραστάσεις, συμπεραίνουμε πως μόνο όλα τα δείγματα συμπεριφέρονται σαν ωμικές αντιστάσεις.

4.3.6 Φασματοσκοπία $Cu_xIn_{1-x}N$

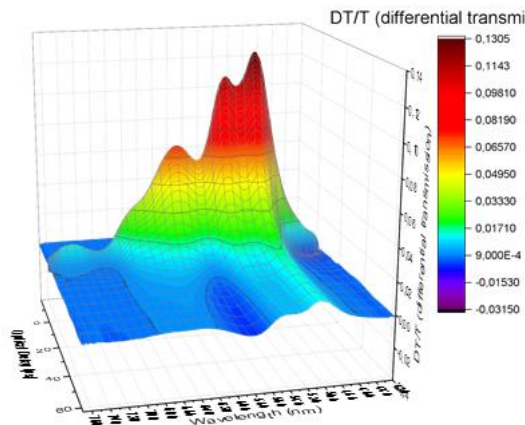
Το φάσμα των $Cu_{0.75}In_{0.25}N$, $Cu_{0.5}In_{0.5}N$ και $Cu_{0.25}In_{0.75}N$ φαίνεται στις Εικόνες 4.9-4.11 αντίστοιχα. Οι κορυφές που ανήκουν στο Cu_3N , όπως έχει δείξει ο Zervos et al [7] ανήκουν σε μικρό μήκος κύματος, σε αντίθεση στη μια κορυφή του InN , που βρίσκεται σε χαμηλή ενέργεια ή μεγάλο μήκος κύματος.



Εικόνα 4.9: Αποτέλεσμα φασματοσκοπίας $Cu_{0.75}In_{0.25}N$.



Εικόνα 4.10: Αποτέλεσμα φασματοσκοπίας $Cu_{0.5}In_{0.5}N$.



Εικόνα 4.11: Αποτέλεσμα φασματοσκοπίας $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$.

4.4 Αποτελέσματα $\text{Cu}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$

Στο υπό κεφάλαιο αυτό θα συζητηθούν τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από τα φιλμ CuGaN , τα οποία απασχόλησαν την μελέτη αυτή. Έγινε εισαγωγή Ga , λόγω του ότι γίνεται χρήση του στα CIGS. Συγκεκριμένα θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που πάρθηκαν μετά την εξέταση τους στο μηχάνημα XRD και εικόνες των φιλμ που πάρθηκαν από SEM. Τα φιλμ CuGaN που μελετήθηκαν στο μέρος αυτό, κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο sputtering και ακολούθως έτυχαν θερμικής ανόπτησης στο CVD.

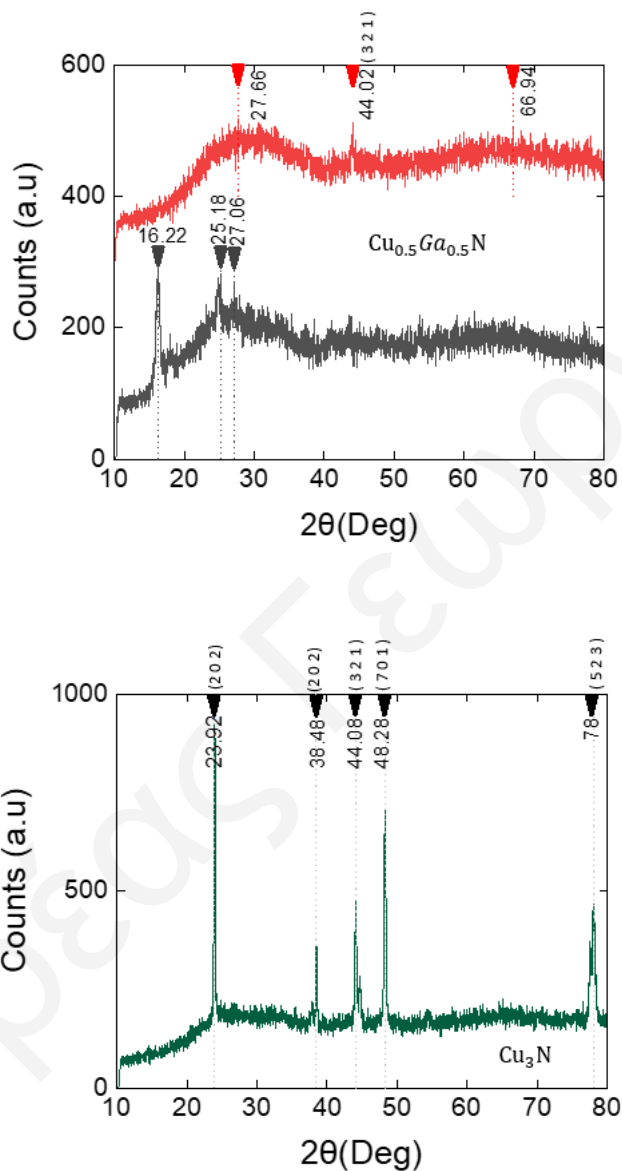
4.4.1 Αποτελέσματα $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα φιλμ παράχθηκαν με τη μέθοδο sputtering. Εδώ μελετήθηκαν δύο δοκίμια, στα οποία για υπόστρωμα έγινε χρήση SLG. Για επικάλυψη του υποστρώματος με φιλμ $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ (75nm), στο μηχάνημα sputtering χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο 100% και ο χρόνος επικάλυψης είναι δύο λεπτά και για τα δύο δοκίμια. Επίσης και στις δύο περιπτώσεις, για στόχος χρησιμοποιήθηκε έλασμα χαλκού, το οποίο είναι επικαλυμμένο στο μισό με Ga .

Για το πρώτο δοκίμιο $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ (SP5), οι επαναληπτικοί κύκλοι επικάλυψης του πειράματος είναι δύο, ενώ για το δεύτερο δοκίμιο $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ (SP6) είναι τρεις.

