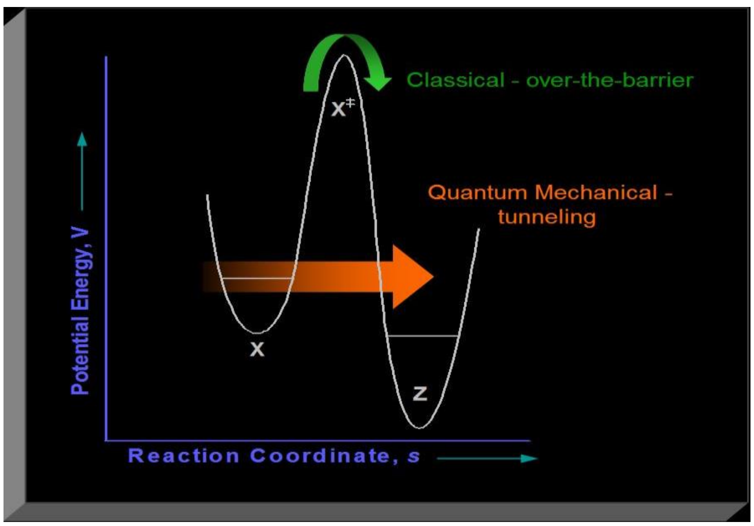
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

‘Ανάπτυξη τριστρωματικού λεπτού υμενίου Al-Al_2O_3-Al για τη μελέτη του κβαντομηχανικού φαινομένου της σήραγγας’



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΛΕΡΙΑ ΦΟΥΝΤΑ

Επιβλέπων καθηγητής: Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου

Αθήνα, Ιούλιος 2017

Περιεχόμενα

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του κβαντομηχανικού φαινομένου της σήραγγας. Για την επίτευξη του στόχου αυτού, αναπτύχθηκαν δομές τριστρωματικών λεπτών υμενίων $Al-Al_2O_3-Al$ σε υποστρώματα πυριτίου, με την συνδυαστική μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης-θερμικής οξείδωσης και τη μέθοδο της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στον χαρακτηρισμό των υμενίων, όπου χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ηλεκτρονικής δέσμης και της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι η μέθοδος της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής παράγει υμένια με ελεγχόμενο πάχος και με πιο ομοιογενή επιφάνεια σε σύγκριση με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης που πρέπει να συνδυαστεί με θερμική κατεργασία. Επιπλέον, με τη μέθοδο παλμικής διέγερσης με ρεύμα, που εφαρμόσθηκε στα υμένια, μελετήθηκε το φαινόμενο της σήραγγας, το οποίο έδωσε ενθαρρυντικά αποτελέσματα ώστε οι δομές αυτές να αναπτυχθούν και να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά σε μη πτητικές μνήμες υπολογιστών, οι οποίες βασίζονται στο μετασχηματισμό φάσης των υλικών.

Λέξεις κλειδιά:

Λεπτά υμένια, Αλουμίνιο, Αλούμινα, Θερμική εξάχνωση, Μαγνητικά υποβοηθούμενη καθοδική ιοντοβολή , Φαινόμενο της σήραγγας, Μη πτητικές μνήμες με μετασχηματισμό φάσης.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is the study of quantum tunneling effect. Three-layered structures Al-Al_2O_3-Al were developed on silica substrates, with the combined method of thermal evaporation-thermal oxidation and the method of magnetron sputtering. Particular emphasis was also given to the characterization of thin films using Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy and X- ray Diffraction methods. The results indicate that the method of magnetron sputtering develops thin films with controlled thickness and more homogeneous in comparison with the method of thermal evaporation, which should be combined with thermal treatment. Moreover, with the method of pulse stimulation with current, which was applied to the films, the quantum tunneling effect was studied and provided promising results so as these structures will be developed and used in the future for non-volatile phase change memories.

Key words:

Thin films, Aluminum, Alumina, Thermal Evaporation, Magnetron Sputtering, Quantum Tunneling Effect, Non-Volatile Phase Change Memories.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητήρων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ευάγγελου Χριστοφόρου, στο πλαίσιο του πενταετούς προγράμματος σπουδών της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή Χριστοφόρου Ευάγγελο, Διευθυντή του Εργαστηρίου Αισθητήρων Ε.Μ.Π για το τόσο ενδιαφέρον θέμα διπλωματικής εργασίας που μου ανέθεσε, καθώς και για την ουσιαστική καθοδήγηση και συμβολή του στην υλοποίηση αυτού του πονήματος.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Χριστίνα Στεφανή και τη Διδάκτορα Kata Berkesi τόσο για την πολύτιμη βοήθειά τους όσο και για την υπέροχη συνεργασία μας κατά τη διεξαγωγή της συγγραφικής και πειραματικής διαδικασίας. Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω όλη την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου των Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων (Σπύρο Αγγελόπουλο, Μαριλίζα Κούλη, Ελένη Μεταξά, Γιώργο Μπάνη, Σοφία Παπαδοπούλου, Μαρία Ρεβύθη, Γιώτα Τσέλου) για τις εποικοδομητικές συμβουλές τους και το φιλικό περιβάλλον που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Αθανάσιο Σπηλιώτη του Ερευνητικού Κέντρου 'Δημόκριτος' για την παροχή του εξοπλισμού της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής και την εξαιρετική συνεργασία. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερες ευχαριστίες στον Καθηγητή Φούρλαρη Γεώργιο, Διευθυντή του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για την παροχή ερευνητικού εξοπλισμού για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας και την πολύτιμη συμβουλευτική του δράση.

Κλείνοντας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες και να αφιερώσω τη διπλωματική μου εργασία στους γονείς μου, για την ηθική και ψυχολογική τους υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της πενταετούς μου φοίτησης στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία

1.1.Νανοηλεκτρονική

Τα τελευταία 50 χρόνια παρατηρείται μία διαρκής μείωση του μεγέθους των ηλεκτρονικών συσκευών, που συνδυάζεται με αύξηση της αποτελεσματικότητά τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει η ανάγκη για ταχύτερα, μικρότερα και πιο αποτελεσματικά στη λειτουργία τους ηλεκτρονικά εξαρτήματα. Η μείωση του μεγέθους των συσκευών έχει άμεση σχέση με τη μείωση του μεγέθους θεμελιωδών ηλεκτρονικών διατάξεων. Επίσης, η μείωση αυτή αυξάνει τη λειτουργικότητα των συσκευών αφού περισσότερες διατάξεις μπορούν να ενσωματωθούν στον ίδιο λειτουργικό χώρο. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας νανοσκοπικών διατάξεων αυξάνει την πιθανότητα κατασκευής ηλεκτρονικών προϊόντων, όπως τηλεπικοινωνιακών συσκευών, υπολογιστικών μηχανών και αισθητήρων, μικρού μεγέθους και χαμηλής κατανάλωσης. Επιπλέον αυτή η βαθμιαία συρρίκνωση των μεγεθών, κάνει πιθανή μία συνεμπλοκή βιολογικών και ηλεκτρονικών στοιχείων, στην ίδια διάταξη , όπως σε έναν βηματοδότη. Παράλληλα, όμως, αναδύονται και ορισμένα προβλήματα από αυτή τη σμίκρυνση των ηλεκτρονικών συσκευών. Ειδικότερα εντοπίζονται:

1. <u>Κατασκευαστικά προβλήματα.</u> Η οπτική λιθογραφία (θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο) δεν επαρκεί ως μέθοδος για τη μείωση των μεγεθών σε κλίμακες μικρότερες των 30 nm, ενώ άλλες μέθοδοι δεν εξασφαλίζουν υψηλό ρυθμό παραγωγικότητας και εφικτά κόστη, ώστε να είναι δυνατή η εμπορική τους εκμετάλλευση. Επίσης, το μικροσκοπικό μέγεθος των διατάξεων, τις κάνει ευάλωτες στις επιδράσεις τυχαίων φαινομένων, οδηγώντας τα συστήματα σε απρόβλεπτη συμπεριφορά. Η στατιστική υφή αυτών των επιδράσεων, περιπλέκει σε μεγάλο βαθμό τη σχεδίαση των κυκλωμάτων.
2. <u>Λειτουργικά προβλήματα.</u> Η μείωση του μεγέθους μια διάταξης , συνεπιφέρει και τη μείωση της τάσης λειτουργίας του. Η τάση κατωφλίου, για παράδειγμα, των

διατάξεων με τρανζίστορ MOFSET είναι τόσο χαμηλή που είναι πρακτικά αδύνατο να απενεργοποιήσουμε τη διάταξη, με αποτέλεσμα την άσκοπη σπατάλη ενέργειας. Επιπλέον, λόγω της εκδήλωσης κβαντικών φαινομένων στη νανομετρική κλίμακα, είναι πιθανό ένα τέτοιο τρανζίστορ να αλλάξει συμπεριφορά, πολλές φορές με ακραίο και όχι πάντα επιθυμητό τρόπο. Το φαινόμενο της σήραγγας (θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο) και της ελεύθερης μετατόπισης είναι δύο ιδιαιτέρως πιθανά σενάρια.

3. Θερμικές απώλειες. Η αύξηση της πυκνότητας διάταξης ηλεκτρονικών στοιχείων, αυξάνει τα προβλήματα θερμικών απωλειών, μειώνοντας την αξιοπιστία και το χρόνο ζωής των διατάξεων ή ακόμα επιφέροντας την καταστροφή της. Δεδομένου του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας διάταξης, προβλέπεται ότι οι μικροεπεξεργαστές του προσεχούς μέλλοντος, θα παράγουν ανά τετραγωνικό εκατοστό, ποσότητα θερμότητας μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στη επιφάνεια του ήλιου (Hanson, 2008).

1.2.Υπάρχουσα τεχνογνωσία

Οι μαγνητικές εγγραφές και η σπιντρονική τεχνολογία κυριαρχούν επί του παρόντος ως μέσα εγγραφής, ωστόσο λόγω της μεγάλης τεχνολογικής προόδου στον τομέα των συσκευών μαζικής αποθήκευσης, το μέλλον φαίνεται να ανήκει στα μη πτητικά κελιά μνήμης, τα οποία βασίζονται στο μετασχηματισμό φάσης των υλικών (N. Papandreou, 2010). Αυτά τα υλικά ανήκουν κυρίως στην οικογένεια των χαλκογενίδων και προσφέρουν αλλαγή, της τάξης του 10^5, στην αντίστασης τους όταν υφίστανται μετασχηματισμό φάσης από την άμορφη στην κρυσταλλική κατάσταση και αντιστρόφως. Κύματα ρεύματος, που παράγονται από γεννήτριες συχνοτήτων, σύντομης ή μακρύτερης διάρκειας που διασχίζουν τους αγωγούς ρεύματος πάνω ή/ και κάτω από αυτά κελιά μπορούν να προκαλέσουν αντιστρεπτό μετασχηματισμό φάσεων από την κρυσταλλική κατάσταση στην άμορφη ή από την άμορφη κατάσταση στην κρυσταλλική αντίστοιχα, και τοιουτοτρόπως αλλάζουν την αντίσταση που παρουσιάζουν τα κελιά μνήμης. Οι αγωγοί ρεύματος εκτός από τον ρόλο τους ως μέσα γραφής λειτουργούν και ως μέσα ανάγνωσης του κελιού μνήμης (G. Binasch, 1989) (C. Chappert, 2007). Αυτή η αλλαγή αντίστασης μπορεί να εγγυηθεί τη θερμική και ηλεκτρική σταθερότητα των μονών νανοδιατάξεων ή στρωμάτων, με αποτέλεσμα να δρουν ως μονές ‘μη πτητικές’ μνήμες για μεγάλες χρονικές περιόδους υπό δύσκολες συνθήκες. Ένα ακόμη πλεονέκτημα αυτών των συσκευών είναι η δυνατότητά τους να αναπτυχθούν σε τρεις διαστάσεις. Η τρέχουσα έρευνα στα εργαστήρια της IBM έχει δείξει ότι κάποιες συνθέσεις υλικών είναι ικανές να λειτουργήσουν όταν διαταχθούν κατάλληλα (A.Pirovano, 2004).

1.3.Περιορισμοί της υπάρχουσας τεχνογνωσίας

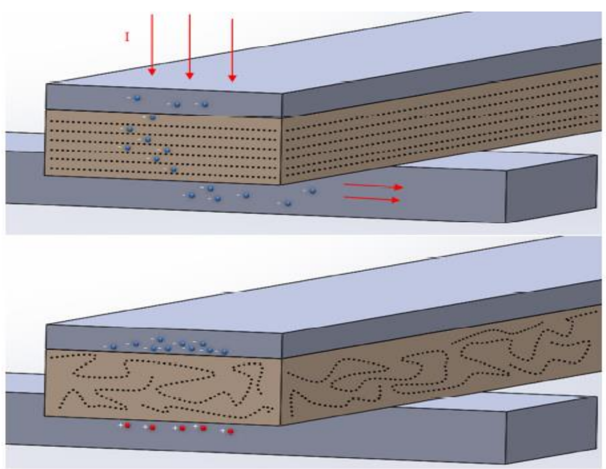
Τα πρώτα αποτελέσματα κατασκευής και εφαρμογής των μη πτητικών κελιών μνήμης με μετασχηματισμό φάσης υποδεικνύουν ότι ανακύπτουν ορισμένα ζητήματα, τα οποία αναζητούν αντιμετώπιση. Ειδικότερα:

- Η πολύπλοκη στοιχειομετρία των μεμονωμένων κελιών μνήμης σε συνδυασμό με την υψηλή χημική τους δραστηριότητα (χαλκογενίδες) δεν επιτρέπουν υψηλής επαναληψιμότητας στοιχεία σε κάθε κελί μνήμης.
- Οι τεχνολογικές δυσκολίες για την επιτυχημένη διάταξη των μεταλλικών στρώσεων κάτω ή πάνω από τα στοιχεία των χαλκογενίδων σε συνδυασμό με τις τρέχουσες μεθοδολογίες κατασκευής των χυτηρίων πυριτίου.
- Η διάχυση των στοιχείων των κελιών μνήμης σε σχέση με τα αγώγιμα μέταλλα που τα περιβάλλουν μπορεί να δημιουργήσουν απρόβλεπτα λειτουργικά προβλήματα που θα επηρεάσουν τη διάρκεια ζωής τους με απροσδιόριστο τρόπο.
- Η τοξικότητα των χαλκογενίδων μπορεί να επιφέρει περιβαλλοντικά προβλήματα σε περίπτωση αποτυχίας κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσης των κελιών μνήμης.
- Δεν υπάρχει κατασκευαστική μέθοδος ικανή να δημιουργήσει με ασφάλεια και επιτυχία ένα κελί μνήμης σε νανοκλίμακα χωρίς την εμφάνιση των προαναφερθέντων προβλημάτων, επιτρέποντας την κατ' επανάληψη κατασκευή μίας μη πτητικής μνήμης.
- Δεν υπάρχει κατάλληλο εργαλείο μέτρησης και αντίστοιχη μεθοδολογία για να χαρακτηριστεί η αγωγιμότητα των νανοστοιχείων τέτοιων διατάξεων που περιλαμβάνουν μετασχηματισμό φάσης.
- Δεν υπάρχει λογισμικό που να επιτρέπει αξιόπιστη προσομοίωση των προαναφερθέντων διαδικασιών· του μετασχηματισμού φάσης και της επακόλουθης αλλαγής στην αντίσταση (μεσοσκοπική κλίμακα), τις τιμές των αλλαγών της

αντίστασης σε ταχείς θερμικούς κύκλους, τη σταθερότητα των παραμετρικών ελέγχων κ.ο.κ.

1.4.Στόχος πειραματικής διαδικασίας

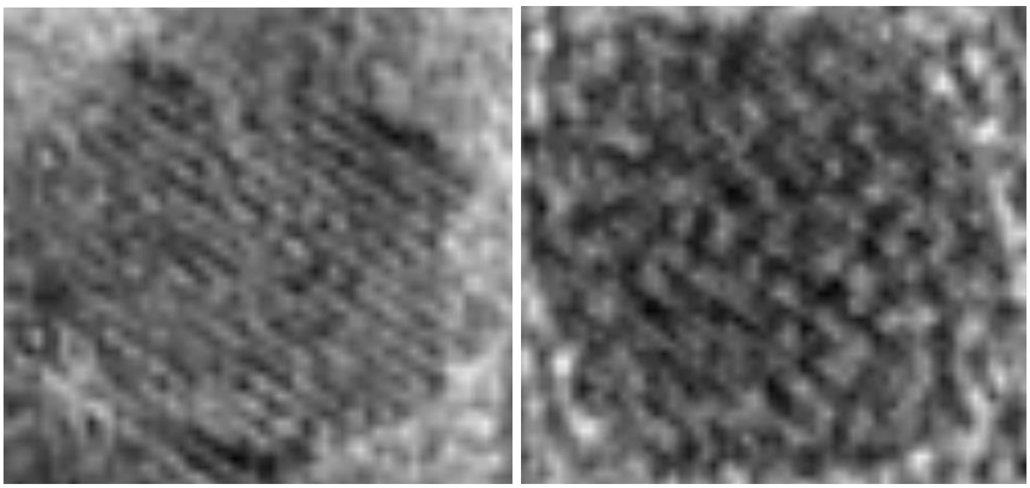
Ο τελικός στόχος της έρευνάς μας είναι η ανάπτυξη ενός κελιού μνήμης με τη μορφή οξειδίων μετάλλου, κυρίως αλούμινας, με πάχος μερικών νανομέτρων, που θα περιβάλλονται από το ίδιο μέταλλο μεταξύ δύο κάθετα διατεταγμένων αγώγιμων συστοιχιών. Απαιτούνται συγκεκριμένες συνθήκες, οι οποίες είναι ικανές να παρέχουν την απαιτούμενη στοιχειομετρική σταθερότητα αυτών των οξειδίων, ειδικά στην περίπτωση του αλουμινίου, και αποτρέπουν τη διάχυση των ατόμων οξυγόνου στους μεταλλικούς αγωγούς (McHale, Auroux, Perrotta, & Navrotsky, 1997). Ως αγωγός χρησιμοποιείται το αλουμίνιο και δημιουργείται ένα στρώμα αλούμινας πάνω στο στρώμα αλουμινίου σε συνθήκες περιβάλλοντος, το οποίο επιτρέπει την πιο σταθερή στοιχειομετρία στην διεπιφάνεια του μετάλλου και του οξειδίου. Η λειτουργία των κελιών μνήμης βασίζεται στο κβαντικό φαινόμενο της σήραγγας που εντοπίζεται στην διάταξη μέταλλο- μονωτής -μέταλλο. Όταν λαμβάνει χώρα ένας μετασχηματισμός από άμορφη σε κρυσταλλική κατάσταση τότε εκμεταλλευόμαστε τη διαρροή του ρεύματος λόγω της ασυνέχειας της μόνωσης που εμφανίζεται στα μικροηλεκτρονικά τύπου MOS (Metal-Oxide-Semiconductor structure).



Εικόνα 1. Προτεινόμενη διάταξη του κελιού μνήμης που βασίζεται στο φαινόμενο της σήραγγας

1.5.Τεχνολογικό ενδιαφέρον

Τα πρώτα αποτελέσματα της ερευνών που έχουν γίνει, δείχνουν ότι υπάρχει αλλαγή της τιμής του ρεύματος διαρροής από 10 fA (άμορφη κατάσταση) σε 10 nA (κρυσταλλική κατάσταση), οδηγώντας σε αλλαγή της τάξης του 10^6. Η σταθερότητα της στοιχειομετρίας του οξειδίου του μετάλλου και του περιβάλλοντος μετάλλου υπόσχονται τη λειτουργία της διάταξης και σε αυξημένες θερμοκρασίες.



Εικόνα 2. Τα πρώτα αποτελέσματα του μετασχηματισμού φάσης από την κρυσταλλική (αριστερά) στην σχεδόν άμορφη κατάσταση (δεξιά) του μεταλλικού οξειδίου (Slovak Academy of Sciences)

Η καινοτομία της ερευνητικής εργασίας σχετίζεται με την ανάπτυξη μιας νέας τεχνολογίας στοιχείων μνήμης , τα οποία:

- Θα έχουν απλούστερη δομή από αυτά της υφιστάμενης τεχνολογίας και θα λειτουργούν υπό δυσκολότερες περιβαλλοντικές συνθήκες· η απλούστερη δομή τους επιτρέπει λιγότερα λάθη και κατά συνέπεια μεγαλύτερο κύκλο ζωής , ενώ είναι ταυτόχρονα ανεξάρτητα του μαγνητικού πεδίου και ελάχιστα εξαρτημένα από τη θερμοκρασία και την υγρασία μέχρι 450 ˚C και 100% αντίστοιχα.
- Θα έχουν την ικανότητα να βελτιώνουν τη συμπεριφορά τους με τη μείωση των διαστάσεών τους· όσο απλούστερη είναι η στοιχειομετρία και όσο μικρότερη η μάζα που υπόκειται σε σβέση χωρίς μεταγωγή ή κρυστάλλωση τόσο λιγότερη ισχύς καταναλώνεται. Η πρόβλεψη είναι ότι μπορεί εύκολα να επιτευχθεί βήμα 25 nm χάρη

στη λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης και χάρη σε αυτή την απλή δομή επιτρέπονται μικρότερες διαστάσεις χρησιμοποιώντας τεχνολογία FIB (focused ion beam).

- Θα λειτουργούν ως μέσα αποθήκευσης όπως και ως μνήμη ταχείας προσπέλασης. Απαιτούν, όμως, MOSFET τρανζίστορ ως ενδιάμεσες μνήμες για να λειτουργήσουν.

Με βάση αυτές τις καινοτομίες οι προηγμένες αυτές μνήμες θα βελτιώσουν σταδιακά :

- Την ταχύτητα ανάγνωσης των κελιών μνήμης, αφού οι ηλεκτρονικές οδοί θα μειωθούν σε μήκος και σε πολυπλοκότητα.

- Την ταχύτητα γραφής , η οποία θα μειωθεί χάρη στην απλή διάταξη μέταλλο-οξείδιο-μέταλλο. Οι πρώτοι υπολογισμοί υποδεικνύουν ότι η ταχύτητα θα αυξηθεί και θα φτάσει σε τιμές της τάξης των picoseconds.

- Την κατανάλωση ισχύος, η οποία θα μειωθεί δραματικά, αφού το οξείδιο του μετάλλου υπόκειται σε μετασχηματισμό φάσης με πολύ μικρούς παλμούς ρεύματος λόγω μικρών διαστάσεων.

- Την ανθεκτικότητα και τη διάρκεια ζωής του υπολογιστή, η οποίες θα αυξηθούν σε μεγάλο βαθμό χάρη στην απλότητα αυτής της διάταξης.

- Οι λειτουργικές συνθήκες περιβάλλοντος των κελιών μνήμης επιτρέπουν την εφαρμογή τους σε υπολογιστές σε συνθήκες που δεν έχουν εφαρμοστεί ξανά (υψηλές θερμοκρασίες, ισχυρό πεδίο κ.λ.π)

Κεφάλαιο 2: Λεπτά υμένια, μέθοδοι ανάπτυξής τους & εφαρμογές

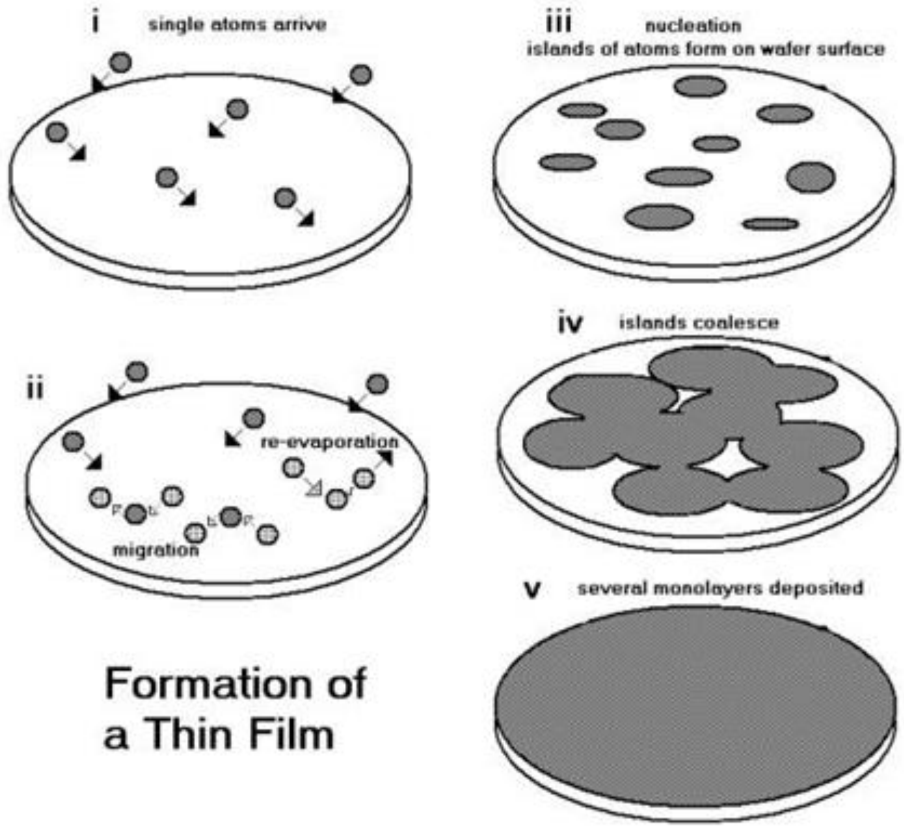
2.1.Τεχνολογία λεπτών υμενίων

Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες, οδήγησε στην Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων (Thin Film Technology). Λεπτό υμένιο ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-στόχου πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μία διάσταση του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένια, με πάχος που κυμαίνεται από λίγα nm έως και μερικά μm, έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν το πάχος τους είναι πολύ μικρό ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους. Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και στην δημιουργία συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση.

Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού που θα εναποτεθεί, η δε ανάπτυξη του υμενίου σε συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών (nanostructured materials). Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές, βιολογικές) που απαιτούνται για την συγκεκριμένη χρήση τους αλλά και νέες εξαιρετικές ιδιότητες που θα επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών τους και τη διάρκεια ζωής τους (Wagner, 2005) (Willmott, 2004).

2.2.Σχηματισμός λεπτών υμενίων

Τα άτομα που ελευθερώνονται από το υλικό - στόχο φτάνουν στο υπόστρωμα (i) όπου επικάθονται λόγω των ελκτικών δυνάμεων που δέχονται από τα άτομα της επιφάνειάς του (ii). Τα άτομα αυτά διαχέονται στην επιφάνεια και σχηματίζουν νησίδες σε διάφορες περιοχές της (iii). Με την πάροδο του χρόνου και τη συνεχή άφιξη ατόμων στο υπόστρωμα, η συγκέντρωση των ατόμων των νησίδων αυτών αυξάνεται με αποτέλεσμα οι νησίδες προοδευτικά να ενώνονται μεταξύ τους (iv) μέχρι να καλύψουν όλη την επιφάνεια του υποστρώματος (v). Στο σημείο αυτό έχει παρασκευαστεί ένα συνεχές λεπτό υμένιο (Mattox, 1998).



Εικόνα 3. Σχηματισμός λεπτού υμενίου

2.3.Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων

Ανεξάρτητα από την τεχνική της εναπόθεσης λεπτών υμενίων, που εφαρμόζεται κάθε φορά υπάρχει ένα σύνολο θεμελιωδών παραμέτρων που μπορούν να ελεγχθούν. Οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι:

- η θερμοκρασία του υποστρώματος S_T ,
- ο ρυθμός της εναπόθεσης R ,
- η πίεση του περιβάλλοντος αερίου που βρίσκεται εντός του θαλάμου εναπόθεσης P ,
- η ενέργεια της ροής των σωματιδίων εναπόθεσης F_E .

Στις τεχνικές θερμικής εναπόθεσης, η συνεισφορά στη δυναμική της επιφάνειας της ενέργειας της ροής των σωματιδίων εναπόθεσης F_E ~0.1eV/σωματίδιο είναι ασήμαντη δεδομένου ότι είναι ένα έως δύο μεγέθη μικρότερη από τις δυνάμεις δεσμών των συστατικών της επιφάνειας. Στις τεχνικές μη θερμικής εναπόθεσης ωστόσο η F_E επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των υμενίων. Φυσικά υπάρχουν και άλλες παράμετροι όπως οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος, η κρυσταλλικότητα, ο προσανατολισμός, οι χημικές ιδιότητες και οι σταθερές του πλέγματος του υποστρώματος. Οι παραπάνω ιδιότητες δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και η προσπάθεια βελτιστοποίησης της μιας επηρεάζει την άλλη. Είναι προφανές ότι η αλληλοεξάρτηση των παραμέτρων αυτών συντελεί στην επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής εναπόθεσης.

<u>Πίεση Αερίου:</u>

Τα ενεργά σωματίδια που βρίσκονται εντός του θαλάμου εναπόθεσης μπορούν να χάσουν μέρος από την ενέργειά τους και συνεπώς να επιβραδυνθούν ή ακόμη και να απενεργοποιηθούν πλήρως, μέσω των συγκρούσεων με τα μόρια του περιβάλλοντος αερίου. Η ιδανική κλίμακα ενεργειών για την διάχυση προς την επιφάνεια και την εναπόθεση σωματιδίων είναι κυμαίνεται μεταξύ 10 και 40eV.Επιπρόσθετα, έχει αποδειχθεί ότι τα σωματίδια που έχουν ενέργεια πάνω από τα 50eV μπορούν να οδηγήσουν στην βίαιη αποβολή του υλικού από την επιφάνεια του υμενίου. Αυτό όχι μόνο μειώνει τον ρυθμό εναπόθεσης αλλά στην περίπτωση πολυστοιχειακών υμενίων οδηγεί σε αλλαγή της στοιχειομετρίας καθώς είναι δυνατόν ένα στοιχείο να αποδομείται ευκολότερα από κάποιο άλλο.

<u>Θερμοκρασία Υποστρώματος:</u>

Αρκετοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την κρυσταλλικότητα του υμενίου και την εξάρτησή της από τη μορφολογία του. Η μορφολογία επιπλέον του υμενίου επηρεάζεται και από την θερμοκρασία του υποστρώματος. Έχει αποδειχθεί ότι θερμοκρασίες υποστρώματος μεταξύ 0,3 $m\ T$ και 0,5 $m\ T$ ($m\ T$: θερμοκρασίας τήξης του υμενίου) είναι ιδανικές για να εντείνουν την διάχυση των σωματιδίων προς την επιφάνεια. Για το λόγο αυτό με τις συγκεκριμένες τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων η εναπόθεση μπορεί να λάβει χώρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος (Willmott, 2004).

Ρυθμός Εναπόθεσης:

Οι μηχανισμοί ανάπτυξης λεπτών υμενίων εξηγούνται συχνά στη βιβλιογραφία με την χρήση της κινητικής μη αντιστρεπτών δράσεων. Αυτό προϋποθέτει ότι η παροχή μορίων από την αέρια φάση ξεπερνά το ποσοστό των μορίων που οδηγούνται σε καταστάσεις ισορροπίας. Αν και αυτό ισχύει στις μέτριες θερμοκρασίες ανάπτυξης λεπτών υμενίων, οι Tromp και Hannon επεσήμαναν ότι αυτό δεν είναι απαραίτητο να συμβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες ανάπτυξης. Η ανάπτυξη λεπτών υμενίων επηρεάζεται (α) από την διάχυση των σωματιδίων προς την επιφάνεια, η οποία είναι δυνατόν να δυσχεραίνεται κινητικά ή θερμοδυναμικά και να οδηγεί σε άμορφες ή πολυκρυσταλλικές εναποθέσεις, και (β) από τις υψηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης, όπου η εισερχόμενη ροή των σωματιδίων είναι οριακά μεγαλύτερη από τον ρυθμό εκρόφησης και είναι ίση ή ακόμη και μικρότερη από το ρυθμό με τον οποίο τα άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια του κρυστάλλου διαχέονται θερμοδυναμικά σε καταστάσεις ισορροπίας, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλούς ρυθμούς εναπόθεσης και βελτιωμένη κρυσταλλικότητα του υμενίου. Το παραπάνω μοντέλο γίνεται πιο σύνθετο εάν τα σωματίδια που προσκρούουν στην επιφάνεια του υποστρώματος έχουν ικανοποιητική κινητική ή/και εσωτερική ενέργεια, με αποτέλεσμα να μπορούν να τροποποιήσουν τοπικά την περιοχή γύρω από την οποία προσκρούουν. Η τροποποίηση οφείλεται στη μεταφορά ενέργειας στη περιοχή της επιφάνειας του πλέγματος του υμενίου. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι μπορεί να ενισχυθεί η επιφανειακή διάχυση των ατόμων, ενώ η εκρόφηση να παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Το τι ακριβώς συμβαίνει εξαρτάται άμεσα από το χρονοδιάγραμμα της ανάπτυξης και τις ενέργειες ενεργοποίησης αυτών των διαδικασιών (Tromp & Hannon, 2002) (Σταματάκη, 2006).

2.4.Εφαρμογές λεπτών υμενίων

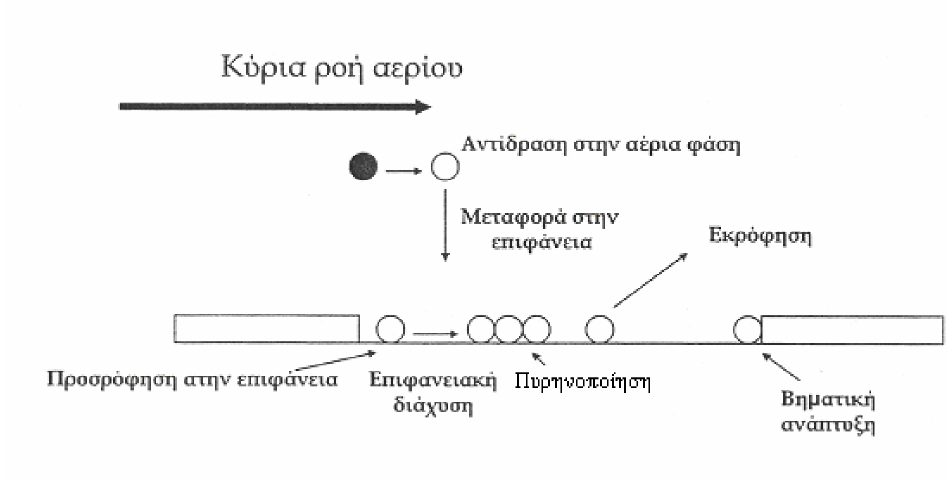
Η Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων είναι το μέσο και το κατάλληλο εργαλείο για την παραγωγή νέων προηγμένων υλικών και συστημάτων που παρουσιάζουν άγνωστες μέχρι σήμερα ιδιότητες. Σε πολλές περιπτώσεις δίνουν τη δυνατότητα να αναδειχθούν και να παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Αυτές οι νέες ιδιότητες καθιστούν τα λεπτά υμένια ιδανικά για ένα πλήθος επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα λεπτά υμένια είναι οι εξής :

• Μικροηλεκτρονική (FET-τρανζίστορ πεδίου)
• Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές
• Τηλεπικοινωνίες (κυματοδηγοί)
• Αισθητήρες
• Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις)
• Οπτοηλεκτρονική (ανιχνευτές φωτός, LEDs-δίοδοι εκπομπής)
• Οπτική (ανακλαστικές, αντι-ανακλαστικές, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ.).
• Επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών
• Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις κτλ.)

2.5.Κατασκευαστικές μέθοδοι λεπτών υμενίων

2.5.1.Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μια αμιγώς χημική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υλικά. Κατά την μέθοδο αυτή, λαμβάνει χώρα μια σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ υλικών που καλούνται πρόδρομα υλικά (precursors) και βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος στην περίπτωση του κλασσικού CVD. Υπάρχουν όμως και παραλλαγές της μεθόδου, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα κενού, ο οποίος αποτελεί κεντρικό τμήμα της πειραματικής διάταξης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αντιδραστήρες κενού είναι συστήματα τα οποία διαιρούνται σε τέσσερα επιμέρους τμήματα.
• Το δοχείο του αντιδραστήρα, στο οποίο αναπτύσσεται το υλικό.
• Τη διάταξη ανάμειξης των πρόδρομων υλικών.
• Την πηγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας, που οδηγεί στην έναρξη των χημικών αντιδράσεων.
• Το σύστημα απαγωγής των αερίων.
Τα παραπροϊόντα της μεθόδου θεωρούνται δηλητηριώδη, εύφλεκτα και διαβρωτικά με συνέπεια να απαιτείται η ανάπτυξη μιας ελεγχόμενης διαδικασίας απομάκρυνσης τους.



Εικόνα 4. Βασικές διεργασίες κατά τη χημική εναπόθεση από ατμό

Επίσης τα τοιχώματα των αντιδραστήρων είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε με την κατάλληλη ρύθμιση να θερμαίνονται ή να ψύχονται. Με την ψύξη των τοιχωμάτων μειώνεται η συσσωμάτωση και τα προβλήματα προσμίξεων που παρουσιάζονται από αποθέσεις στα τοιχώματα. Με τη θέρμανση εξάλλου, μειώνονται οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασιακές βαθμίδες (επιτυγχάνεται σταθερή τιμή της θερμοκρασίας σε όλο τον αντιδραστήρα) και κατά συνέπεια εμποδίζεται η δημιουργία περίπλοκων δευτερευουσών ανωστικών ροών που παρεμποδίζουν την εναπόθεση του υλικού.

Τέλος η δημιουργία κενού κρίνεται απαραίτητη για δυο λόγους:

1. Μειώνεται η πίεση του αερίου τόσο όσο τα άτομα του να έχουν μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή εντός του δοχείου του αντιδραστήρα, ώστε να μη μπορούν να δημιουργήσουν μέσω συγκρούσεων με το περιβάλλον αέριο κάποιο ανεπιθύμητο ίζημα.