Έπειτα και τα δύο δείγματα έτυχαν ίδιας θερμικής ανόπτησης στο μηχάνημα CVD και οι συνθήκες για το πείραμα αυτό δίνονται από τον Πίνακα 4.2. Τέλος τα

αποτελέσματα από το XRD παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.12. Όπου με γκριζό χρώμα απεικονίζεται το δείγμα που έγινε επικάλυψη του με δύο επαναληπτικούς κύκλους (SP5) και με κόκκινο χρώμα με τρεις (SP6).



Εικόνα 4.12: Αποτελέσματα XRD δοκιμίων $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, με γκριζό χρώμα απεικονίζεται το δείγμα που έγινε επικάλυψη του με δύο επαναληπτικούς κύκλους και με κόκκινο χρώμα με τρεις .

Συγκρίνοντας τις κορυφές που δίνουν τα δύο δείγματα, βλέπουμε πως και τα δύο δίνουν από 3 κορυφές σε διαφορετικές γωνίες, παρόλο που έγιναν με τις ίδιες

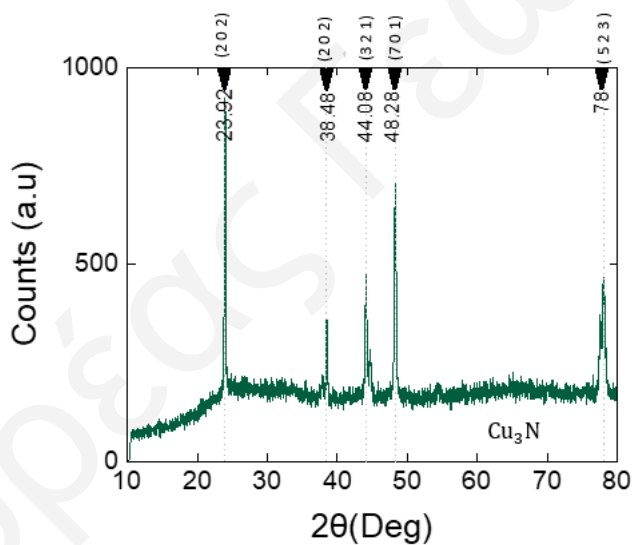
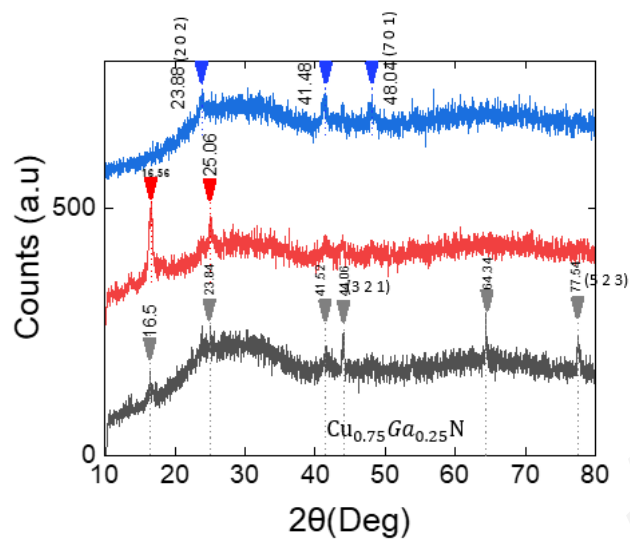
πειραματικές συνθήκες, εκτός από τους κύκλους επικάλυψης. Στο φιλμ το οποίο έγινε με τρεις επαναληπτικούς κύκλους βλέπουμε πως υπάρχει 1 κορυφή στη γωνία(2θ):44.02, η οποία ταυτίζεται με το φιλμ από Cu_3N .

Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν συμπεραίνεται πως τα φιλμ που κατασκευάστηκαν είναι άμορφα και δίνουν μικρές κορυφές. Αυτό οφείλεται στην εισαγωγή του Ga, το οποίο είναι εξαγωνικό ενώ το Cu_3N είναι κυβικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην αναμιγνύονται εύκολα.

4.4.2 Αποτελέσματα $\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$

Για τα επόμενα δείγματα που εξετάστηκαν, έγινε χρήση στόχου Cu, ο οποίος είναι επικαλυμμένος με Ga στο $\frac{1}{4}$ του. Η διαδικασία των κατασκευής και θερμικής ανόπτησης των δοκιμίων του μέρους αυτού, είναι ίδια με το υπό κεφάλαιο 4.4.1.

Για το πρώτο δείγμα $\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ (SP1), έγινε ένας επαναληπτικός κύκλος επικάλυψης, για το δεύτερο δείγμα $\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ (SP2), δύο κύκλοι και για το τρίτο δοκίμιο με φιλμ $\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ (SP3), τρεις επαναληπτικοί κύκλοι στο μηχάνημα sputtering. Το επόμενο βήμα είναι η εξέταση των δοκιμίων αυτών στο XRD, για εύρεση των κορυφών τους. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.13. Με γκρίζο χρώμα είναι το φιλμ που έγινε με έναν επαναληπτικό κύκλο στο μηχάνημα sputtering, με κόκκινο χρώμα με δύο κύκλους και με μπλε χρώμα συμβολίζεται το φιλμ το οποίο έγινε με τρεις επαναληπτικούς κύκλους.



Εικόνα 4.13: Αποτελέσματα XRD δοκιμίων $\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, με γκριζο χρώμα απεικονίζεται το δείγμα που έγινε επικάλυψη του με ένα επαναληπτικός κύκλο με κόκκινο χρώμα με δύο και με μπλε χρώμα το δοκίμιο όπου κατασκευάστηκε με τρεις επαναληπτικούς κύκλους.

Συγκρίνοντας τα δείγματα αυτά μεταξύ τους συμπεραίνουμε πως οι κορυφές τους δεν ταυτίζονται όλες και αυτό μπορεί να οφείλεται στη διαφορά των επαναληπτικών κύκλων που έγιναν για επικάλυψη του υποστρώματος.