2. Μειώνεται το επίπεδο «μόλυνσης» του υμενίου και ελέγχονται καλύτερα οι συνθήκες ανάπτυξής του. Ειδικότερα η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) ξεκινά με τη μεταφορά των πρόδρομων υλικών εντός του αντιδραστήρα, τη διάχυση και την προσρόφηση μέρους αυτών από την επιφάνεια. Στη συνέχεια με την εφαρμογή της κατάλληλης ενέργειας ξεκινά η χημική αντίδραση μεταξύ τους, η οποία μπορεί να λάβει χώρα τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος όσο και στον αέριο χώρο πάνω από την επιφάνεια. Συγκροτείται επομένως κρυσταλλικό πλέγμα και αρχίζει η δημιουργία στερεών λεπτών υμενίων. Τελικό στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης, η αέρια μεταφορά και απομάκρυνση τους από τον χώρο της αντίδρασης.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της CVD που χρησιμοποιούνται ευρέως:

- **AP-CVD (Atmospheric Pressure CVD).** Η διαδικασία της εναπόθεσης γίνεται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης.
- **AL-CVD (Atomic Layer CVD).** Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως Atomic Layer Epitaxy και ως Atomic Layer Deposition (ALD). Χαρακτηριστικό της AL-CVD είναι η ύπαρξη δυο πρόδρομων υλικών (π.χ. Al $(CH_3)_3$ και H_2O) τα οποία συμπληρώνουν το ένα το άλλο και εισάγονται εναλλακτικά εντός του δοχείου του αντιδραστήρα. Κανονικά, ένα από τα δύο πρόδρομα υλικά θα προσροφηθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, χωρίς όμως να μπορεί να αντιδράσει όταν απουσιάζει το δεύτερο υλικό. Καταφέρνει όμως να καλύψει μέρος της επιφάνειας η ανάπτυξη δε του υμενίου αρχίζει μόνο μετά την εισαγωγή και του δεύτερου πρόδρομου υλικού. Για αυτό το λόγο, με τη συγκεκριμένη διαδικασία εναπόθεσης επιτυγχάνεται έλεγχος του πάχους του υμενίου μέσω του αριθμού των κύκλων (επαναλήψεων εισαγωγής) των πρόδρομων υλικών. Η AL-CVD επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο του πάχους και της ομοιομορφίας του υμενίου.
- **AA-CVD (Aerosol Assisted CVD ή AA-CVD).** Σε αυτή την διαδικασία τα πρόδρομα υλικά μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω υγρού / αερίου aerosol και διεγείρονται με τη βοήθεια υπερήχων. Η AA-CVD είναι κατάλληλη στην περίπτωση μη πτητικών πρόδρομων υλικών.
- **LP-CVD (Low Pressure CVD).** Η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές πιέσεις (κάτω της ατμοσφαιρικής) με σκοπό την εξάλειψη των ανεπιθύμητων αντιδράσεων της αέριας φάσης και τη βελτίωση της ομοιομορφίας του υμενίου σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Ο ρυθμός εναπόθεσης καθορίζεται κυρίως από την ταχύτητα της αντίδρασης των πρόδρομων υλικών’
- **MO-CVD (Metal Organic CVD).** Βασίζεται σε ορφανό-μεταλλικά υλικά όπως είναι το αιθοξείδιο του τανταλίου για την παραγωγή Ta_2O_5. Στην περίπτωση που γίνεται κάτω υπό υπερύψηλό κενό καλείται Metal Organic Molecular Beam Epitaxy (Οργανομεταλλική επιταξία μοριακής δέσμης MOMBE).

- **PE-CVD (Plasma Enhanced CVD).** Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τη δημιουργία πλάσματος ως το μέσο βελτίωσης του ρυθμού της χημικής αντίδρασης μεταξύ των πρόδρομων υλικών. Με την εφαρμογή εναλλασσόμενου πεδίου υψηλής συχνότητας δημιουργείται το πλάσμα, το οποίο ιονίζει τα άτομα του αερίου και παράγει ιόντα και ηλεκτρόνια. Η PECVD χρησιμοποιείται για την παραγωγή ημιαγωγών λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών εναπόθεσης στις οποίες λειτουργεί.
- **RT-CVD (Rapid Thermal CVD).** Χαρακτηριστικό γνώρισμα της διαδικασίας αυτής είναι η θέρμανση του υποστρώματος με τη χρήση θερμαντικών λαμπτήρων ή ακόμη και με αλλά μέσα. Πιστεύεται ότι η θέρμανση μόνο του υποστρώματος αντί του αερίου ή των τοιχωμάτων του δοχείου αντίδρασης συντελεί στη μείωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων αέριας φάσης, που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό σωματιδίων.
- **RPE –CVD (Remote Plasma Enhanced CVD).** Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει αρκετές ομοιότητες με την PE-CVD με τη μόνη διαφορά ότι το υπόστρωμα πάνω στο οποίο εναποτίθεται το υλικό δεν βρίσκεται στη περιοχή της εκκένωσης του πλάσματος. Αυτό επιτρέπει τη λειτουργία της μεθόδου σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- **UHV-CVD (Ultra High Vacuum CVD).** Η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές πιέσεις της τάξης των 1 έως 10Pa.
- **L-CVD (Laser Induced CVD).** Η διάσπαση των μορίων στην επαγόμενη από laser χημική εναπόθεση ατμών, μπορεί να ενεργοποιηθεί:

α. Θερμικά (πυρολυτικό LCVD) όπου είτε το πρόδρομο υλικό είτε το υπόστρωμα θερμαίνεται τοπικά απορροφώντας την ενέργεια της δέσμης του laser και κατά συνέπεια έχουμε τη διάσπαση ή τη θερμική ενεργοποίηση των αντιδράσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Για τη διαδικασία αυτή γίνεται χρήση κυρίως laser εκπομπής στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος.

β. Μη Θερμικά (φωτολυτικό LCVD). Η χημική αντίδραση προωθείται από την επενέργεια φωτονίων υψηλής ενέργειας που παράγονται συνήθως με laser υπεριώδους ακτινοβολίας. Η ενέργεια της δέσμης του laser απορροφάται από τα αντιδρώντα, τα οποία φωτοδιασπώνται ή/και αντιδρούν φωτοχημικά μεταξύ τους στο υπόστρωμα. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πρακτικά γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελούν οι χαμηλοί ρυθμοί εναπόθεσης και η περιορισμένη διάθεση των κατάλληλων πρόδρομων ουσιών .

γ. Με συνδυασμό των δυο παραπάνω τρόπων (φωτοφυσικό LCVD).

Γενικότερα η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης με ατμούς (CVD) παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή ακόμη και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα επικαλύψεως μεγάλων επιφανειών και ο έλεγχος της ομοιομορφίας του πάχους των λεπτών υμενίων. Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα όπως είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες πολλές φορές δε και θερμική καταστροφή στα μεταλλικά υποστρώματα. Επιπλέον λόγω του περιορισμένου αριθμού πρόδρομων υλικών δεν είναι δυνατή η εναπόθεση οποιουδήποτε υλικού. Τέλος η χρήση διαβρωτικών και τοξικών αντιδραστηρίων αυξάνει την πιθανότητα να επηρεαστεί το υπόστρωμα, το οποίο πρέπει να είναι καθαρό και προστατευμένο από την ύπαρξη ανεπιθύμητων σωματιδίων που μπορούν να δράσουν ως καταστρεπτικοί παράγοντες στη χημική σύσταση του επιστρώματος. Στις μέρες μας η πλειοψηφία των εταιρειών που ασχολούνται με την ανάπτυξη λεπτών υμενίων χρησιμοποιούν τη μέθοδο της χημικής εναπόθεση ατμών με σκοπό την εναπόθεση λεπτών υμενίων πάνω σε επιφάνειες υλικών για την προστασία τους από φθορά και διάβρωση. Επιπλέον, η CVD παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας λεπτών υμενίων με συγκεκριμένες ιδιότητες σε αντίθεση με άλλες μεθόδους. Η ικανότητα της CVD να ελέγχει τη μικροδομή και/ή τη χημική σύσταση του εναποτιθέμενου υλικού την καθιστά ιδιαίτερα σημαντική για ορισμένες εφαρμογές, όπως είναι η εναπόθεση επικαλύψεων και ο σχηματισμός σύνθετων υλικών, σφαιρικών εξαρτημάτων, συνθετικών διαμαντιών, καταλυτών, πολυκρυσταλλικών και άμορφων υλικών και διάφορων διηλεκτρικών με υψηλό συντελεστή διηλεκτρικής σταθεράς k. Η πλειοψηφία των παραπάνω υλικών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των ημιαγωγών και των ηλεκτρονικών για την παραγωγή συστημάτων όπως για παράδειγμα φωτοβολταϊκών, οπτο-ηλεκτρονικών συσκευών κ.α. (Pierson, 1999) (Μπρίλης, 2004) (Agrawal, 2004)

2.5.2.Φυσική εναπόθεση ατμών (PVD)

Ο όρος φυσική εναπόθεση ατμών δόθηκε από τους συγγραφείς C.F. Powell, J.H.Oxley και J.M. Blocher Jr. στο βιβλίο τους «Vapor Deposition» του 1966 παρόλο που διαδικασίες PVD είχαν αναπτυχθεί νωρίτερα. Κατά τη μέθοδο της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD) η διαδικασία της ανάπτυξης λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ιόντων, ατόμων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος. Με τον όρο «φυσική μεταφορά» εννοείται ότι δεν λαμβάνει χώρα καμία χημική αντίδραση, όπως συμβαίνει στη Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD). Η φυσική εναπόθεση ατμών αφορά ξηρές μεθόδους εναπόθεσης σε περιβάλλον κενού ή σε περιβάλλον αερίου όπου το προς εναπόθεση υλικό βρίσκεται εντός ενός περιβάλλοντος υψηλής ενέργειας και εντροπίας έτσι ώστε σωματίδια (ιόντα, άτομα, μόρια) να διαφεύγουν από την επιφάνεια του. Απέναντι από το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά την ενέργεια των σωματιδίων που φθάνουν στην επιφάνεια του, επιτρέποντας τον σχηματισμό ενός στερεού επιστρώματος. Η ύπαρξη περιβάλλοντος κενού μέσα στο οποίο γίνεται η διαδικασία της εναπόθεσης εξυπηρετεί την ανεμπόδιστη από συγκρούσεις μεταφορά των σωματιδίων. Ουσιαστικά αυξάνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή των σωματιδίων. Καθώς τα σωματίδια έχουν την τάση να ακολουθούν μια ευθεία διαδρομή, τα εναποτιθέμενα με φυσικό τρόπο υμένια είναι τις περισσότερες φορές καλά διατεταγμένα.

Οι περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες αποτελούν μεθόδους της φυσικής εναπόθεσης ατμών και συνδυάζουν :

1. Μια μέθοδο εναπόθεσης του μετάλλου
2. Ένα αέριο όπως είναι το οξυγόνο, το μεθάνιο, το άζωτο κ.α.
3. Βομβαρδισμό με πλάσμα του υποστρώματος για τη δημιουργία πυκνού και σκληρού επιστρώματος.

Οι πιο χαρακτηριστικές τεχνικές της μεθόδου PVD είναι:

- **Θερμική εξάχνωση (Thermal Evaporation).** Για την κατασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation) σε περιβάλλον κενού. Η θερμική εξάχνωση χρησιμοποιεί μια ηλεκτρική αντίσταση, ένα ηλεκτρικό τόξο ή μια δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation) για τη θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού πάνω από το σημείο ζέσεως. Κατά συνέπεια οι ατμοί που προέρχονται από το θερμαινόμενο υλικό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του ψυχρού υποστρώματος υπό μορφή λεπτών υμενίων. Η συγκεκριμένη μέθοδος διακρίνεται για τους μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης (75μm/min) και τη σχετικά απλή και φθηνή διάταξη. Ανασταλτικός παράγοντας στην εφαρμογή της αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας, καθώς επίσης και η παρατηρούμενη μειωμένη πρόσφυση του υμενίου. Χρησιμοποιείται κυρίως για το σχηματισμό επικαλύψεων καθρεφτών, διακοσμητικών επιστρωμάτων, ηλεκτρικά αγώγιμων υμενίων και επικαλύψεων για προστασία από τη διάβρωση. Τέλος όταν χρησιμοποιείται για εναπόθεση μετάλλων καλείται Μεταλλοποίηση εν κενώ (vacuum metallization). Η θερμική εξάχνωση θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω.

- **Ιοντοβολή (sputtering).** Αποτελεί την πιο εμπορική μη θερμική τεχνική παραγωγής ημιαγώγιμων στρωμάτων. Η κύρια εφαρμογή της είναι η εναπόθεση υλικών τα οποία είναι δύσκολο να αναπτυχθούν με την CVD ή την MOCVD λόγω της έλλειψης κατάλληλων πρόδρομων υλικών. Στα παραπάνω υλικά περιλαμβάνονται οι μεταλλικές ωμικές συνδέσεις (όπως αλουμινίου, χαλκού, χρυσού και βολφραμίου), τα φράγματα διαχύσεως όπως είναι το TiN και οι ηλεκτρικοί μονωτές όπως είναι το SiO_2. (θα αναλυθεί εκτενέστερα στη συνέχεια)
- **Ιοντική επιμετάλλωση (Ion Plating).** Είναι μια υβριδική μέθοδος η οποία παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική εξάχνωση. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται πριν φθάσει στο υπόστρωμα. Ο ιονισμός των σωματιδίων επιτυγχάνεται είτε με εκκένωση αίγλης αερίου είτε συνηθέστερα με δημιουργία πλάσματος. Στην περίπτωση της ιοντικής επιμετάλλωσης με τη βοήθεια πλάσματος, τα ιόντα επιταχύνονται λόγω του υψηλού αρνητικού δυναμικού (5kV) που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα. Τα επιταχυνόμενα ιόντα και τα υψηλής ενέργειας ουδέτερα άτομα λόγω των φαινομένων ανταλλαγής φορτίου μέσα στο πλάσμα εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος με ένα εύρος ενεργειών. Σημαντική ιδιότητα των υμενίων που παράγονται με τη συγκεκριμένη τεχνική και παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές είναι η καλή σύμφυση τους με το υπόστρωμα εξαιτίας του συνεχούς βομβαρδισμού από ιόντα που απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του

υποστρώματος. Η ιοντική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων αυτών όπως του τιτανίου, αργιλίου, χαλκού, χρυσού και παλλαδίου. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παραγωγή θαλάμων ακτίνων X (X-Ray tubes), παρεμβυσμάτων από αργίλιο για θαλάμους κενού, διακοσμητικών ειδών, εξαρτημάτων για αεροδιαστημικές εφαρμογές κ.α.

- **Παλμική εναπόθεση με laser (PLD).** Κατά τη διαδικασία αυτή ένας στερεός στόχος, με τη βοήθεια ενός laser παλμικής λειτουργίας, αποδομείται με αποτέλεσμα την παραγωγή πλάσματος και την εναπόθεση σωματιδίων του πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μια δέσμη ακτινοβολίας (συνήθως υπεριώδους) προερχόμενη από ένα σύστημα laser υψηλής ενέργειας εστιάζεται με τη βοήθεια φακών και μέσω του παραθύρου εισόδου του θαλάμου εναπόθεσης, πάνω στην επιφάνεια του στόχου υπό γωνία 45^o. Ένας τρόπος για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη αποδόμηση του στόχου ένας τρόπος είναι η σάρωση του στόχου από τη δέσμη του laser , ενώ ένας άλλος τρόπος είναι ο ίδιος ο στόχος να περιστρέφεται ή/και να μετακινείται. Απέναντι από το στόχο και σε απόσταση 3-5cm τοποθετείται το υπόστρωμα, πάνω στο γίνεται η εναπόθεση του υλικού. Το υπόστρωμα στηρίζεται σε μια διάταξη, η οποία έχει τη δυνατότητα να το θερμαίνει ομοιόμορφα. Η θερμοκρασία του υποστρώματος κυμαίνεται από RT (Room Temperature-Θερμοκρασία Περιβάλλοντος) έως τους 800 ^{0}C . Σε αντίθεση με την απλότητα της πειραματικής διάταξης με σκοπό την Παλμική Εναπόθεση Λεπτών Υμενίων με Laser (PLD), τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τις διεργασίες της μεθόδου είναι ιδιαιτέρως πολύπλοκα. Τα φαινόμενα αυτά δεν περιλαμβάνουν μόνο την φυσική αλληλεπίδραση laser-στόχου από την επίδραση της υψηλής ενέργειας παλμικής ακτινοβολίας πάνω στο στερεό στόχο αλλά το σχηματισμό πλάσματος από σωματίδια υψηλών ενεργειών και ακόμη, τη μεταφορά του αποδομημένου υλικού μέσω του πλάσματος πάνω στην επιφάνεια του θερμαινόμενου υποστρώματος. Η ανάπτυξη λεπτών υμενίων μέσω της μεθόδου της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser διακρίνεται στα τέσσερα ακόλουθα στάδια :
  - Αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας laser με το στόχο
  - Δυναμική των προς αποδόμηση υλικών
  - Εναπόθεση των αποδομημένων υλικών στο υπόστρωμα

- Πυρηνοποίηση και ανάπτυξη του λεπτού υμενίου πάνω στην επιφάνεια του επιλεγμένου υποστρώματος.

♦ **Electron beam evaporation.** Η εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων, που παράγεται από διάπυρο νήμα βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου. Έτσι δημιουργείται τοπικά σε μια επιφάνεια διαμέτρου 1 – 2 mm μια μικρή λίμνη αναβράζοντος υλικού που εξατμίζεται. Οι ατμοί συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο. Τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να εξατμιστούν με τον τρόπο αυτό, ενώ σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η επιτυχής εξάτμιση ακόμα και πολύ δύστηκτων μετάλλων όπως το βολφράμιο. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο σχετικά μικρός κώνος εκπομπής και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού εξάτμισης από το ρεύμα της δέσμης ηλεκτρονίων.

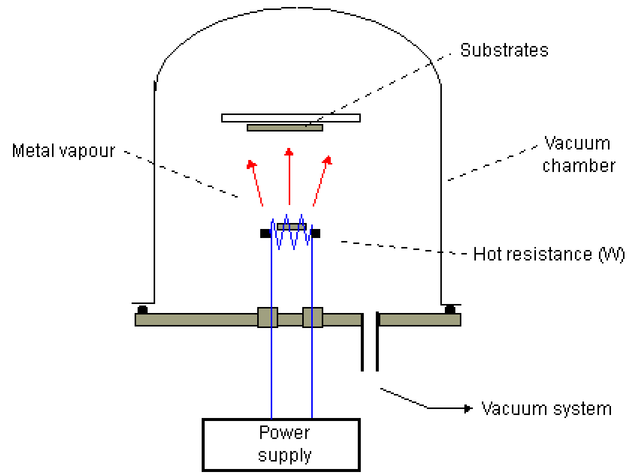
♦ **Απόθεση καθοδικού τόξου (Cathodic Arc Deposition).** Η απόθεση καθοδικού τόξου είναι ένα είδος απόθεσης ιοντικής δέσμης κατά την οποία μία ηλεκτρική εκκένωση δημιουργείται και αποσπά ιόντα από τη κάθοδο. Χρησιμοποιείται πολύ για τη σύνθεση τρομερά σκληρών υμενίων με σκοπό τη προστασία της επιφάνειας κοπτικών εργαλείων. Μία μεγάλη ποικιλία λεπτών σκληρών και νανοδομημένων υμενίων μπορεί να συντεθεί με τη χρήση αυτής της τεχνολογίας : TiN, TiAlN, CrN, ZrN, TiAlSiN και άλλα. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται αρκετά εκτεταμένα επίσης για απόθεση ιόντων άνθρακα για τη δημιουργία υμενίων άνθρακα με δομή διαμαντιού. Λόγω του ότι τα ιόντα αποσπώνται από την επιφάνεια μέσω κρούσης, αυτά δεν είναι μονοατομικά, αλλά μεγαλύτερα συσσωματώματα ατόμων που εκτοξεύονται από την κάθοδο. Για το λόγο αυτό, το συγκεκριμένο σύστημα απαιτεί ένα είδος φίλτρου που " φιλτράρει" τα συσσωματώματα ατόμων από τη δέσμη πριν την απόθεση.