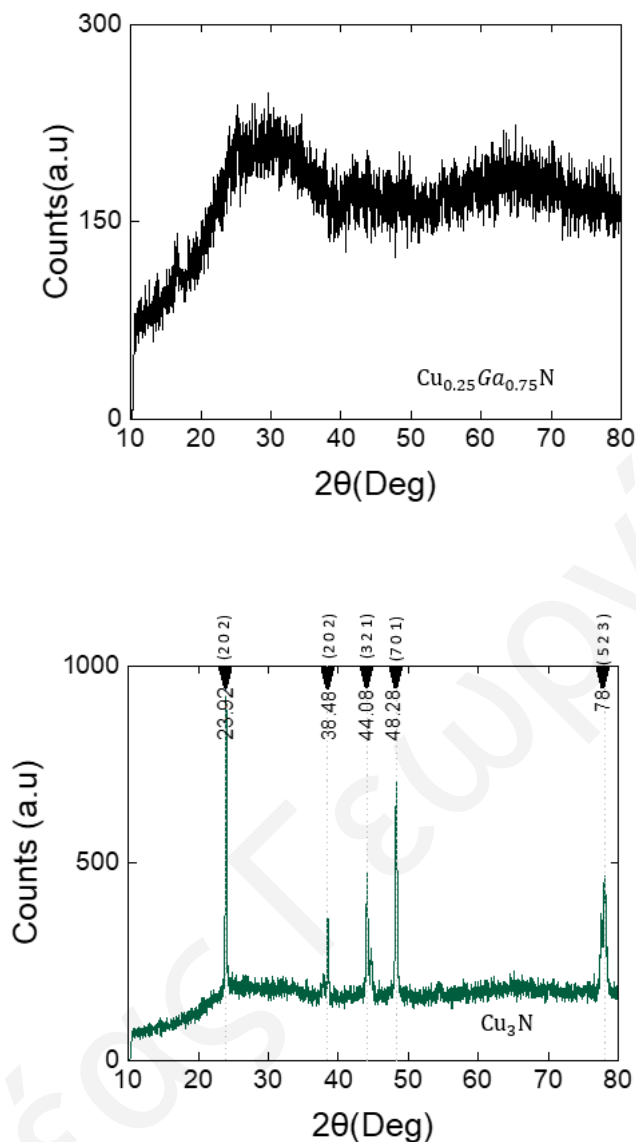
Σε σχέση με το αναφορικό δείγμα Cu_3N , το δείγμα που έγινε με έναν επαναληπτικό κύκλο στο μηχάνημα sputtering, δίνει τρεις κοινές κορυφές στις γωνίες(2θ): 23.84, 44.08 και 77.54. Το δεύτερο δείγμα δεν έχει καμία κοινή κορυφή και το τρίτο δείγμα, στο οποίο έγιναν τρεις επαναληπτικοί κύκλοι, δίνει δύο κοινές κορυφές στις γωνίες(2θ): 23.88 και 48.04. Συμπερασματικά, οι κοινές κορυφές των δειγμάτων αυτών οφείλονται στο νιτρίδιο του χαλκού.

Στο κομμάτι αυτό θα γίνει σύγκριση των εξεταζόμενων δειγμάτων με αυτά του μέρους 4.4.1. Η σύγκριση θα γίνει βάση των επαναληπτικών κύκλων στο μηχάνημα sputtering, για την υλοποίηση του φιλμ και όχι βάση της περιεκτικότητας τους σε χαλκό και γάλλιο. Στο ζεύγος όπου έγινε με δύο επαναληπτικούς κύκλους βλέπουμε κοινές κορυφές στις γωνίες(2θ): 16.22 και 25.06 ($\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$). Όσον αφορά το ζεύγος που έγινε με τρεις επαναληπτικούς κύκλους δεν παρουσιάζουν κοινές κορυφές.

Στο σημείο αυτό επιβεβαιώνεται πως είναι δύσκολη η ανάμιξη του GaN με το Cu_3N , λόγω των διαφορετικών τους κρυσταλλικών δομών. Επίσης παρατηρείται πως η εισαγωγή του Ga έχει αρνητικό αντίκτυπο στην κρυσταλλικότητα του Cu_3N .

4.4.3 Αποτελέσματα $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$

Έπειτα τα πειράματα συνεχίζονται με περαιτέρω αύξηση του Ga, στο στόχο χαλκού που χρησιμοποιείται στο sputtering. Συγκεκριμένα στο κομμάτι αυτό το έλασμα του χαλκού που θα χρησιμοποιηθεί, είναι επικαλυμμένο στα $\frac{3}{4}$ του με γάλλιο. Και πάλι γίνεται χρήση SLG για υπόστρωμα και για τη δημιουργία φιλμ από CuGaN , ορίστηκαν οι ακόλουθες συνθήκες. Τρεις επαναληπτικοί κύκλοι εναπόθεσης, για 2 λεπτά ο κάθε ένας με χρήση αερίου αζώτου 100%. Έπειτα το δείγμα αυτό $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ (SP9), λαμβάνει θερμική ανόπτηση στο CVD, όπως και τα προηγούμενα δοκίμια, με τις συνθήκες να δίνονται από τον Πίνακα 4.2. Ακολούθως το δείγμα αυτό εξετάζεται στο XRD και το αποτέλεσμα δίνεται στην Εικόνα 4.14.



Εικόνα 4.14: Αποτέλεσμα XRD δοκιμίου $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$.

Διακρίνουμε πως με την αύξηση του γαλλίου, δεν υπάρχουν πλέον ξεκάθαρες κορυφές όπως στα προηγούμενα δοκίμια που εξετάστηκαν. Από εδώ καταλήγουμε πως το φιλμ είναι άμορφο. Επίσης και πάλι με την αύξηση του Ga στο δείγμα, επιβεβαιώνεται πως χειροτερεύει την κρυσταλλική ποιότητα του Cu_3N . Το αποτέλεσμα αυτό δεν προϋπήρχε στη βιβλιογραφία.