<u>**2.5.2.1.Θερμική εξάχνωση (thermal evaporation)**</u>

Κύριο χαρακτηριστικό της τεχνικής θερμικής εξάχνωσης υπό κενό, είναι η ανάπτυξη των επιστρώσεων σε θάλαμο πολύ υψηλών θερμοκρασιών. Η εναπόθεση πραγματοποιείται σε τρία βασικά στάδια:

1. Στο θάλαμο δημιουργούνται συνθήκες κενού, δηλαδή η πίεση του θαλάμου διατηρείται σε τιμές χαμηλότερες των 10^{-3} Pa.
2. Το προς εναπόθεση υλικό εναποθέτης, το οποίο υφίσταται μέσα στο θάλαμο σε στερεή κατάσταση (στόχος), εξαχνώνεται. Η εξάχνωση επιτυγχάνεται με την θέρμανση του εναποθέτη είτε μέσω ωμικών αντιστάσεων, είτε με γεννήτρια υψηλών συχνοτήτων, είτε με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων ή με δέσμη laser.
3. Ατμοί του υλικού του εναποθέτη τείνουν να συμπυκνώνονται επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, σχηματίζοντας έτσι την επικάλυψη. Λόγω των συνθηκών κενού, στο θάλαμο το προς εξάχνωση υλικό παραμένει υπό μορφή σωματιδίων (ατόμων), τα οποία δε συγκρούονται μεταξύ τους, αλλά κινούνται σε ευθείες γραμμές προς το υπόστρωμα που τοποθετείται μπροστά από το στόχο και σε απόσταση 20-50 cm απ' αυτόν.

Κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης, τα άτομα του εξαχνωμένου υλικού κινούνται προς το υπόστρωμα με κινητική ενέργεια αντίστοιχη της θερμοκρασίας του θαλάμου. Εκεί αποβάλλουν την ενέργειά τους και η θερμοκρασία του υποστρώματος αυξάνεται (συνήθως ~500 °C). Η επιφάνεια του υποστρώματος βομβαρδίζεται από τα άτομα που κινούνται κατά τυχαίο τρόπο και η εναπόθεσή τους αρχίζει σε σημεία της επιφάνειας, στα οποία υπάρχουν κρυσταλλικές ατέλειες ή ακαθαρσίες και οι οποίες δρουν ως σημεία έναρξης της εναπόθεσης. Αυτή η τεχνική υλοποιείται σε θάλαμο υψηλού κενού της τάξης του 10^{-7} Torr έτσι ώστε να επιτρέψει στον ατμό να φτάσει στο υπόστρωμα χωρίς να υπάρξουν φαινόμενα σκέδασης ή τριβής με άλλα άτομα του αερίου, τα οποία βρίσκονται στον θάλαμο.



Εικόνα 5. Θερμική εξάχνωση

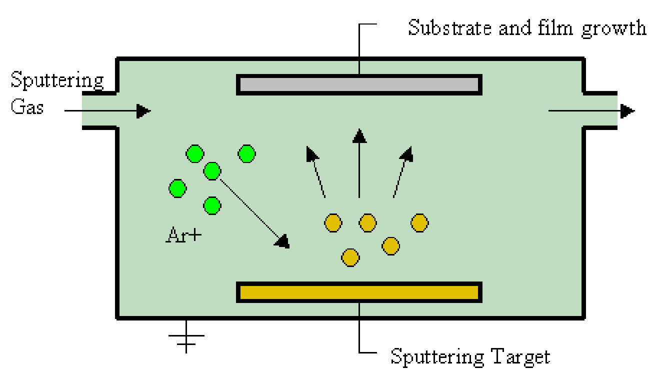
2.5.2.2.Ιοντοβολή (sputtering)

Οι μονάδες sputtering διακρίνονται σε DC και RF. Οι πρώτες χρησιμοποιούνται για την παρασκευή δειγμάτων που είναι αγώγιμα (κυρίως μέταλλα) ενώ οι δεύτερες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην ανάπτυξη υμενίων κεραμικών υλικών. Η αρχή λειτουργίας των δύο διατάξεων είναι παρόμοια, ωστόσο στις πρώτες η τάση είναι συνεχής και στις δεύτερες εναλλασσόμενη με συχνότητα στη περιοχή των ραδιοκυμάτων (Radiofrequency). Οι DC μονάδες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απόθεση μη αγώγιμων υλικών, διότι αυτά δρουν σαν πυκνωτές. Αν ο στόχος είναι μονωτής, τότε το αγώγιμο ηλεκτρόδιο της καθόδου που βρίσκεται πίσω από αυτόν έλκει αρχικά τα θετικά ιόντα του αργού που συσσωρεύονται στην ανακλώμενη επιφάνεια του στόχου. Αυτό το θετικό φορτίο που συσσωρεύεται έχει σαν αποτέλεσμα να απωθεί τα θετικά ιόντα αργού που καταφθάνουν στην επιφάνεια του στόχου. Η συσσώρευση του φορτίου φθάνει τελικά σε τέτοιο βαθμό που διακόπτεται ολοκληρωτικά η διαδικασία. Έχουμε στην ουσία έναν πλήρως φορτισμένο πυκνωτή.

Για να συνεχιστεί η διαδικασία sputtering θα πρέπει να αναστρέψουμε τη πολικότητα της πηγής, ώστε η κάθοδος να γίνει άνοδος, να έλξει αρκετά ηλεκτρόνια που θα εξουδετερώσουν το συσσωρευμένο θετικό φορτίο της επιφάνειας του στόχου για να συνεχιστεί η διαδικασία με αναστροφή πάλι της πολικότητας. Τα ηλεκτρόνια λόγω της πολύ μικρής μάζας τους συγκριτικά με τη μάζα των θετικών ιόντων επιταχύνονται πολύ πιο γρήγορα από τα θετικά ιόντα. Θα πρέπει η συχνότητα που εφαρμόζουμε να είναι αρκετά μεγάλη, ώστε τα θετικά ιόντα να μην προλαβαίνουν να αλλάξουν κατεύθυνση από το ανάστροφο πεδίο (αυτό που κατευθύνει τα ιόντα μακριά από το στόχο). Για αυτό το λόγο η συχνότητα που χρησιμοποιούμε είναι της τάξης των MHz.

Βασική κυκλωματική διαφορά της RF magnetron από τη DC είναι η ύπαρξη κυκλώματος προσαρμογής στη πρώτη. Λόγω του ότι η τάση είναι εναλλασσόμενη στην RF sputtering, αυτή συμπεριφέρεται εν μέρη σαν χωρητικότητα και εν μέρει σαν ωμική αντίσταση. Ο χωρητικός χαρακτήρας της συσκευής δημιουργεί ανάκλαση ενός μέρους της ισχύος που παρέχουμε (παρέχει άεργο ισχύ στο σύστημα) με αποτέλεσμα να χρειάζεται η πηγή να παρέχει μεγαλύτερο ρεύμα για την απόδοση της ίδιας πραγματικής ισχύος στο σύστημα με την περίπτωση όπου δεν είχε χωρητικό χαρακτήρα. Η λύση είναι φυσικά η χρήση επαγωγής που θα αντισταθμίζει τη συμπεριφορά της χωρητικότητας που επιδεικνύει το σύστημα. Μ' αυτό το τρόπο η πηγή είναι σαν να βλέπει μια αντίσταση και το ρεύμα που θα αναγκάζεται να παρέχει είναι πολύ μικρότερο. Η επαγωγή είναι ρυθμιζόμενη γιατί η συμπεριφορά του πλάσματος είναι διαφορετική ανάλογα με τις συνθήκες απόθεσης (γεωμετρία του στόχου, πίεση του αερίου). Στο κύκλωμα προσαρμογής χρησιμοποιούνται επίσης πυκνωτές για την ακριβή προσαρμογή της πηγής με το θάλαμο sputtering και για τυχόν επαγωγική συμπεριφορά των αγωγών διασύνδεσης.

Πλεονεκτήματα της DC magnetron sputtering έναντι της απλής sputtering είναι η επίτευξη υψηλών ρυθμών απόθεσης (μέχρι και 1μm/min για επιστρώσεις αλουμινίου), η μικρότερη τάση λειτουργίας και η μικρότερη πίεση του χρησιμοποιούμενου αερίου Ar, κάτι που αφενός αυξάνει την κατευθυντικότητα των ατόμων που εξοστρακίζονται από το στόχο, με αποτέλεσμα να αυξάνει και ο ρυθμός απόθεσης και αφετέρου επιμηκύνει τη ζωή των αντλιών κενού.



Εικόνα 6. Magnetron sputtering

2.5.2.3.Σύγκριση ιοντοβολής και θερμικής εξάχνωσης

Οι σημαντικότερες διαφορές που εντοπίζονται ανάμεσα στις δύο μεθόδους είναι οι παρακάτω:

1. Η πίεση εναπόθεσης διαφέρει σημαντικά. Στη θερμική εξάχνωση το εύρος πίεσης είναι 10^{-3}- 10^{-10} Torr, ενώ στην ιοντοβολή είναι περίπου 100 Torr. Τα άτομα και τα μόρια στο θάλαμο εναπόθεσης δεν συγκρούονται μεταξύ τους, ενώ στην ιοντοβολή συγκρούονται πριν φτάσουν στην επιφάνεια που αναπτύσσεται πάνω στο υπόστρωμα.
2. Η εξάχνωση είναι μία διαδικασία που περιγράφεται από τις θερμοδυναμικές εξισώσεις, ενώ η ιοντοβολή όχι.
3. Η επιφάνεια που αναπτύσσεται στην εξάχνωση δεν είναι ενεργή, ενώ στην ιοντοβολή η επιφάνεια υπόκειται συνεχώς σε βομβαρδισμό ιόντων και κατά συνέπεια είναι υψηλά ενεργή.
4. Τα λεπτά υμένια που προκύπτουν από την εξάχνωση αποτελούνται από μεγαλύτερους κόκκους, ενώ στην ιοντοβολή οι κόκκοι είναι μικρότεροι και προσφύονται καλύτερα στο υπόστρωμα (Guozhong, 2004).

2.5.3. Επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy)

Η τεχνική αυτή είναι η πλέον εξελιγμένη τεχνική απόθεσης λεπτών υμενίων . Πρόκειται για τεχνική εξάτμισης που γίνεται με πολύ αργό ρυθμό (περίπου 1 ατομικό επίπεδο/min) σε υπερυψηλό κενό (ultra-high vacuum- UHV, 10^{-10} – 10^{-11} Torr). Η λέξη επιταξία δείχνει ότι η ανάπτυξη γίνεται πάνω σε μονοκρυσταλλικό υπόστρωμα και το υμένιο έχει τις ίδιες πλεγματικές σταθερές με το υπόστρωμα. Ένα σύστημα MBE αποτελείται από σύνθετα συστήματα κενού και απαιτεί υψηλή καθαρότητα των συνθηκών λειτουργίας. Γύρω από το υπόστρωμα όπου θα αναπτυχθεί το υμένιο βρίσκονται οι πηγές (στόχοι) από το υλικό του ημιαγωγού και των προσμίξεων. Τα υλικά αυτά βρίσκονται είτε σε χωνευτήρια (κελιά) τύπου Knudsen για θερμική εξάτμιση είτε είναι τοποθετημένα πάνω στην υδρόψυκτη θήκη πυροβόλων ηλεκτρονίων.

Η μέθοδος MBE χρησιμοποιεί στερεούς στόχους και έχει αποδειχτεί να είναι πολύ αποτελεσματική στην ανάπτυξη υμενίων πολλών ημιαγωγών III-V με συναπόθεση, όπως π.χ. GaAs. Τα συστήματα MBE χρησιμοποιούνται από τα 1984 στη παραγωγή διόδων

Laser GaAs και από το 1986 στη παρασκευή μονολιθικών ολοκληρωμένων μικροκυματικών κυκλωμάτων και διπολικών τρανζίστορ ισχύος (Παππάς, 2008).

2.5.4.Spin coating

Η διαδικασία spin coating χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ομοιόμορφων λεπτών υμενίων μόνο σε επίπεδα υποστρώματα. Εν συντομία, κατά τη διαδικασία spin coating, τοποθετείται μια ποσότητα διαλύματος πάνω στο υπόστρωμα, το οποίο στη συνέχεια περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα έτσι ώστε να εξαπλωθεί το υγρό μέσω της φυγόκεντρου δύναμης. Η συσκευή που χρησιμοποιείται για το spin coating ονομάζεται spin coater. Η περιστροφή συνεχίζεται ακόμη και όταν το υγρό "φεύγει από τις άκρες του υποστρώματος, μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος του υμενίου. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι συνήθως πτητικό και ταυτόχρονα εξατμίζεται. Όσο πιο υψηλή είναι η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος, τόσο πιο λεπτό γίνεται υμένιο. Το πάχος του υμενίου εξαρτάται επιπλέον και από τη συγκέντρωση του διαλύματος και του διαλύτη. Η τεχνική spin coating χρησιμοποιείται ευρέως στις μικροκατασκευές, όπου και χρησιμεύει στη δημιουργία λεπτών υμενίων με πάχη μικρότερα των 10 nm. Επίσης, χρησιμοποιείται πολύ στη φωτολιθογραφία για την απόθεση φωτοευαίσθητων στρωμάτων περίπου 1μm πάχους (Παππάς, 2008).

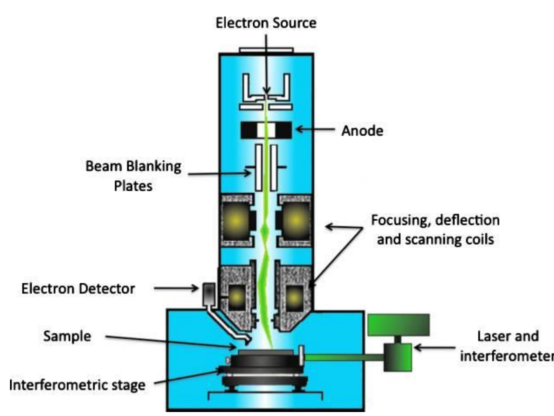
2.5.5.Λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης

Η λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης είναι μια μέθοδος δημιουργίας δομών σε υμένιο με τη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων. Η δέσμη σαρώνει μια επιφάνεια καλυμμένη από το λιθογραφικό υμένιο. Το υμένιο αυτό έχει τις ιδιότητες των λιθογραφικών υλικών της οπτικής λιθογραφίας, είναι δηλαδή ευαίσθητο στη δέσμη ηλεκτρονίων και ανθίσταται στην εγχάραξη του υποστρώματος. Η έκθεση μεταβάλλει τη διαλυτότητά του επιτρέποντας την επιλεκτική απομάκρυνσή είτε των εκτεθειμένων περιοχών (θετικού τόνου λιθογραφία) είτε των μη εκτεθειμένων περιοχών (αρνητικού τόνου λιθογραφία). Οι δομές που δημιουργούνται στο λιθογραφικό υμένιο μεταφέρονται με τεχνικές εγχάραξης στο υπόστρωμα Η δημιουργία του σχήματος στο λιθογραφικό υλικό γίνεται με καθοδήγηση της δέσμης από υπολογιστή στον οποίο υπάρχει το σχέδιο που πρόκειται να εγγραφεί. Είναι μία από τις μεθόδους λιθογραφίας χωρίς μάσκα (Maskless lithography, ML). Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η υψηλή ανάλυση αφού δεν υπάρχει το όριο του μήκους κύματος της οπτικής λιθογραφίας. Η δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να εστιαστεί σε διάμετρο μερικών nm και να κατευθυνθεί με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικών ή ηλεκτροστατικών φακών. Αυτό είναι και το μεγάλο πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών αφού μπορούν να γράψουν σχέδια στο λιθογραφικό υμένιο με μεγάλη ανάλυση. Το μειονέκτημα είναι ο μεγάλος χρόνος εγγραφής. Εργαλεία που χρησιμοποιούν εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων έχουν παίξει σημαντικό ρόλο στη βιομηχανία των ημιαγωγών για πολλά χρόνια. Το αρχικό σχέδιο του ολοκληρωμένου κυκλώματος δημιουργείται με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού σχεδίασης (computer aided design system, CAD). Τα δεδομένα που προκύπτουν υφίστανται επεξεργασία και μορφοποιούνται ώστε να μπορούν να διαβαστούν από το σύστημα λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης. Στη συνέχεια, το σύστημα εγγραφής γράφει το τελικό σχέδιο.

Ένα σύστημα εγγραφής ηλεκτρονικής δέσμης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δυο τρόπους:

- Εγγραφή μάσκας λιθογραφίας
- Κατευθείαν εγγραφή στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα

Στην οπτική λιθογραφία με προβολή όπου το σχέδιο που φέρει η μάσκα σμικρύνεται 4 έως και 10 φορές οι απαιτήσεις για μικρές δομές στη μάσκα δεν είναι τόσο μεγάλες όσο στην απευθείας εγγραφή και στην λιθογραφία νανοαποτυπώματος που είναι τεχνολογίες 1X. Στη λιθογραφία NGL αντί της κλασικής φωτομάσκας γυαλιού χρησιμοποιούνται άλλου τύπου μάσκες, λεπτές μεμβράνες ή ανακλαστικές μάσκες με σύνθετα υποστρώματα. Στις παραπάνω περιπτώσεις απαιτούνται μάσκες πολύ υψηλής ακρίβειας. Τα συστήματα εγγραφής με δέσμη ηλεκτρονίων είναι ο μόνος δρόμος για την κατασκευή μασκών τόσο υψηλών απαιτήσεων (Τσικρίκας, 2009).



Εικόνα 7. Λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης

Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

3.1.Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)

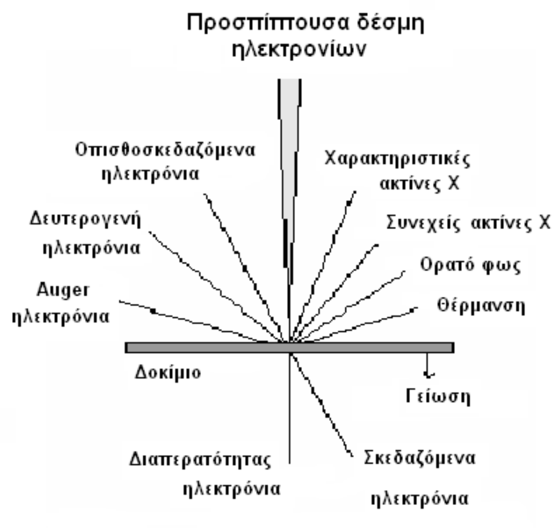
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του ‘30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από την διάμετρο της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα, το ρεύμα της δέσμης, τη μεγέθυνση του ειδώλου, τον τύπο των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση και τα σφάλματα του φακού. Με την χρήση νήματος βολφραμίου η διακριτική ικανότητα είναι της τάξεως λίγων nm. Τα τελευταία χρόνια με την χρήση πηγών τύπου FEG (Field Emission Gun) η βέλτιστη διακριτική ικανότητα προσεγγίζει τα 0.5 nm.Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλοεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

1) Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
2) Διάμετρο της δέσμης (spot size)
3) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
4) Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)



Εικόνα 8. Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης - δείγματος

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν:

1) Φόρτιση (Charging). Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)

2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

4) Θέρμανση του δείγματος

Εικόνα 9. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1) Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων (Φασσέας) (Κυριακίδης & Μπίνας, 2014) (Ηλιόπουλος & Καλαιτζίσης , 2015).

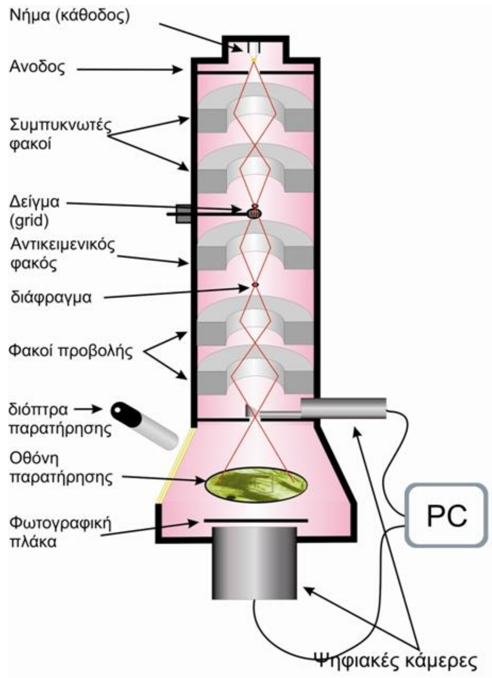
3.2.Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission Electron Microscopy)

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης η πηγή ηλεκτρονίων αποτελείται ένα νήμα βολφραμίου (ή ακίδα LaB_6) που με την πυράκτωσή, όταν περάσει από αυτό ηλεκτρικό ρεύμα, εκπέμπει ηλεκτρόνια. Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο, και της ανόδου, εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως της τάξης των 60-100 kV) η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η πορεία των ηλεκτρονίων, ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στους οποίους αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου τους (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο παρασκεύασμα.

Οι κύριες ρυθμίσεις σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης επιτυγχάνονται με:

1. τον συγκεντρωτή φακό (condenser lens), εστίαση της δέσμης στο παρασκεύασμα.
2. τον αντικειμενικό φακό (objective lens), εστίαση της εικόνας στην οθόνη.
3. τον ενδιάμεσο ή και φακό προβολής (intermediate, projector lens) για τη ρύθμιση της μεγέθυνσης.

Η εικόνα σχηματίζεται πάνω σε μια οθόνη επικαλυμμένη με φωσφορίζουσα ουσία η οποία διεγείρεται από τα ηλεκτρόνια που πέφτουν επάνω της, αφού αυτά διαπεράσουν το παρασκεύασμα. Τα σημεία του παρασκευάσματος που δεν είναι διαπερατά από τα ηλεκτρόνια, μας δίνουν σκοτεινές περιοχές (ηλεκτρονιόφιλες, ηλεκτρονιακά πυκνές, electron dense) ενώ αντίθετα τα διαπερατά σημεία (ηλεκτρονιακά διαφανή, electron lucent) μας δίνουν φωτεινές περιοχές. Αυτή η διαφοροποίηση επιτυγχάνεται με την εκλεκτική «χρώση» του παρασκευάσματος



Εικόνα 10.Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης

Φυσικά αυτές τις εικόνες εκτός του ότι μπορούν να παρατηρηθούν απ' ευθείας στην οθόνη του μικροσκοπίου, μπορούν και να απεικονισθούν με τις ειδικές φωτογραφικές μηχανές που είναι πάντα ενσωματωμένες στα μικροσκόπια. Τα πιο σύγχρονα μικροσκόπια διαθέτουν ενσωματωμένη ψηφιακή κάμερα και μικροϋπολογιστή και έτσι μπορεί να γίνει απευθείας ψηφιοποίηση και αποθήκευση της εικόνας. Επειδή τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα, το όλο σύστημα, πηγή ηλεκτρονίων, φακοί, παρασκεύασμα, οθόνη και σύστημα φωτογράφησης πρέπει να βρίσκονται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-4} Torr τουλάχιστον. Ο τρόπος που λειτουργεί το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, μας θέτει πολλούς περιορισμούς ως προς τη φύση των δειγμάτων που μπορούμε να παρατηρήσουμε. Έτσι ένα δείγμα για να είναι δυνατό να παρατηρηθεί με το κλασσικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης και με τις κλασσικές μεθόδους θα πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

α. να αντέχει σε υψηλό κενό,

β. να είναι σταθερό στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων,

γ. να είναι αρκετά λεπτό για να μπορούν να το διαπερνούν τα ηλεκτρόνια, και δ. να επιτρέπει τη διαφορική σκέδαση των ηλεκτρονίων.

Αυτές οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα παρασκεύασμα, μας περιορίζουν στο να μπορούμε να εξετάσουμε μόνο μονιμοποιημένα δείγματα (νεκρά), αφυδατωμένα, κομμένα σε πολύ λεπτές τομές (πάχος 50-100 nm) και «χρωματισμένα» με «χρωστικές» που περιέχουν βαριά μέταλλα, όπως για παράδειγμα είναι ο μόλυβδος και το ουράνιο.

3.3.Περίθλασιμετρία ακτίνων (X-Ray Diffraction)

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν από τον Wilhelm Röntgen το 1895 όταν διαπίστωσε πειραματικά ότι πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος περίπου10^{-10} m. Κατά την ίδιο περίοδο περίπου άρχισε να μορφοποιείται η ιδέα στην επιστημονική κοινότητα ότι τα άτομα σε ένα κρυσταλλικό στερεό είναι διευθετημένα στις θέσεις ενός πλέγματος, σε μια κατά κανονικά διαστήματα επαναλαμβανόμενη διάταξη. Μάλιστα η εκτιμώμενη απόσταση μεταξύ των ατόμων θεωρήθηκε ότι ήταν στην περιοχή των Å (1Å=10^{-10} m). Συνδυάζοντας τις δύο αυτές ιδέες ο Max von Laue πρότεινε το 1912 ότι θα ήταν δυνατό ένας κρύσταλλος να αποτελέσει ένα είδος τρισδιάστατου φράγματος περίθλασης ακτίνων Χ. Επομένως, μια δέσμη ακτίνων Χ θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση από τα μεμονωμένα άτομα ενός κρυστάλλου ενώ τα σκεδασθέντα κύματα θα μπορούσαν να συμβάλλουν όπως συμβάλλουν τα φωτεινά κύματα από ένα φράγμα περίθλασης. Στην πραγματικότητα, αυτό που παρατήρησε ο von Laue ήταν το γεγονός ότι όταν μια δέσμη ακτίνων Χ προσέπιπτε πάνω σε ένα κρυσταλλικό στερεό τότε οι διερχόμενες από αυτό ακτίνες αποτυπώνονταν σε ένα φωτογραφικό χαρτί με την μορφή κουκίδων που παρουσιάζονταν σε συγκεκριμένες θέσεις . Η σπουδαιότητα αυτής της παρατήρησης έγκειται στο γεγονός ότι αποτέλεσε την πρώτη φορά που συσχετίστηκε η περίθλαση των ακτίνων Χ με τη δομή ενός υλικού.

Οι ακτίνες Χ, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα οπότε όταν προσπίπτουν στα άτομα επάγουν ηλεκτρική διπολική ροπή σε κάθε ένα από αυτά. Στη συνέχεια τα άτομα, τα οποία λειτουργούν ως δίπολα, σκεδάζουν τις ακτίνες Χ προς όλες τις κατευθύνσεις. Έτσι, αυτές λόγω της σκέδασης διαδίδονται στο χώρο σαν ομόκεντροι κύκλοι. Όμοια είναι η συμπεριφορά των ακτίνων Χ και στις τρεις διαστάσεις, όταν δηλαδή έχουμε να κάνουμε με ένα κρύσταλλο, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, όπου όλα τα άτομα τα οποία βρίσκονται στο ίδιο κρυσταλλικό επίπεδο σκεδάζουν προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις. Οι σκεδαζόμενες όμως ακτίνες συμβάλλουν σε ορισμένες κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα σε αυτές τις κατευθύνσεις, λόγω ακριβώς της συμβολής, η έντασή τους να είναι πολύ μεγαλύτερη. Οι κατευθύνσεις στις οποίες συμβαίνει η συμβολή δίνονται από τη γνωστή εξίσωση που αναφέρεται και ως νόμος του Bragg και είναι η εξής:

$$\boldsymbol{n\,\lambda = 2\,d\,\sin\theta}$$

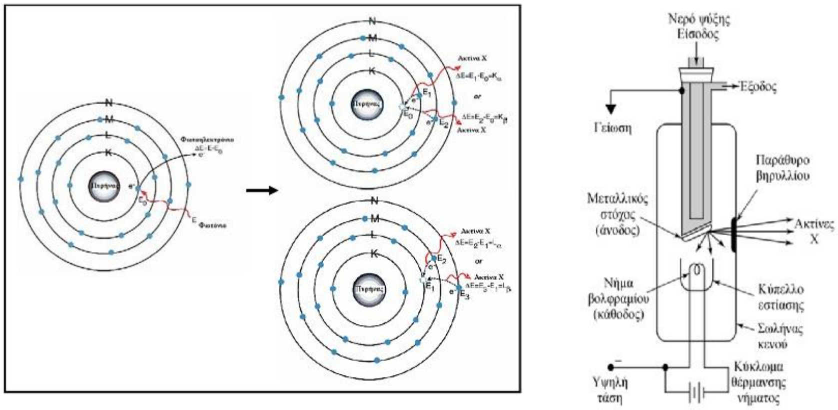
όπου λ: το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

d: η απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων σε συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση

θ: η γωνία περίθλασης και

n: ένας φυσικός αριθμός (n=1, 2, 3….)

Η εξίσωση αυτή, εφαρμογή της οποίας γίνεται σε όλα τα περιθλασίμετρα και αποτελεί το σημαντικότερο εργαλείο για τη συσχέτιση των γωνιών περίθλασης των ακτίνων Χ με τη δομή ενός κρυστάλλου. Από τη συγκεκριμένη εξίσωση είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα, έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση dhkl μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller (hkl) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος. Η περίθλαση των ακτίνων Χ θεωρείται ως η πιο σημαντική τεχνική για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής στερεών. Την δομή των ορυκτών μπορούμε να πάρουμε κατά την περίθλαση των ακτίνων Χ πάνω σε μονοκρυστάλλους ορυκτών ή σε σκόνη. Παρέχει τη δυνατότητα επακριβούς μέτρησης της αποστάσεως μεταξύ των επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και τον προσδιορισμό της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας. Επίσης, χρησιμοποιείται και για αναλύσεις ρουτίνας με βάση τη σύγκριση των φασμάτων του αναλύτη με πρότυπα φάσματα ενώσεων από βάσεις δεδομένων. Τέλος, έχει βρει ευρεία εφαρμογή και για στην ποσοτική ανάλυση μιγμάτων με χρήση του λόγου υψών των κορυφών και σύγκρισή τους με αντίστοιχους λόγους των ίδιων μιγμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Επομένως, χρησιμοποιούμε την περίθλαση των ακτίνων X για να πάρουμε πληροφορίες δομής ενός κρυστάλλου ορυκτού ή για ανάλυση ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος (Καραμπάς, 2007).



Εικόνα 11. Μέθοδος XRD

Κεφάλαιο 4:Αλουμίνιο & Οξείδιο του αλουμινίου

4.1.Αλουμίνιο

Το αργίλιο ή αλουμίνιο (Aluminium) είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Al και ατομικό αριθμό 13. Είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο στοιχείο που ανήκει στην ομάδα III_A (13) του περιοδικού συστήματος μαζί με το βόριο. Είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης και συνολικά το τρίτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο συνολικά στον πλανήτη, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Κατά βάρος αποτελεί περίπου το 8% του στερεού φλοιού. Ωστόσο είναι πολύ δραστικό χημικά ώστε να βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο. Αντίθετα, βρίσκεται ενωμένο σε πάνω από 270 διαφορετικά ορυκτά. Η κύρια πηγή για τη βιομηχανική παραγωγή του μετάλλου είναι ο βωξίτης. Το μεταλλικό αλουμίνιο έχει (φαινομενικά) μεγάλη ικανότητα στο να αντιστέκεται στη διάβρωση. Αυτό στην ουσία συμβαίνει γιατί με την έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα σχηματίζει στιγμιαία ένα λεπτό επιφανειακό, μη ορατό, στρώμα οξειδίου του, που εμποδίζει τη βαθύτερη διάβρωσή του (φαινόμενο της παθητικοποίησης). Επίσης, εξαιτίας της σχετικά χαμηλής του πυκνότητας και της μεγάλης του ικανότητας να δημιουργεί μεγάλη ποικιλία κραμάτων, έγινε στρατηγικό μέταλλο για την αεροδιαστημική (και όχι μόνο) βιομηχανία. Είναι, επίσης, εξαιρετικά χρήσιμο στη χημική βιομηχανία, τόσο αυτούσιο ως καταλύτης, όσο και με τη μορφή διαφόρων ενώσεών του. Οι ιδιότητες που κάνουν το αλουμίνιο τόσο σημαντικό για την βιομηχανία είναι το χαμηλό του ειδικό βάρος, η υψηλή αντοχή του σε μηχανικές καταπονήσεις και η εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της παθητικοποίησης. Το καθαρό αλουμίνιο είναι αρκετά μαλακό και όλκιμο. Με την προσθήκη σιδήρου, χαλκού και άλλων κραματικών στοιχείων βελτιώνονται κατά πολύ οι μηχανικές του ιδιότητες. Το αλουμίνιο υφίσταται εύκολα κατεργασία με χύτευση και με αφαίρεση υλικού. Παρουσιάζει, επίσης, πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (Χρυσουλάκης & Δ. Παντελής, 1996).

Property	Value	Ιδιότητα
Density	2.71 g/m^3	Πυκνότητα
Melting Point	659^{o}C	Σημείο τήξης
Specific Heat	0.90 J/g-^{o}C	Ειδική θερμότητα
Young's modulus (bulk value)	70 GPa	Σταθερά του Young για το υπόστρωμα
Poisson's ratio	0.35	Λόγος Poisson
Ultimate tensile strength	110 MPa	Όριο δύναμης επιμήκυνσης
Ultimate shear strength	70 MPa	οριακή/τελική διατμητική δύναμη
Yield tensile strength	100 MPa	αποδίδουσα εκτατική δύναμη
Yield shear strength	55 MPa	αποδίδουσα διατμητική δύναμη
Thermal conductivity	2.37 W/cm-^{o}C	Θερμική αγωγιμότητα
Coefficient of thermal expansion	23.6´10-6 ^{o}C^{-1}	Συντελεστής θερμικής διαστολής
Resistivity	2.82´10-6 W-cm	Αντίσταση

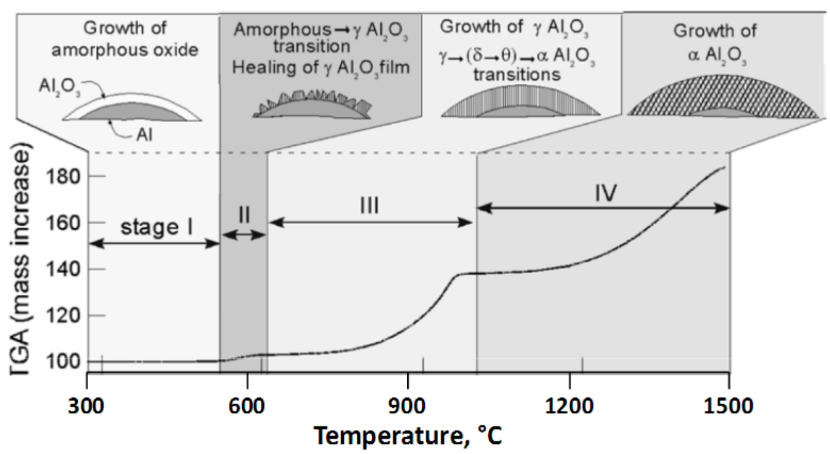
Εικόνα 12. Ιδιότητες αλουμινίου (καθαρότητας 99,6%) σε θερμοκρασία δωματίου

4.2.Οξείδιο του αλουμινίου

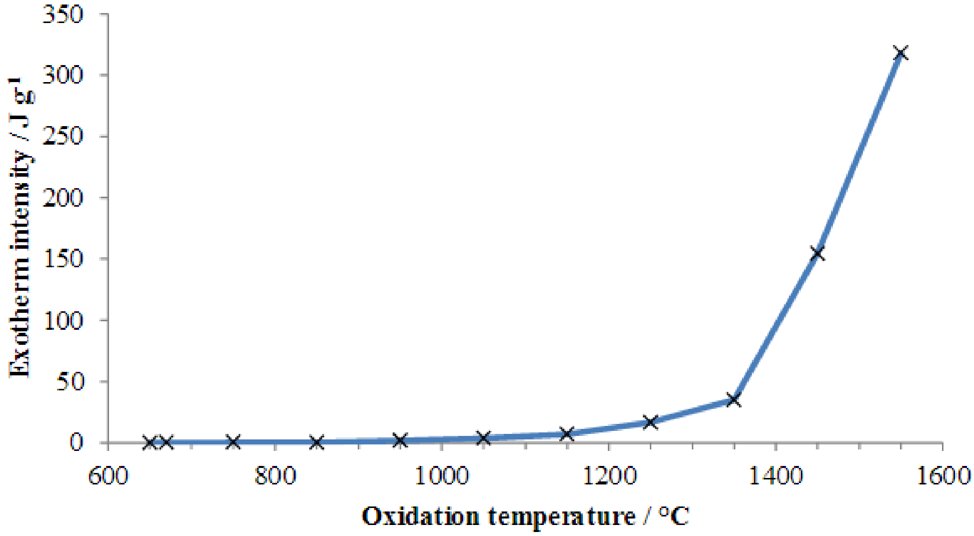
Το οξείδιο του αλουμινίου ή αλούμινα είναι μια ανόργανη χημική ένωση του οξυγόνου και του αργιλίου. Μπορεί να είναι ένυδρη ή άνυδρη. Η αλούμινα είναι από τα πιο σκληρά κεραμικά υλικά, ενώ είναι διαδεδομένο και σχετικά φτηνό με καθαρότητα 94%. Συνήθως συναντάται σε διαφανείς κρυστάλλους ή σε άσπρη σκόνη. Το υλικό αυτό είναι σκληρό και δύσκαμπτο, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος. Ο κρύσταλλος του οξειδίου του αργιλίου χαρακτηρίζεται από ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς. Ο δεσμός μεταξύ του αργιλίου και του οξυγόνου έχει αποδειχθεί ότι είναι ομοιοπολικός δεσμός ο οποίος τείνει να εκφυλιστεί σε ετεροπολικό, πιο συγκεκριμένα το ηλεκτρονιακό νέφος του μορίου εμφανίζει μεταξύ των δύο ατόμων ένα πολύ έντονο στένωμα. Εντοπίζεται σε διάφορες φάσεις με θεμελιώδη την εξαγωνική φάση τύπου α. Το οξείδιο του αργιλίου είναι δυσδιάλυτο στο νερό με θερμοκρασία τήξης 2020°C. Η αλούμινα δεν είναι δραστική σε οξέα ή βάσεις και στις υψηλές θερμοκρασίες. Αντιδρά με το υγρό φθόριο, το υδροφθορικό οξύ και το φωσφορικό οξύ. Η δραστικότητα της αλούμινας αυξάνεται με την παρουσία ατμών αλκαλίων (Adams, 2002).