4.4.4 Εικόνες δοκιμίων CuGaN από SEM

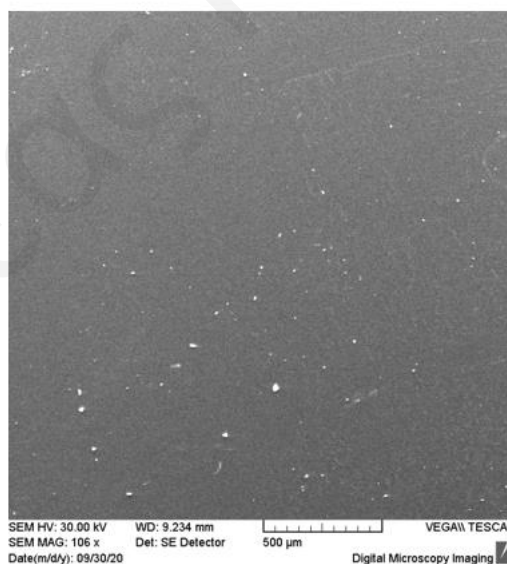
Στο μέρος αυτό, θέλουμε να εξετάσουμε την επιφάνεια του φιλμ CuGaN , για να δούμε κατά πόσο δημιουργείται ομοιόμορφο φιλμ στο υπόστρωμα ή αν παρατηρούνται

συσσωματώσεις. Για το λόγο αυτό έγινε χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης-SEM.

Το πρώτο δείγμα που εξετάστηκε είναι το $\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ (SP1). Βλέπουμε πως επικρατεί ομοιομορφία στην επιφάνεια του φιλμ, αλλά υπάρχει το φαινόμενο της συσσωμάτωσης των σωματιδίων. Εστιάζοντας σε ένα κομμάτι του ίδιου δοκιμίου με μεγαλύτερη μεγέθυνση, 8.88kx, δεν διακρίνεται πλέον συσσωμάτωση, αλλά ένα φιλμ με αρκετά ομοιόμορφη επιφάνεια.

Παραμένοντας στο ίδιο σημείο εστίασης και αυξάνοντας περαιτέρω την μεγέθυνση στα 10kx, διακρίνουμε ομοιομορφία στην επιφάνεια του φιλμ.

Εξετάζοντας το δείγμα $\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ (SP2) στο SEM, παίρνουμε παρόμοια αποτελέσματα. Στην Εικόνα 4.15 βλέπουμε την επιφάνεια του φιλμ σε μεγέθυνση 106x. Στην επιφάνεια μπορεί να παρατηρούνται και πιο μεγάλοι κόκκοι, όμως οι πλείστοι είναι στο ίδιο μέγεθος.



Εικόνα 4.15: Επιφάνεια $\text{Cu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ (MAG:106x.)

Από τις εικόνες που πάρθηκαν μπορούμε να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα πως με την αύξηση των επαναληπτικών κύκλων στο sputtering, έχουμε ως αποτέλεσμα πιο ομοιόμορφα φιλμ CuGaN , πράγμα το οποίο μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες του φιλμ,

συγκριτικά με ένα φιλμ στο οποίο η επιφάνεια του δεν είναι ομοιόμορφη σε όλο το εύρος της.

Ένα άλλο ενδιαφέρον αποτέλεσμα που βγαίνει μέσα από την μελέτη αυτή είναι ότι, παρόλο τα αποτελέσματα από το XRD δείχνουν κακή κρυσταλλική ποιότητα με την εισαγωγή του Ga, μέσα από τις εικόνες του SEM παρατηρούμε ομοιόμορφα φιλμ.

4.5 Αποτελέσματα $Cu_{1-y-x}Ga_{1-y}In_{1-x}N$

Ως επακόλουθο της σειράς πειραμάτων που ακολουθήθηκαν, είναι να γίνει συνδυασμός των πρόδρομων υλικών, έτσι ώστε να πάρουμε ως τελικό αποτέλεσμα ένα φιλμ από $CuGaInN$. Στο μέρος αυτό θα συζητηθούν οι κορυφές που πάρθηκαν από το προαναφερόμενο φιλμ.

Έχουν γίνει τρία δείγματα τα οποία διαφέρουν μόνο στη περιεκτικότητα των πρόδρομων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του στόχου για χρήση στο sputtering, καθώς οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ίδιες. Επίσης τα δείγματα αυτά έτυχαν και της ίδιας θερμικής ανόπτησης.

Για το πρώτο δείγμα $Cu_{0.25}Ga_{0.5}In_{0.25}N$ (SP1) που ετοιμάστηκε, έγινε χρήση στόχου χαλκού, όπου ήταν καλυμμένος με ίνδιο στο $\frac{1}{4}$ του και στο μισό με γάλλιο. Για το επόμενο φιλμ, ο στόχος ήταν καλυμμένος με φιλμ ινδίου στο ένα τεταρτημόριο και με γάλλιο στο επόμενο τεταρτημόριο του με αποτέλεσμα να έχουμε $Cu_{0.5}Ga_{0.25}In_{0.25}N$ (SP2). Για το τελευταίο δοκίμιο που ετοιμάστηκε $Cu_{0.25}Ga_{0.25}In_{0.5}N$ (SP3), έγινε χρήση χάλκινου στόχου όπου ο μισός είναι επικαλυμμένος με φιλμ ινδίου και το ένα τεταρτημόριο του με γάλλιο.