4.3.Θερμική οξείδωση του αλουμινίου

Σύμφωνα με επιστημονικές έρευνες που μελέτησαν τη θερμική οξείδωση του αλουμινίου, με τη χρήση της Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης και της Διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (TGA / DSC) το ποσοστό ή/ και η έκταση της οξείδωσης στον αέρα βρέθηκε να είναι μη γραμμική σε σχέση με τη θερμοκρασία. Μεταξύ 650 και 750°C έλαβε χώρα πολύ μικρή οξείδωση, ακόμα και μετά από 12 ώρες. Στους 850°C παρατηρήθηκε οξείδωση μετά από περίοδο επαγωγής, ενώ σε οξείδωση 950°C δεν εμφανίστηκε περίοδος επαγωγής και πραγματοποιήθηκε παρόμοιος βαθμός οξείδωσης με τους 850°C. Σε θερμοκρασίες οξείδωσης μεταξύ 1050 και 1150°C υπήρξε ταχεία παθητικοποίηση της επιφάνειας του αλουμινίου και αύξηση της μάζας του, ενώ στους 1250°C και άνω, παρατηρήθηκε αρχικά ταχεία αύξηση της μάζας και στη συνέχεια ακολούθησε μία σταδιακή αύξηση (Jeurgens, Sloof, Tichelaar, & Mittemeijer, 2000) (Trunov, Schoenitz, & Dreizin , 2006) (Coker, 2013).



Εικόνα 13. Σχηματική αναπαράσταση των αλλαγών που λαμβάνουν χώρα σε στρώμα αλούμινας σε αλουμίνιο και τα θερμοκρασιακά εύρη στα οποία πραγματοποιούνται(Coker, 2013).

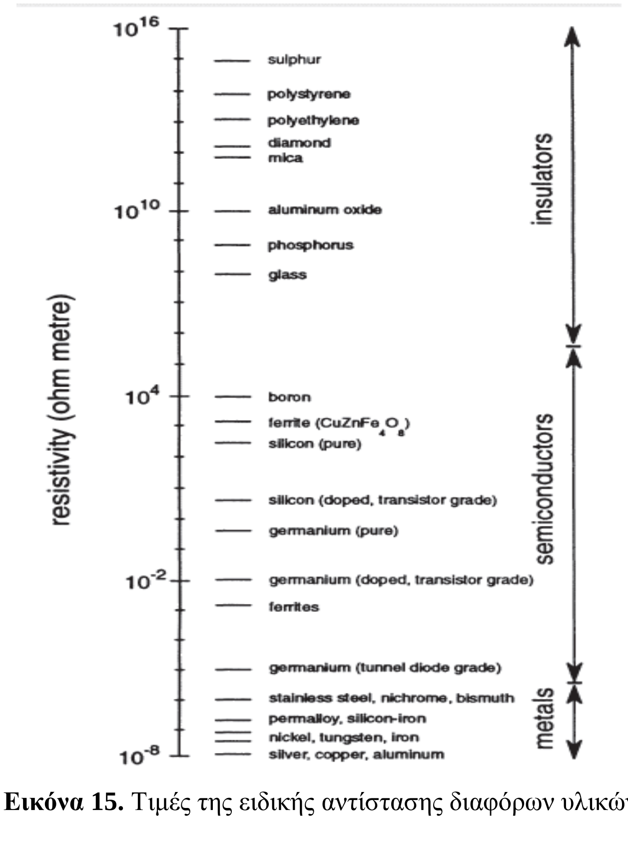


Εικόνα 14. Μέτρηση της έντασης κορυφής DSC κατά την έκθεση του Al στον αέρα σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης (Coker, 2013).

Κεφάλαιο 5: Ηλεκτρικές & Ηλεκτρονικές ιδιότητες

5.1.Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι βασικές ηλεκτρικές ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ και η διηλεκτρική σταθερά (ή ηλεκτρική επιδεκτικότητα) ε. Με την παραμετρική μέτρηση αυτών των δύο ιδιοτήτων είναι δυνατόν να εξάγουμε συμπεράσματα για έναν ηλεκτρικό αγωγό, έναν μονωτή, έναν ημιαγωγό, για τον ηλεκτρονικό προσανατολισμό ενός διηλεκτρικού, για τη συμπεριφορά της ηλεκτρικής ενέργειας σε χρονικώς μεταβλητές συνθήκες ηλεκτρομαγνητικού πεδίου κλπ. Η συσχέτιση μεταξύ της πυκνότητας της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος J, και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου ξ σε ένα υλικό δίνονται από τον περίφημο νόμο του Ohm: $J = \sigma\xi$ (1). Όπου σ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σύμφωνα μ' αυτόν τον νόμο συνάγεται το συμπέρασμα ότι αν εφαρμοστεί τάση V στα άκρα ενός αγωγού, τότε αυτός διαρρέεται από ρεύμα I, σύμφωνα με τη σχέση: $V = IR$ (2). Όπου R είναι η ηλεκτρική αντίσταση του αγωγού.



Εικόνα 15. Τιμές της ειδικής αντίστασης διαφόρων υλικών

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου q που μεταφέρεται στη μονάδα του χρόνου t, κατά μήκος μιας μοναδιαίας επιφάνειας τομής του υλικού κάτω από την επίδραση μοναδιαίας μεταβολής δυναμικού dV/dx, και δίνεται από τη σχέση (3):

$$\sigma = \frac{\left({dq}/{dt} \right)}{A\left({dV}/{dx} \right)}$$

Αλλιώς από τον νόμο του Ohm έχουμε: σ = J/ξ

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών είναι πιθανά εκείνη η ιδιότητα των υλικών που διαθέτει το μεγαλύτερο εύρος μεταβολών τιμών από όλες τις άλλες μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών.

Υλικό	**ρ (Ωm)**	**σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)**
Θείο	2.0×10^{15}	5.0×10^{-15}
Διαμάντι	1.0×10^{12}	1.0×10^{-12}
Γυαλί	1.0×10^{8}	1.0×10^{-8}
Βόριο	1.8×10^{4}	6.0×10^{-5}
Πυρίτιο	3.5×10^{2}	2.9×10^{-3}
Γερμάνιο	1.0×10^{-5}	0.1×10^{6}
Γαδολίνιο	1.4×10^{-6}	0.7×10^{6}
Υδράργυρος	1.0×10^{-6}	1.0×10^{6}
Ανοξείδωτο ατσάλι	0.75×10^{-6}	1.3×10^{6}
Ψευδάργυρος	5.9×10^{-8}	16.9×10^{6}
Χαλκός	1.7×10^{-8}	58.0×10^{6}
Ασήμι	1.6×10^{-8}	63.0×10^{6}

Εικόνα 16. Αριθμητικές τιμές ειδικής αντίστασης ρ και ειδικής αγωγιμότητας σ σε διάφορα υλικά

Η διηλεκτρική σταθερά ή ηλεκτρική επιδεκτικότητα ενός ηλεκτρονικού υλικού ε είναι μια ιδιότητα που συσχετίζει την ποσότητα ηλεκτρικού προσανατολισμού P, που είναι η μετατόπιση φορτίου, κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού φορτίου ξ:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = P/\xi \quad (4)$$

Όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά στο κενό και εr η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού που αναφερόμαστε. Από την παραπάνω εξίσωση μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι μια μεγάλη διηλεκτρική σταθερά δίνει μεγάλο ηλεκτρικό προσανατολισμό σε ένα δοσμένο ηλεκτρικό πεδίο. Οι τιμές της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς μπορεί να είναι μεγάλες στα επίπεδα του 7000 για κάποια υλικά, αλλά συνήθως είναι πολύ χαμηλότερες, όπως για παράδειγμα στο νερό που έχει την τιμή 80. Η σχετική διηλεκτρική σταθερά ενός υλικού μπορεί επίσης να προσδιοριστεί από τη χωρητικότητα C ενός πυκνωτή, όπου το προς χαρακτηρισμό υλικό έχει τοποθετηθεί ως διηλεκτρικό, συγκρίνοντας τη χωρητικότητα στο κενό με εκείνη του υλικού τοποθετημένου στον πυκνωτή Co: $\varepsilon_r = C/C_o$. (5)

Η διηλεκτρική αντοχή είναι μια ιδιότητα των μονωτικών υλικών που δείχνει την τιμή του ηλεκτρικού πεδίου για την οποία δημιουργείται ξαφνικό σπάσιμο της ηλεκτρικής μόνωσης και το υλικό διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα με τη μορφή ηλεκτρικής εκκένωσης και μετράται σε V/m. Κάτω απ' αυτήν την τιμή το υλικό είναι μονωτής, ενώ πάνω απ' αυτή γίνεται αγωγός. Αυτή η τιμή μεταβάλλεται πολύ ακόμη και σε υλικά που μοιάζουν να είναι ίδια, έχουν δηλαδή την ίδια στοιχειομετρία και κρυσταλλική δομή. Για το λόγο αυτόν, δεν είναι δυνατή η παράθεση στοιχείων διηλεκτρικής αντοχής, αν και αυτή κυμαίνεται σε τιμές της τάξης των MV/m.

Υλικό	$\boldsymbol{\varepsilon_r}$
Χαλκός	∞
Τιτανικό βάριο	7000
Απεσταγμένο νερό	80
Ανόργανα γυαλιά	6-20
Αλουμίνα	9
Πολυεστέρας	4
Πολυστυρένιο	2
Αέρας	1
Κενό	1

Εικόνα 17. Διηλεκτρικές ιδιότητες διαφόρων υλικών

5.2.Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων στα υλικά, που παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά και τις ιδιότητες ενός υλικού, ενώ σε μερικές άλλες περιπτώσεις, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, παίζουν καθοριστικό ρόλο.

<u>5.2.1.Θεωρία των ενεργειακών ζωνών για τα στερεά</u>

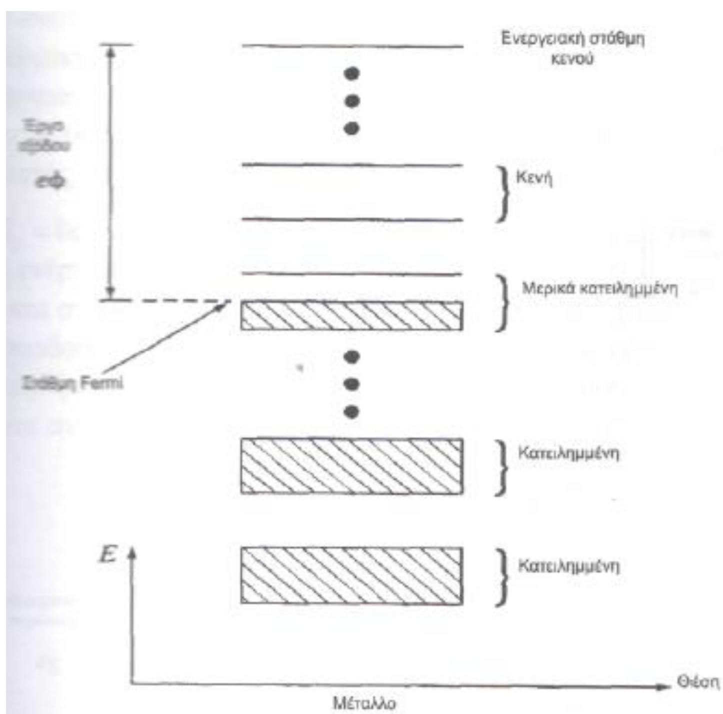
Ενεργειακή ζώνη καλείται κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών. Στην περίπτωση που μια ζώνη είναι κενή, δεν υπάρχουν σε αυτή ηλεκτρόνια που μπορούν να συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του μέσου. Αυτό μπορεί να συμβαίνει, για παράδειγμα, σε ζώνες υψηλής ενέργειας, σε περιοχές δηλαδή , που η τιμή της ενέργειας υπερβαίνει τις τιμές ενέργειας των ηλεκτρονίων του συστήματος.

Οι ζώνες που είναι πλήρεις, δεν περιέχουν ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν σε φαινόμενα αγωγιμότητας. Αυτό είναι συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli, σύμφωνα με την οποία δεν επιτρέπεται σε δύο ηλεκτρόνια να βρίσκονται στην ίδια κατάσταση, αν σε ένα από τα ηλεκτρόνια μίας συμπληρωμένης ζώνης, παρέχεται ενέργεια από μια εξωτερική πηγή. Κανονικά, το ηλεκτρόνιο πρέπει να προσλάβει αυτήν την ενέργεια και να μεταβεί σε μία διαφορετική, υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Δεδομένου, όμως, ότι η ζώνη είναι πλήρης, δεν υπάρχει καμία διαθέσιμη κατάσταση για να δεχτεί το διεγερμένο ηλεκτρόνιο. Ως εκ τούτου, το ηλεκτρόνιο αδυνατεί να απορροφήσει την προσφερόμενη ενέργεια και να συνεισφέρει στην αγωγιμότητα του υλικού. Φυσικά, αν η προσπίπτουσα ενέργεια έχει σχετικά υψηλή τιμή, το ηλεκτρόνιο την απορροφά και μετακινείται με άλμα στη επόμενη μη πλήρη ή κενή ζώνη. Το ηλεκτρόνιο αυτό μπορεί να συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Επομένως μόνο τα ηλεκτρόνια των μερικώς κατειλημμένων ζωνών μπορούν να συνεισφέρουν σε φαινόμενα αγωγιμότητας.

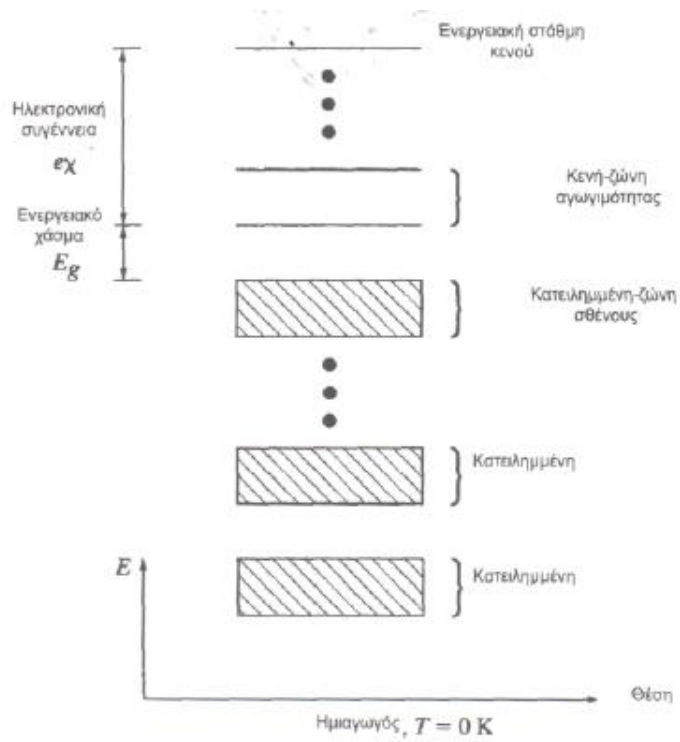
Οι χαμηλές ηλεκτρονιακές ζώνες είναι πλήρεις ηλεκτρονίων. Το ζήτημα είναι το κατά πόσο είναι πλήρεις ή όχι οι ανώτερες ζώνες. Τα υλικά που διαθέτουν ζώνες μερικά κατειλημμένες καλούνται αγωγοί . Στα υλικά αυτά, η εξωγενώς παρεχόμενη ενέργεια, απορροφάται από τα ηλεκτρόνια, τα οποία στη συνέχεια μετακινούνται σε υψηλότερη μη κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη. Στην Εικόνα 18 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα κατανομής ενεργειακών ζωνών στον αισθητό- πραγματικό χώρο. Είναι φανερό, ότι η υψηλότερη ζώνη είναι μερικά κατειλημμένη κάτι που συνηγορεί στην εκδήλωση φαινομένων αγωγιμότητας.

Τα μη αγώγιμα υλικά, των οποίων οι χαμηλές ζώνες είναι πλήρεις και οι ανώτερες κενές, χαρακτηρίζονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί. Αυτός ο χαρακτηρισμός, αφορά καταστάσεις χαμηλών θερμοκρασιών, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 19. Για τους ημιαγωγούς η τελευταία κατειλημμένη ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους ενώ οι κενές ζώνες που βρίσκονται πάνω από αυτήν ονομάζονται ζώνες αγωγιμότητας.

Από τη σκοπιά της θεωρίας των ενεργειακών ζωνών, η διαφορά ενός ημιαγωγού με ένα μονωτή εντοπίζεται μόνο στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος μεταξύ των ζωνών. Για τους ημιαγωγούς, το χάσμα δεν είναι μεγάλο. Έτσι μερικά ηλεκτρόνια διεγείρονται με την άνοδο της θερμοκρασίας, υπερβαίνουν το ενεργειακό χάσμα και καταλαμβάνουν κενές ζώνες. Μπορούν έτσι να συνεισφέρουν σε φαινόμενα αγωγιμότητας. Φυσικά, κι άλλες εξωγενείς διεγέρσεις, όπως η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, μπορούν να προσδώσουν την κατάλληλη ποσότητα ενέργειας για την υπέρβαση του ενεργειακού χάσματος. Στους μονωτές το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο κι έτσι η θερμική ή ηλεκτρική διέγερση δεν παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την επιτυχή διέλευση από το ενεργειακό διάκενο. Όμως, ακόμα και στους καλύτερους μονωτές το χάσμα είναι πεπερασμένο. Αν προσδοθεί ικανό ποσό θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας, τα ηλεκτρόνια θα υπερπηδήσουν το διάκενο και θα καταλάβουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες σε μία ανώτερη ζώνη, συνεισφέροντας έτσι στην αγωγιμότητα.