Σε όλα τα πιο πάνω δείγματα, έγινε χρήση soda lime glass για υπόστρωμα, ο χρόνος του πειράματος είναι δύο λεπτά με ένα επαναληπτικό κύκλο και το πείραμα έγινε με χρήση αζώτου 100%. Το φιλμ που επικάλυψε το υπόστρωμα είχε πάχος 75nm

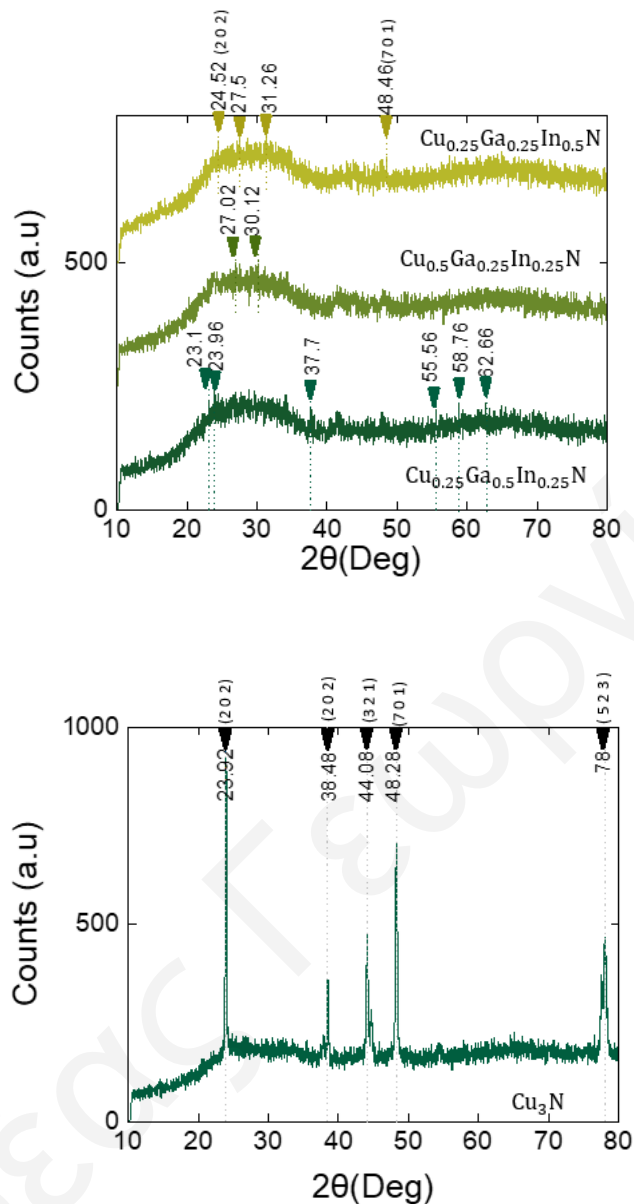
Ακολουθως και τα τρία δείγματα ετύχα τις ίδιες θερμικής ανόπτησης όπου οι συνθήκες δίνονται από τον Πίνακα 4.6.

Step	Duration(min)	Heat(°C)	Ar(sccm)	NH ₃ (sccm)
1)Purge	10	-	1000	350
2)Ramp	14	400	-	350
3)Hold	30	400	-	350
4)Cool Down	10	-	-	350

Πίνακας 4.6: Συνθήκες θερμικής ανόπτησης δοκιμών Cu_{0.25}Ga_{0.5}In_{0.25}N,

Cu_{0.5}Ga_{0.25}In_{0.25}N και Cu_{0.25}Ga_{0.25}In_{0.5}N.

Για την εύρεση των κορυφών που δίνουν τα φιλμ αυτά, έγινε εξέταση τους στο XRD και μετά από επεξεργασία των δεδομένων που πάρθηκαν, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.16.



Εικόνα 4.16: Κορυφές δοκιμίων $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.25}\text{N}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{N}$ και $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{N}$.

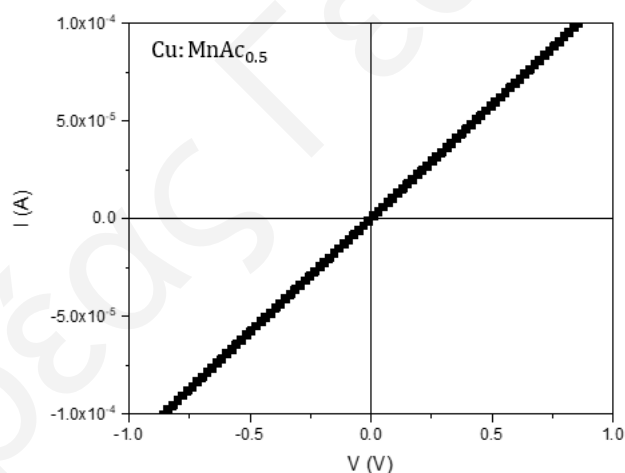
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με το αναφορικό δείγμα, Cu_3N , συμπεραίνουμε πως το $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.25}\text{N}$ έχει κοινή κορυφή στη γωνιάς(2θ): 23.96. Στο φιλμ $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{N}$ δεν μπορούμε να ταυτίσουμε καμία κοινή κορυφή με το Cu_3N . Τέλος στο δείγμα $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{N}$ ταυτίζονται επίσης δύο κοινές κορυφές στις γωνίες(2θ): 24.52 και 48.46. Τέλος παρόλο που υπάρχει ίνδιο στα δείγματα η κρυσταλλική ποιότητα των δειγμάτων είναι κακή λόγω της ύπαρξης του Ga.

4.6 Μετρήσεις I-V, Mn:Cu₃N

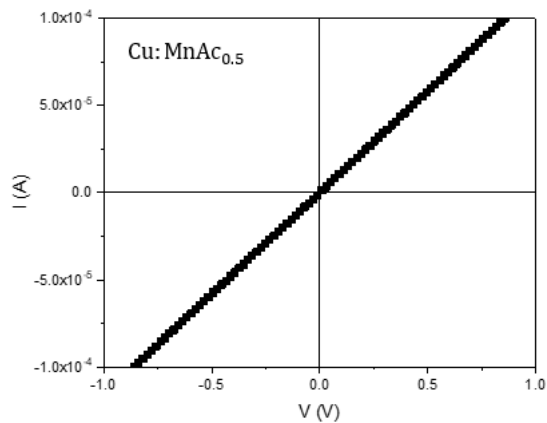
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3, έγινε εισχώρηση μαγγανίου στο νιτρίδιο χαλκού, έτσι ώστε να ενισχυθεί η φωτοαγωγιμότητα του [36].