Εικόνα 18. Η δομή των ενεργειακών ζωνών τυπικού μετάλλου



Εικόνα 19. Η δομή των ενεργειακών ζωνών τυπικού ημιαγωγού. Το διάγραμμα ισχύει και για μονωτές, για συγκεκριμένο είδος θερμοκρασιών

5.2.2. Η ενέργεια Fermi

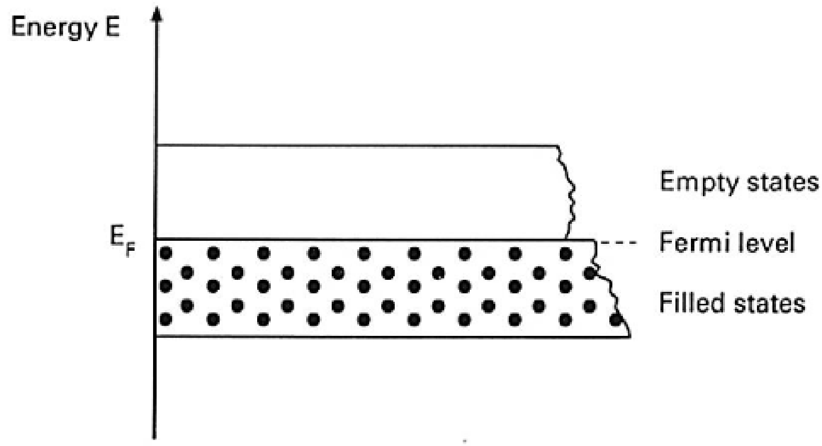
Σε θερμοκρασία ίση με μηδέν Kelvin, όταν τα όλα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τη χαμηλότερη πιθανή ενεργειακή κατάσταση, η ενέργεια της υψηλότερης στάθμης είναι το επίπεδο Fermi. Αυτό το ενεργειακό επίπεδο διαχωρίζει τις κατειλημμένες από τις μη κατειλημμένες στάθμες των ηλεκτρονίων, μόνον όταν το ηλεκτρόνιο ευρίσκεται στη βασική του κατάσταση, δηλαδή στους 0K. Η θέση του επίπεδου Fermi σε σχέση με τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις είναι κρίσιμη για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων ενός στερεού. Τα μέταλλα πάντα έχουν μια μερικώς γεμάτη ζώνη ελεύθερων ηλεκτρονίων, με τρόπο ώστε το επίπεδο Fermi να αντιστοιχεί σε μια στάθμη στο μέσο της ζώνης περίπου και αυτό κάνει τα μέταλλα ηλεκτρικούς αγωγούς. Οι ημιαγωγοί έχουν πάντα τελείως γεμάτες ή τελείως άδειες ενεργειακές ζώνες. Αυτό σημαίνει ότι το επίπεδο Fermi ευρίσκεται μεταξύ των ενεργειακών ζωνών και, κατά συνέπεια, είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Σε έναν ημιαγωγό δεν υπάρχουν μερικώς πλήρεις ζώνες, αλλά μόνο πλήρως κατειλημμένη ζώνη σθένους και πλήρως μη κατειλημμένη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, η ενέργεια Fermi που διαχωρίζει τις πλήρεις από τις κενές καταστάσεις βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Έτσι, οι ημιαγωγοί δεν έχουν σαφώς ορισμένη επιφάνεια Fermi, η οποία δεν χρειάζεται κιόλας στην περίπτωση των ημιαγωγών.

Όταν μειώνεται η ατομική απόσταση οι ηλεκτρονικές ενεργειακές ζώνες διευρύνονται. Αυτό σημαίνει ότι το ενεργειακό διάκενο σε έναν ημιαγωγό μειώνεται με την αύξηση της υδροστατικής πίεσης. Όντως, αυτό συμβαίνει στην πράξη. Για παράδειγμα, το γερμάνιο που είναι ημιαγωγός κάτω από κανονικές συνθήκες γίνεται μέταλλο κάτω από 12Gpa (120kbar) υδροστατική πίεση (Χριστοφόρου, 2015) (Kasap, 1997).

5.2.3.Μέταλλα

Τα μέταλλα είναι τυπικά καλοί ηλεκτρικοί και θερμικοί αγωγοί, καθώς επίσης και καλοί ανακλαστήρες του ορατού ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αυτές οι ιδιότητες οφείλονται στη συμπεριφορά των ελευθέρων ηλεκτρονίων του υλικού. Τα μέταλλα περιέχουν μια μερικώς καλυμμένη ενεργειακή ζώνη μέσα από την οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν σχετικά ελεύθερα. Για το λόγο αυτό είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας. Τα ηλεκτρόνια αυτής της ζώνης μπορούν επίσης να απορροφήσουν φωτόνια χαμηλών ενεργειών με την απλή μετάβασή τους σε μια ελαφρά ανώτερη και ακάλυπτη ενεργειακή στάθμη μέσα στην ίδια ενεργειακή ζώνη, επιστρέφοντας αργότερα στην προηγούμενη κατάστασή τους εκπέμποντας ένα φωτόνιο.

Στην Εικόνα 20 παρουσιάζεται ένα απλό σχηματικό διάγραμμα της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής ζώνης σε ένα μέταλλο, το οποίο βέβαια δε δίνει πληροφορίες για τη σχέση ενέργειας και χώρου. Το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μέσο αυτής της επιτρεπτής ενεργειακής ζώνης και αυτό σημαίνει ότι ένα μέταλλο έχει μια επιφάνεια Fermi, δηλαδή ένα κατειλημμένο σετ υψηλών ενεργειακών επιπέδων στον χώρο k (Χριστοφόρου, 2015).

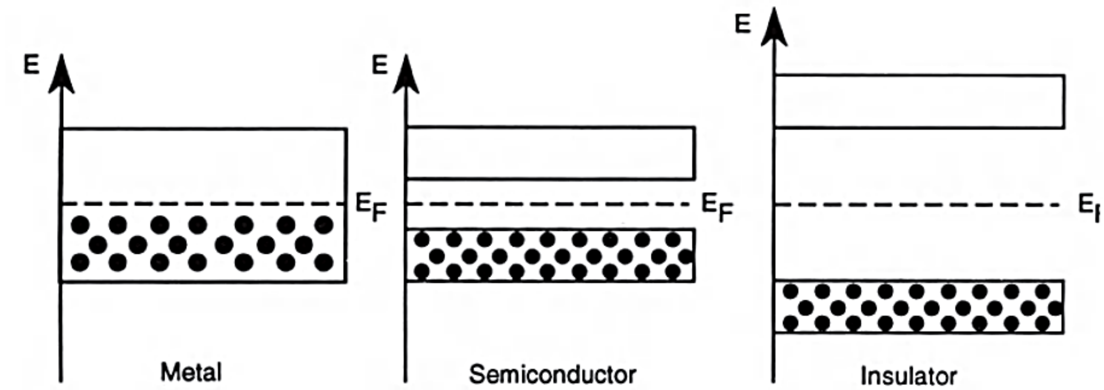


Εικόνα 20. Σχηματικό διάγραμμα της υψηλότερης ενεργειακής ζώνης ενός μετάλλου

5.2.4.Ημιαγωγοί & μονωτές

Δομές ηλεκτρονικών ζωνών στους ημιαγωγούς

Η δομή των ηλεκτρονικών ζωνών των ημιαγωγών και των μονωτών είναι όπως αναφέρθηκε ποιοτικά διαφορετική από αυτή των μετάλλων εξαιτίας του ενεργειακού διάκενου που ευρίσκεται μεταξύ της τελείως γεμάτης ζώνης σθένους και της άδειας ζώνης αγωγιμότητας. Η ηλεκτρονική θεωρία των ημιαγωγών αναλύθηκε πρώτα από τον Wilson χρησιμοποιώντας τη βασική άποψη ότι οι ημιαγωγοί και οι μονωτές διαθέτουν κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις που είναι χωρικά εντοπισμένες στα ιοντικά δυναμικά, και κατά συνέπεια δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα σε όλο το υλικό. Ακόμη και αν η ανώτερη κατειλημμένη ζώνη εκτείνεται σε όλο το υλικό, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να άγουν στον βαθμό που αυτή είναι τελείως κατειλημμένη. Ένας πολύ απλός τρόπος αναπαράστασης της δομής των ζωνών των μετάλλων, των ημιαγωγών και των μονωτών δίνεται στην Εικόνα 21. Πολλές από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ημιαγωγών μπορούν να εξηγηθούν με βάση αυτά τα ποιοτικά διαγράμματα ενεργειακών ζωνών.



Εικόνα 21. Απλοποιημένο διάγραμμα δομής ζωνών των μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών. Τυπικές τιμές ενεργειακών διάκενων είναι 0eV για τα μέταλλα, 0.5—5eV για τους ημιαγωγούς και πάνω από 5eV για μονωτές

Υλικό	Eg (eV) στους 0 K	Άμεσο / έμμεσο χάσμα
Ge	0.75	Έμμεσο
Si	1.17	Έμμεσο
GaAs	1.5	Άμεσο
GaP	2.32	Έμμεσο
GaSb	0.81	Άμεσο
InSb	0.23	Άμεσο
SiC	3.0	Έμμεσο
1 eV = 1.602 x 10^{-19} joules. Περιοχή ορατού φωτός 2-3 eV		

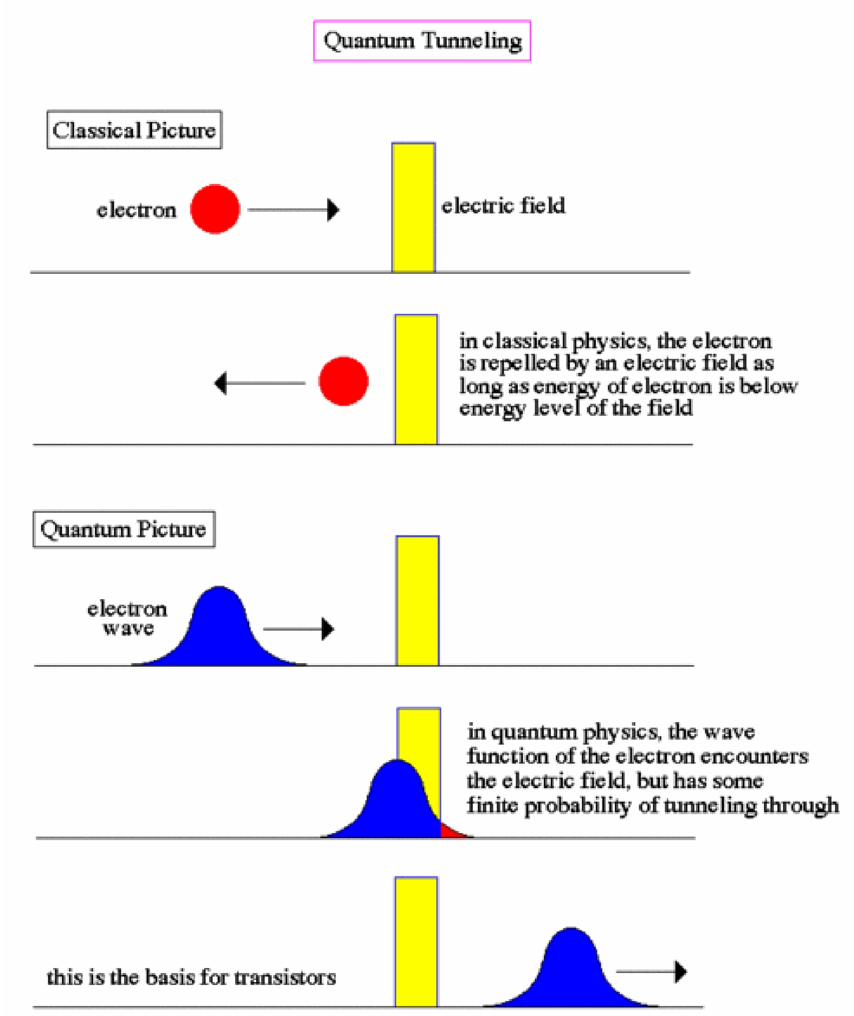
Εικόνα 22. Τυπικά ενεργειακά διάκενα ημιαγωγών

Σε μερικές περιπτώσεις η κορυφή της ζώνης σθένους και ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας ευρίσκονται σε διαφορετικά σημεία στον χώρο k. Αυτό ονομάζεται έμμεσο ενεργειακό διάκενο. Σε άλλες περιπτώσεις ευρίσκονται στο ίδιο σημείο στον χώρο k και ονομάζεται άμεσο ενεργειακό διάκενο. Τα άμεσα ενεργειακά διάκενα έχουν σημαντικές συνέπειες στις οπτικές εφαρμογές ημιαγωγών διότι η πιθανότητα της μετακίνησης ηλεκτρονίων διά μέσου του ενεργειακού διάκενου είναι μεγαλύτερη σε υλικά με άμεσο ενεργειακό διάκενο.

Κεφάλαιο 6 : Κβαντικό φαινόμενο της σήραγγας & επαφές μεταξύ υλικών

6.1.Ορισμός

Το φαινόμενο σήραγγας ή κβαντοσηράγγωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ένα κβαντικό σωματίδιο διασχίζει ένα φράγμα σωματιδίων, το οποίο φαίνεται πως είναι απίθανο να ξεπεραστεί. Το φαινόμενο εμφανίζεται στην πυρηνική σύντηξη και σε εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική.



Εικόνα 23. Κβαντικό φαινόμενο της σήραγγας

6.2.Φυσική Αρχή

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία κάθε σωματίδιο παρουσιάζει και κυματική φύση. Οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger συνδέονται άμεσα με την πυκνότητα πιθανότητας της θέσης ενός σωματιδίου, δηλαδή την πιθανότητα ένα σωματίδιο να βρεθεί σε μία συγκεκριμένη θέση. Σύμφωνα με την εξίσωση Schrödinger ένα σωματίδιο έχει πιθανότητα να βρεθεί σε μια περιοχή που απαιτεί ενέργεια περισσότερη από αυτήν που αυτό διαθέτει. Μια τέτοια περιοχή ονομάζεται φράγμα δυναμικού. Όταν το φράγμα δυναμικού έχει άπειρο βάθος τότε η πιθανότητα μηδενίζεται, δηλαδή είναι αδύνατον το σωματίδιο να βρεθεί εντός και πέραν από το φράγμα. Όταν όμως το μήκος είναι πεπερασμένο και από την άλλη πλευρά του φράγματος υπάρχει μια περιοχή που απαιτεί μικρότερη ενέργεια από αυτήν που έχει το σωματίδιο, τότε αυτό έχει πιθανότητα να βρεθεί στην άλλη περιοχή όπως και μέσα στο φράγμα. Η πιθανότητα όμως μειώνεται εκθετικά μέσα στο φράγμα. Συνοψίζοντας, αν ένας μεγάλος αριθμός σωματιδίων βρεθεί στη μία περιοχή τότε ένα μικρό ποσοστό θα επιτύχει να διαπεράσει το φράγμα.

Όταν ένα κύμα συναντήσει ένα ενεργειακό φράγμα, το μεγαλύτερο μέρος του κύματος θα ανακλαστεί προς τα πίσω, αλλά ένα μικρό μέρος από αυτό το κύμα "θα διαρρεύσει" μέσα στο φράγμα. Εάν το φράγμα είναι αρκετά μικρού πάχους, το κύμα που διέρρευσε μέσα από αυτό, θα συνεχίσει την διάδοση του στη άλλη πλευρά του φράγματος. Ακόμα και αν το σωματίδιο δεν έχει αρκετή ενέργεια να ξεπεράσει το φράγμα, υπάρχει ακόμα μια μικρή πιθανότητα, να μπορεί αυτό "να διανοίξει" μέσα στο φράγμα μια σήραγγα.

6.3.Μαθηματική ανάλυση του φαινομένου

Για τη μαθηματική περιγραφή του φαινομένου της σήραγγας, θεωρούμε ότι η Δυναμική Ενέργεια που κατέχει το σωματίδιο, εξαιτίας της θέσης του μέσα σε ένα συντηρητικό Εξωτερικό Πεδίο (π.χ. ένα Ηλεκτρικό Πεδίο) που επιδρά σε αυτό, επιδέχεται οριακές συνθήκες:

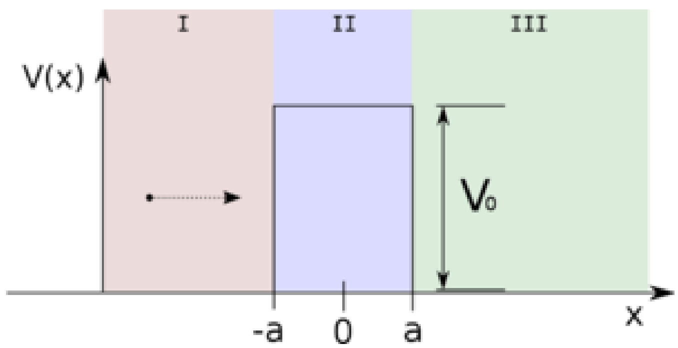
$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{If } x \in D := [-a, a] \\ 0 & \text{If } x \notin D \end{cases}$$

Η Επίδραση, του προαναφερθέντος Εξωτερικού Πεδίου, διαχωρίζει τον Περιβάλλοντα Χώρο σε τρεις περιοχές:

- Περιοχή (I) (αριστερά από το φράγμα),
- Περιοχή (II) (μέσα στο φράγμα), και
- Περιοχή (III) (δεξιά από το φράγμα).

Στην αριστερή Περιοχή (I) τα υπάρχοντα σωματίδια έχουν *ενέργεια (E)*

$$0 < E < V_0.$$



Εικόνα 24. Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της σήραγγας

6.3.1.Κλασική Προσέγγιση

Σύμφωνα με την Κλασσική Φυσική τα σωματίδια που βρίσκονται εκεί και προσκρούουν στο φράγμα, στην θέση $x = -a$, θα ανακλασθούν, κινούμενα αντίστροφα. Γνωρίζουμε ότι στην Κλασσική Μηχανική η αρχή διατήρησης της ενέργειας, για ένα σώμα σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η Κινητική Ενέργεια είναι πάντα θετική, δεν επιτρέπει σε ένα σωματίδιο δεδομένης ολικής ενέργειας (E) να διεισδύσει σε εκείνες τις περιοχές του Χώρου όπου η Δυναμική Ενέργεια V(x) είναι μεγαλύτερη της ολικής Ενέργειας (E).

$$\frac{mv^2}{2} + V(x) = E$$

Η κίνηση του σωματιδίου θα περιορίζεται μόνο σε εκείνες τις θέσεις (x) για τις οποίες ισχύει V(x) < E, ενώ οι περιοχές του άξονα x όπου ισχύει η συνθήκη V(x) > E, θα είναι κλασσικά απαγορευμένες. Έτσι, παραδείγματος χάρη, όταν ένα κλασσικό σωματίδιο πλησιάζει από αριστερά το Φράγμα Δυναμικού της Εικόνας 24, θα μπορέσει να φθάσει μόνο μέχρι το σημείο x = -a , όπου V(a) = E, στο οποίο η ταχύτητά του θα μηδενισθεί, ενώ αμέσως μετά θα αλλάξει πρόσημο και η κίνηση του σωματιδίου θα αντιστραφεί. Αυτό που οπωσδήποτε αποκλείεται είναι το κλασσικό σωματίδιο να διέλθει από την άλλη πλευρά του φράγματος και να συνεχίσει την κίνησή του στην δεξιά Περιοχή (III). Μεταξύ των δύο κλασικά επιτρεπόμενων περιοχών κίνησης, x < -a και x > a, μεσολαβεί η κλασσικά απαγορευμένη περιοχή -a < x < a, την οποία κανένα κλασσικό σωματίδιο δεν μπορεί να διαβεί.