Αφού ετοιμάστηκαν τα δείγματα τα οποία φέρουν μαγγάνιο, έγιναν σε αυτά Ωμικές επαφές από Ag, για να μπορεί να γίνει η διεξαγωγή των μετρήσεων.

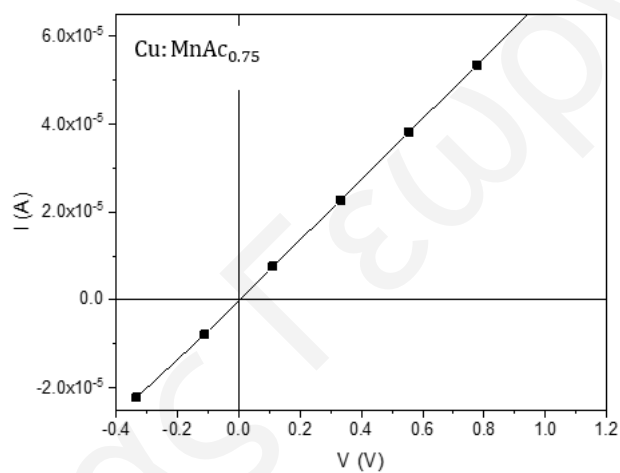
Στο μέρος αυτό εξετάστηκαν τρία δείγματα *Cu:MnAc_{0.5}*, *Cu:MnAc_{0.75}* και *Cu:MnAc* (SP6,SP7 και SP8 αντίστοιχα). Για να δούμε την ολική συμπεριφορά των δειγμάτων οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες φωτός και υπό σκοτάδι. Αφού επεξεργάστηκαν τα δεδομένα που πάρθηκαν και έγιναν οι γραφικές παραστάσεις, βλέπουμε πως όλα τα δείγματα δίνουν γραμμική συμπεριφορά στο φως και στο σκοτάδι και δεν παρατηρούμε φωτοαγωγιμότητα. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στις πιο κάτω Εικόνες 4.17-4.22.



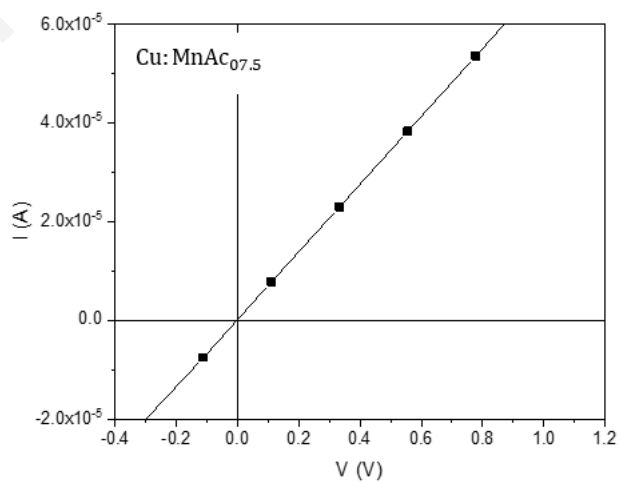
Εικόνα 4.17: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc_{0.5} υπό σκοτάδι



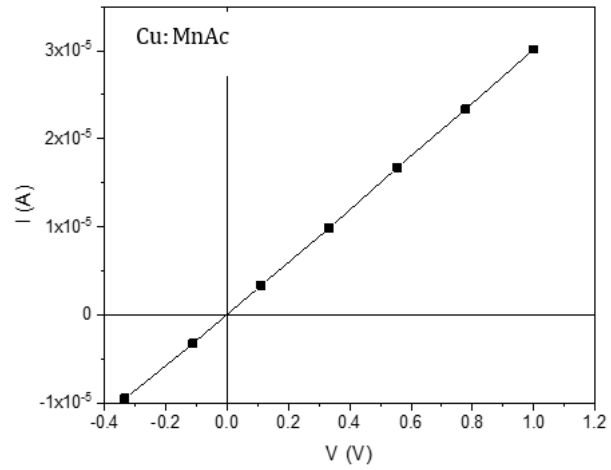
Εικόνα 4.18: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc_{0.5} υπό φως.



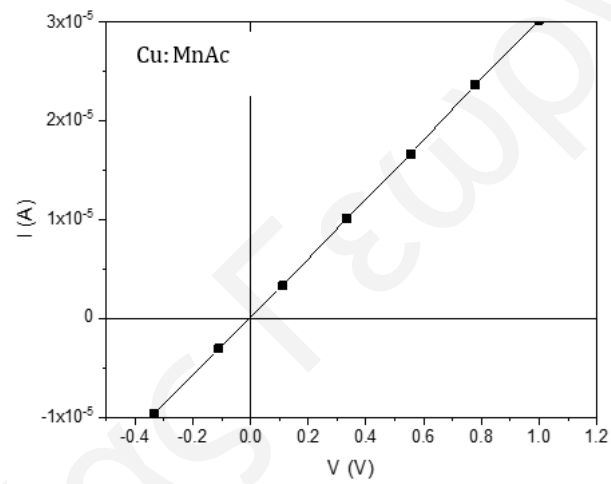
Εικόνα 4.19 :Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc_{0.75} υπό σκοτάδι.



Εικόνα 4.20: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc_{0.75} υπό φως.



Εικόνα 4.21: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc υπό σκοτάδι



Εικόνα 4.22: Αποτέλεσμα I-V, Cu:MnAc υπό φως.

Κεφάλαιο 5

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη μελέτη αυτή, έγιναν λεπτά υμένα CuInN, CuGaN και συνδυασμός CuInGaN. Το Cu_3N έχει κυβική δομή όπως και το InN, έτσι η ανάμιξη τους γίνεται με μεγάλη ευκολία. Το GaN, έχει εξαγωνική δομή, έτσι δεν αναμιγνύεται εύκολα με το Cu_3N . Κατασκευάστηκαν φιλμ CuInN με τη μέθοδο reactive sputtering με N_2 100% και ακολούθως έτυχαν θερμικής ανόπτησης υπο αμμωνία στους 400°C τα οποία έδωσαν καλύτερης ποιότητας φιλμ από τη μέθοδο sputtering με Ar 100% και νιτρίδωσης των φιλμ με αμμωνία και οξυγόνο στους 400°C.

Παρόλο που επιτεύχθηκε καλή κρυσταλλική ποιότητα πάνω σε γυαλί δεν παρατηρήθηκε φωτοαγωγιμότητα στα δείγματα.

Με την εισαγωγή του ινδίου παρατηρούμε βελτίωση στην κρυσταλλική ποιότητα του Cu_3N , αντίθετα με την εισαγωγή του Ga το οποίο δίνει χαμηλής κρυσταλλικής ποιότητας και άμορφα φιλμ.

Επίσης στο τετραμερές CuInGaN δεν παρατηρήθηκε φωτοαγωγιμότητα και επίσης τα φιλμ ήταν χαμηλής κρυσταλλικής ποιότητας λόγω της παρουσίας του Ga.

Σημαντικό είναι το αποτέλεσμα πως το Ga δεν βοηθά το Cu_3N , στην βελτίωση των ιδιοτήτων του. Αυτό εξάγεται μέσω της μελέτης αυτής και δεν υπάρχει στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Έτσι οι μελέτες που θα ακολουθήσουν πρέπει να επικεντρωθούν στην εισαγωγή του ινδίου το οποίο βελτιώνει τη δομή του Cu_3N και άλλων υλικών τα οποία θα αυξήσουν την φωτοαγωγιμότητα του υλικού με σκοπό το Cu_3N να βρει χρήση στα ηλιακά κύτταρα.

Βιβλιογραφία

- [1] Shafiee,S. ; Topal,E. When Will Fossil Fuel Reserves be Diminished?. *Energy Policy* **2009**, *37*, 181-189
- [2] Karl,T,R; Melillo,J,M; Peterson,T,C. Global Climate Change Impacts in the United States. Cambridge University Press 2009
- [3] Madvar,M,D; Ahmadi,F; Shirmohammadi,R; Aslani,A. Forecasting of Wind Energy Technology Domains Based on the Technology Life Cycle Approach. *Energy Reports* **2019**, *5*, 1236-1248
- [4] Ranabhat, K; Patrikeev, L; Revina, A-A; Andrianov, K; Lapshinsky, V; Sofronova, E. An Introduction to Solar Cell Technology. *Journal of Applied Engineering Science* 2016, *405*, 481-491
- [5] Zakutayev,A; Caskey,C,M; Fioretti,A,N; Ginley,D,S; Vidal,J; Stevanovic,V; Tea,E; Lany,S. Defect Tolerant Semiconductors for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014** *5*, 117-1125
- [6] Suwannatus,S; Duangsawat, B; Pakdee, U. Lithium Storage Performance of Copper Nitride Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering. *Materials Today: Proceedings* **2018**, *5*, 15208-15212
- [7] Zervos,M; Othonos,A; Sergides,M; Pavloudis,T; Kioseoglou,J. Observation of the Direct Energy Band Gaps of Defect-Tolerant Cu_3N by Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*,3459-3469
- [8] Jiang,A; Qi,M; Xiao,J; Preparation, Structure, Properties, and Application of Copper Nitride (Cu_3N) Thin Films: A Review. *Journal of Materials Science & Technology* **2018**, *34*, 1467-1473
- [9] Suwannatus,S; Duangsawat,B; Pakdee,U. Lithium Storage Performance of Copper Nitride Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering. *Materials Today Proceedings* **2018**,*5*,15208-15212
- [10] Matsuzaki,K; Okazaki,T; Lee,Y,S; Hosono,H; Susaki,T. Controlled Bipolar Doping in $Cu_3N(100)$ Thin Films. *Applied Physics Letters* **2014**,*105*,222102
- [11] Li,Z; Gordon,R,G. Thin, Continuous, and Conformal Copper Films by Reduction of Atomic Layer Deposited Copper Nitride. *Chem.Vap.Deposition* **2006**,*12*,435-441
- [12] Soto,G; Diaz,J,A; Cruz,W. Copper Nitride Films Produced by Reactive Pulsed Laser Deposition. *Materials Letters* **2003**,*57*,4130-4133

- [13] Matsuzaki,K; Harada,K; Kumagai,Y; Koshiya,S; Kimoto,K; Ueda,S; Sasase,M; Maeda,A; Susaki,T; Kitano,M; Oba,F; Hosono,H. High-Mobility p-Type and n-Type Copper Nitride Semiconductors by Direct Nitriding Synthesis and In Silico Doping Design. *Adv. Mater.* **2018**,30,1801968
- [14] Yue,G,H; Yan,P,X; Liu,J,Z; Wang,M,X; Li,M; Yuan,M. Copper Nitride Thin Film Prepared by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering. *J.Appl.Phys.* **2005**,98,103506
- [15] Cho,S. Effect of Substrate Temperature on the Properties of Copper Nitride Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Current Applied Physics*.**2012**,12, S44-S47
- [16] Nakamura,T; Hayashi,H; Hanaoka,T; Ebina,T. Preparation of Copper Nitride(Cu₃N) Nanoparticles in Long-Chains Alcohols at 130-200°C and Nitridation Mechanism. *Inorg.Chem* **2014**,53,710-715
- [17] Zakutayev,A; Caskey,C,M; Fioretti,A,N; Ginley,D,S; Vidal,J; Stevanovic,V; Tea,E; Lany,S. Defect Tolerant Semiconductors for Solar Energy Conversion. *J.Phys.Chem.Lett.* **2014**,5,1117-1125
- [18] Zakutayev,A. Design of Nitride Semiconductors for Solar Energy Conversion. *J.Mater.Chem.A.* **2016**,4,6742-6754
- [19] Du,Y; Ji,A,L; Ma,L,B; Wang,Y,Q; Cao,Z,X. Electrical conductivity and Photorefectance of Nanocrystalline Copper Nitride Thin Films Deposited at Low Temperature. *Journal of Crystal Growth* **2005**,280, 490-494
- [20] Gao,L; Ji,A,L; Zhang,W,B; Cao,Z,X. Insertion of Zn Atoms Into Cu₃N Lattice Structural Distortion and Modification of Electronic Properties. *Journal of Crystal Growth* **2011**,321,157-161
- [21] Lindahl,E; Ottosson,M; Carlsson,J,O. Doping of Metastable Cu₃N at Different Ni Concentrations: Growth,Crystallographic Sites and Resistivity. *Thin Solid Films* **2018**,647,1-8
- [22] Kim,K,J; Kim,J,H; Kang,J,H. Structural and Optical Characterization of Cu₃N Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering. *Journal of Crystal Growth* **2001**,222,767-772
- [23] Sahoo,G; Meher,S,R; Jain,M,K. Room Temperature Growth of High Crystalline Quality Cu₃N Thin Films by Modified Activated Reactive Evaporation. *Materials Science and Engineering B* **2015**,191,7-14
- [24] Birkett,M; Savory,C,N; Fioretti,A,N; Thompson,P; Murny,C,A; Weerakkody,A,D; Mitrovic,I,Z; Hall,S; Threharne,R; Dhanak,V,R; Scanlon,D,O; Zakutayev,A; Veal,T,D. Atypically Small Temperature-Dependence of the Direct Band Gap in the Metastable Semiconductor Copper Nitride Cu₃N. *PHYSICAL REVIEW B*,**2017**,95,115201
- [25] Chen,W; Zhang,H; Yang,B; Bica,L; Li,Z. Characterization of Cu₃N/CuO Thin Films Derived from Annealed Cu₃N for Electrode Application in Li-ion Batteries. *Thin Solid Films* **2019**,672,157-164

- [26] Wang,J; Li,F; Liu,X; Zhou,H; Shao,X; Qu,Y; Zhao,M. Cu₃N and its Analogs: A New Class of Electrodes for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.A* **2017**,5,8762
- [27] Meng,F,L; Zhong,H,X; Zhang,Q; Liu,K,H; Yan,J,M; Jiang,Q. Intergrated Cu₃N Porous Nanowire Array Electrode for High-Perfomance Supercapacitors. *J. Mater. Chem.A* **2017**,5,18972
- [28] Cremer,R; Witthaut,M; Neuschutz,D; Trappe,C; Laurenzis,M; Winkler,O; Kurz,H. Deposition and Characterization of Metastable Cu₃N Layers for Applications in Optical Data Storage. *Mikrochim* **2000**,133,299-302
- [29] Zhao,Y; Zhao,J; Yang,T; Zhang,J; Yang,J; Li,X. Enhanced Write-Once Optical Storage Capacity of Cu₃N Film by Coupling With an Al₂O₃ Protective Layer. *Ceramics International* **2016**,42,4486-4490
- [30] Lu,Q; Zhang,X; Zhu,W; Zhou,Y; Zhou,Q; Liu,L; Wu,X. Reproducible Resistive-Switching Behavior in Copper-Nitride Thin Film Prepared by Plasma-Immersion Ion Implantation. *Phys.Status Solidi A* **2011**,208,874-877
- [31] Zhu,W; Zhang,X; Fu,X; Zhou,Y; Luo,S; Wu,X. Resistive-Switching Behavior and Mechanism in Copper-Nitride Thin Films Prepared by DC Mgnetron Sputtering. *Phys.Status Solidi A* **2012**,209,1996-2001
- [32] Matsuzaki,K; Katase,T; Kamiya,T; Hosono,H. Symmetric Ambipolar Thin-Films Transistors and High-Gain CMOS-like Inverters Using Environmentally Friendly Copper Nitride. *ACS Appl.Mater.Interfaces* **2019**,11,35132-35137
- [33] Lee,T,D; Ebong,A,U. A Review of Thin Film Solar Cell Technologies and Challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**,70,1286-1297
- [34] Tilemachou, A; Zervos, M; Othonos, A; Pavloudis, A; Kioseoglou, J. p-Type Iodine-Doping of Cu₃N and its Conversion to γ -CuI for the Fabrication of γ -CuI/Cu₃N p-n Heterojunctions. *Electron. Mater.* **2022**,3,15-26
- [35] Chen, S-C; Huang, S-Y; Sakalley, S; Paliwal, A; Chen, Y-H; Liao, M-H; Sun, H; Biring, S. Optoelectronic Properties of Cu₃N Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering and its Diode Rectification Characteristics. *J. Alloys Compd.* **2019**,789,428-434
- [36] Yu,A; Hu,R; Liu, W; Zhang,J; Pu,Y; Chu,L; Yang,J; Li, X. Preparation and Characterization of Mn Doped Copper Nitride Films With High Photocurrent Responce. *Curr. Appl. Phys.* **2018**, 18,1306-1312
- [37] Fan,X; LI,Z; Meng,A; Li,C; Wu,Z; Yan,P. Impoving the Thermal Stability of the Cu₃N Films by Addition of Mn, *Journal of Materials Science and Technology* 2015,31,822-827
- [38] Choudhary, O-P; Priyanka. Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci* 2017, 6(5), 1877-1882 .

- [39] Collett, B-M. Scanning Electron Microscopy: A Review and Report of Research in Wood Science. Forest Products Laboratory, University of California, Richmond 94804
- [40] Baskaran S. Structure and Regulation of Yeast Glycogen Synthase. **2010**

Ανδρέας Γεωργίου