6.3.2.Κβαντική Προσέγγιση

Όμως στην Κβαντική Φυσική τα πράγματα διαφέρουν. Η στατική εξίσωση Schrödinger για την κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου μάζας (m) και ενέργειας (E) που βρίσκεται υπό την επίδραση Πεδίου με αυτό το δυναμικό (V) είναι:

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\Phi(x)+V(x)\Phi(x)=E\Phi(x),$$

όπου: $\hbar$= σταθερά Planck

Επιλύοντας την εξίσωση, η κυματοσυνάρτηση στις περιοχές (I) και (III) λαμβάνει την τιμή:

$$\Phi(x)=A\,\mathrm{e}^{ikx}+B\,\mathrm{e}^{-ikx}$$

Αυτή είναι μια υπέρθεση της εισερχόμενου (e^{ikx}) και του εξερχόμενων (e^{-ikx}) επίπεδου κύματος.

- Ο χρόνος θα καθοριστεί από τις σταθερές A και B.
- Το κυματοδιάνυσμα (k) καθορίζεται από την σχέση:

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2\,m}$$

Δηλαδή, πρέπει να θεωρήσουμε κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου ως υπέρθεση της ύπαρξης του και στις δυο πλευρές του φράγματος, ταυτόχρονα. Με την παρατήρηση προσδίδεται ενέργεια στο σωματίδιο, αλλάζει η κυματοσυνάρτηση του και η πρωτύτερη θέση του δεν είναι γνωστή.

Στην περιοχή (I) είναι διαισθητικά σαφές ότι:

A = 1 και B = R όπου: R = Συντελεστής Ανάκλασης

Ο Συντελεστής Ανάκλασης περιγράφει την αναλογία του εισερχόμενου κύματος, η οποία αντικατοπτρίζεται από το δυναμικό.

Στο κλασσικό όριο έχουμε:

$$|R|^2 = 1$$

οπότε το εισερχόμενο σωματίδιο υφίσταται Ολική Ανάκλαση.

Έτσι έχουμε:

$$\Phi_{\mathrm{I}}(x) = \mathrm{e}^{ikx} + R\,\mathrm{e}^{-ikx}$$

Στην Περιοχή (III) πιθανόν μεταδίδεται ένα μέρος του προσπίπτοντος κύματος, οπότε:

$$\Phi_{\mathrm{III}}(x) = T\,\mathrm{e}^{ikx}$$

όπου: T = ο μιγαδικός Συντελεστής Διάδοσης.

Δεδομένου, όμως, ότι η πιθανότητα της πυκνότητας ρεύματος πρέπει να διατηρηθεί, όπως προκύπτει από την Εξίσωση Συνέχειας :

$$|R|^2 + |T|^2 = 1$$

Αυτό είναι διαισθητικά σαφές, δεδομένου ότι τα σωματίδια δεν μπορούν να εξαφανιστούν.

Τέλος, στην Περιοχή (II), η λύση είναι:

$$\Phi_{\mathrm{II}}(x) = \alpha\, e^{\kappa x} + \beta \mathrm{e}^{-\kappa x}$$

Εδώ ισχύουν τα εξής:

1. Η τιμή $k = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(V_0 - E)}$ είναι πραγματική.
2. $V_0 - E > 0$

Η σχετική πιθανότητα που έχει ένας ηλεκτρόνιο να περάσει από την Περιοχή I στην Περιοχή III καλείται συντελεστής διέλευσης Τ. Ο συντελεστής αυτός εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ύψος του φράγματος ΔΕ= V_0-E και από το πλάτος του, α. εφαρμόζοντας τις συνθήκες και έπειτα από αλγεβρικές πράξεις λαμβάνεται το αποτέλεσμα:

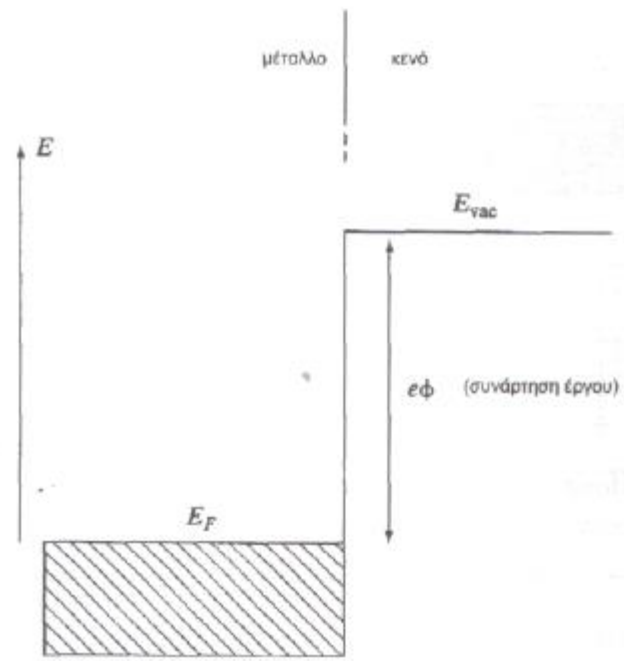
$$T = \frac{|\Phi_{\mathrm{III}}(x)|^2}{|\Phi_{\mathrm{I}}(\pi\rho o\sigma\pi\acute{\iota}\pi\tau o\nu)|^2} = \frac{1}{1 + D\sinh^2(ak)}$$

Όπου $D = \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)}$ και όπου k είναι ο ρυθμός εξασθένισης της εξίσωσης $k = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(V_0 - E)}$.

Για ένα πολύ ευρύ ή πολύ ψηλό φράγμα θέτεται αk>>1 και $\sinh^2(\alpha k) \approx (½)\exp(\alpha k)$ και συνάγεται ότι $T=T_0\ \exp(-2\alpha k)$ όπου $T_0 = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2}$ και η τιμή Τ αποτελεί την πιθανότητα διέλευσης του φαινομένου της σήραγγας. Η σχετική πιθανότητα να ανακλαστεί το ηλεκτρόνιο καθορίζεται από το λόγο του τετραγώνου του πλάτους του ανακλώμενου κύματος προς το τετράγωνο του πλάτους του προσπίπτοντος κύματος. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται συντελεστής ανάκλασης και δίνεται από τον τύπο R= 1-T. (Hanson, 2008) (Kasap, 1997)

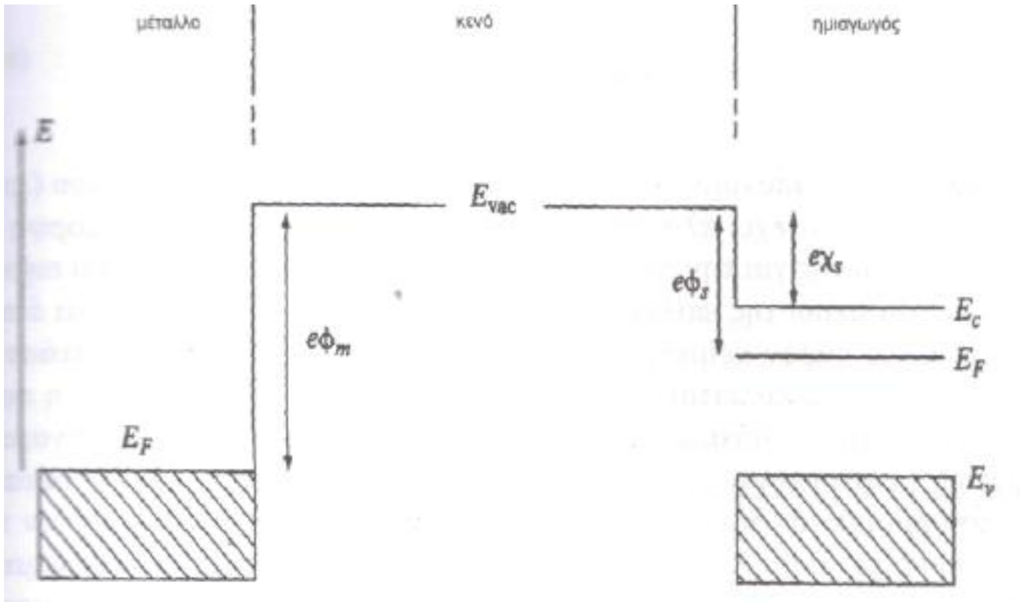
6.4.Επαφές μεταξύ: μετάλλου – μονωτή, μετάλλου-ημιαγωγού, μετάλλου-μονωτή-μετάλλου.

Στην περίπτωση της διεπιφάνειας μετάλλου – κενού, αν διοχετεύσουμε ένα επαρκώς μεγάλο ποσό ενέργειας στο υλικό, τα ηλεκτρόνια θα διαφύγουν από την επιφάνειά του προς το κενό. Το φαινόμενο καλείται θερμιονική εκπομπή όταν η παρεχόμενη ενέργεια είναι θερμική και φωτονιακή εκπομπή όταν η ενέργεια είναι ηλεκτρομαγνητική και απλά εκπομπή πεδίου όταν η ενέργεια παρέχεται από ηλεκτρικό πεδίο. Το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την απελευθέρωση των ηλεκτρονίων, είναι γνωστό ως έργο εξόδου,e_{φ}. Το έργο εξόδου σχετίζεται με τα φράγματα δυναμικής ενέργειας και θεωρείται, από αυτή τη σκοπιά, ως σταθερά του εκάστοτε υλικού, όπως άλλωστε και η ενέργεια Fermi, E_F, των ηλεκτρονίων που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα. Συνεπώς η διεπιφάνεια μετάλλου-κενού μπορεί να περιγραφεί με τον τρόπο που παρουσιάζεται στην Εικόνα 25, όπου E_{vac} είναι η ενέργεια του κενού και η διαφορά E_{vac}-E_F είναι, εξ’ ορισμού, το έργο εξόδου. Η σκίαση στην περιοχή του μετάλλου, κάτω από την E_F, υποδεικνύει ότι οι αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες είναι συμπληρωμένες αφού η $E_{F,}$ περιλαμβάνει μόνο τα πλέον ενεργά ηλεκτρόνια. Κατά τη διαδικασία θερμιονικής εκπομπής το ηλεκτρόνιο ανέρχεται τουλάχιστον εφ πάνω από τη στάθμη E_F για να απελευθερωθεί από το μεταλλικό πλέγμα. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν, υπερβαίνει το φράγμα δυναμικού και έχει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση προς το άθροισμα e_{φ} + E_F (ανάλογα με την ενέργεια που απορρόφησε). Αν το κενό αντικατασταθεί από έναν μονωτή, τότε το έργο εξόδου αντικαθίσταται με το ανηγμένο έργο εξόδου e_{φ}΄, το οποίο είναι επαρκές, αφενός για να απελευθερώσει το ηλεκτρόνιο από το μέταλλο και αφετέρου για να το οδηγήσει στη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή.



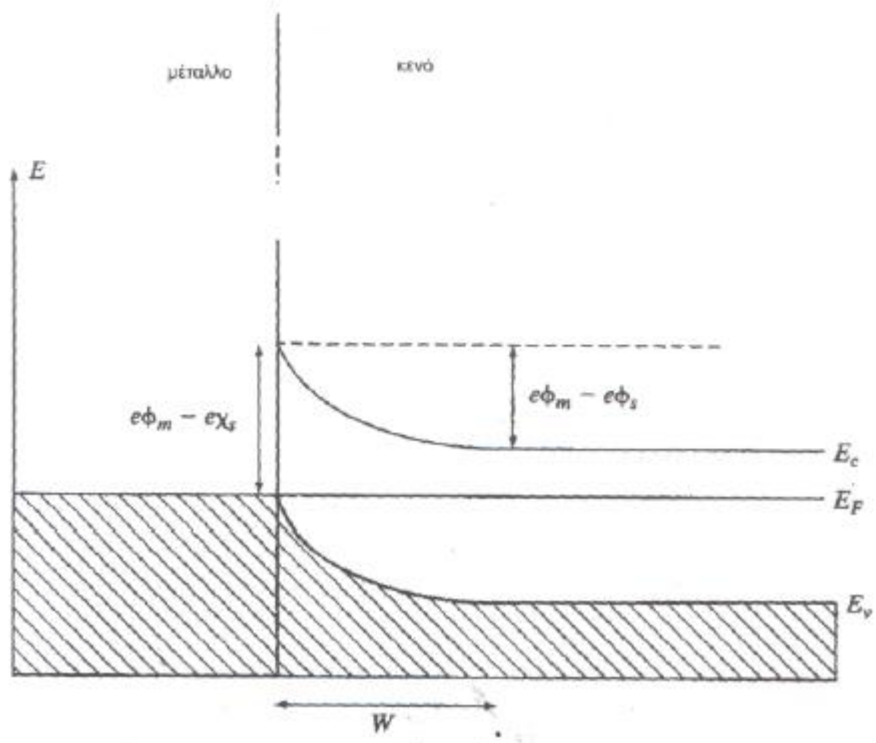
Εικόνα 25. Ενεργειακές ζώνες διεπιφάνειας μετάλλου – κενού

Αν αντικαταστήσουμε το κενό με ημιαγωγό, η προκύπτουσα επαφή συμπεριφέρεται σχεδόν όπως η επαφή μετάλλου - μονωτή. Η διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός ότι οι ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού κάμπτονται κοντά στην επαφή. Η τιμή του φράγματος δυναμικού είναι περίπου η μισή της τιμής του ενεργειακού χάσματος. Στην Εικόνα 26 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μιας εν δυνάμει επαφής μετάλλου-ημιαγωγό, δηλαδή, λίγο πριν τα δύο υλικά βρεθούν σε κατάσταση φυσικής επαφής. Στην Εικόνα 27 παρουσιάζονται τα υλικά σε φυσική επαφή και μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας. Η κάμψη της ενεργειακής ζώνης στην πλευρά του ημιαγωγού, οφείλεται στη ροή φορτίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο, έτσι ώστε να εξισωθούν οι δύο στάθμες Fermi. Η περιοχή του ημιαγωγού κοντά στην επαφή απογυμνώνεται από ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την εμφάνιση καθαρού θετικού φορτίου και καμπύλωση προς τα πάνω των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού κοντά στη διεπιφάνεια. Στη πλευρά του μετάλλου, αντίστοιχα, δεν παρατηρείται κάμψη των ενεργειακών ζωνών, αφού στην περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται πτώση τάσης. Φυσικά αυτό συμβαίνει όταν το μέταλλο είναι ιδανικός αγωγός. Στην περίπτωση που είναι μη ιδανικό αγώγιμο μέσο, παρατηρείται μία μικρή κάμψη των ενεργειακών ζωνών, που οριοθετείται, ωστόσο, σε μία μικρή περιοχή κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου.



Εικόνα 26. Εν δυνάμει επαφή μετάλλου-ημιαγωγού

Η περιοχή που απογυμνώνεται, ονομάζεται στρώμα φορτίων χώρου και έχει πλάτος W, κατά προσέγγιση. Η ακριβής μορφή της ενεργειακής ζώνης για την περιοχή απογύμνωσης φορτίου υπολογίζεται μέσω της επίλυσης της εξίσωσης φορτίου- Poison . Η επαφή που προκύπτει καλείται δίοδος Schottky και λειτουργεί ως εξής: η εφαρμογή ενός θετικού δυναμικού στο μέταλλο, μειώνει το φράγμα δυναμικής ενέργειας, επιτρέποντας την ανάπτυξη μεγάλων ρευμάτων από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό (δηλαδή επιτρέποντας τη ροή των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο) Αντίθετα, η εφαρμογή ενός αρνητικού δυναμικού στο μέταλλο, αυξάνει το φράγμα, εμποδίζοντας τη ροή ρεύματος. Σε πολλές εφαρμογές, απαιτείται ωμική επαφή μέσω της οποίας το ρεύμα διέρχεται και προς τις δύο κατευθύνσεις, συναντώντας μικρή αντίσταση. Αυτό, μπορεί μεν να επιτευχθεί με την κατάλληλη διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών αλλά οι συγκεκριμένες ιδιότητες της διεπιφάνειας των υλικών παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο. Συχνά, η ωμική αντίσταση υλοποιείται μέσω μίας ισχυρής νόθευσης του ημιαγωγού στην περιοχή επαφής.

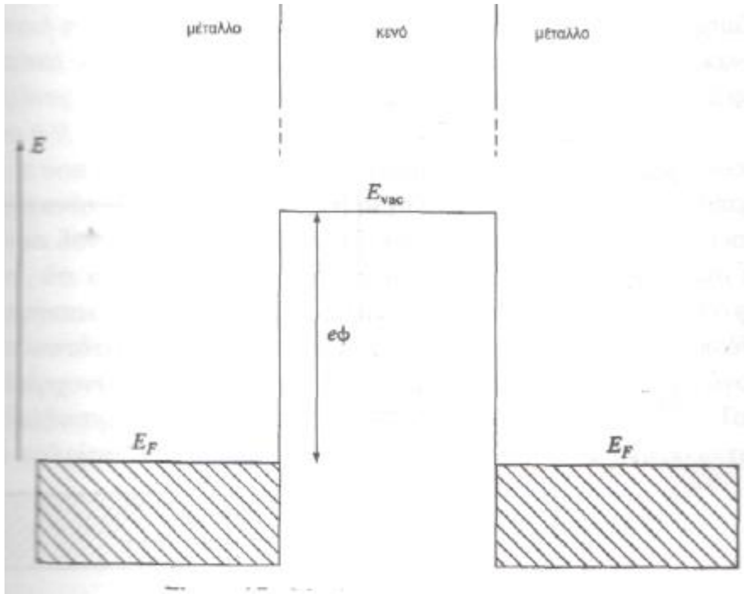


Εικόνα 27. Επαφή μετάλλου- ημιαγωγού μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας.

Ανακεφαλαιώνοντας όταν τα δύο υλικά έρχονται σε επαφή, η δυναμική ενέργεια τροποποιείται. Είτε μεταβάλλεται βηματικά (κατά βαθμίδες), όπως στη περίπτωση της επαφής μετάλλου-κενού ή μετάλλου-μονωτή, είτε ακολουθεί πιο σύνθετες διαμορφώσεις, όπως στην περίπτωση μετάλλου- ημιαγωγού. Η επαφή μετάλλου-μονωτή-μετάλλου, έχει παρόμοια ενεργειακή διαμόρφωση, με τη διαφορά ότι το έργο εξόδου e_φ, αντικαθίσταται με το e_φ'. Η επαφή μετάλλου- ημιαγωγού-μετάλλου, επίσης ακολουθεί παρόμοια διαμόρφωση, διαφοροποιούμενη, ως προς την κάμψη των ενεργειακών ζωνών στην περιοχή του ημιαγωγού.

Για να μελετηθεί η επίδραση ενός πεδίου στις επαφές των υλικών, θα εξεταστεί αρχικά η επαφή ενός μετάλλου-κενού-μετάλλου, που παρουσιάζεται στην εικόνα 28. Έστω ότι υπάρχει μία τάση V_0 που εφαρμόζεται κατά μήκος της περιοχής που καταλαμβάνει το κενό. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου υπολογίζεται από τη σχέση $E_0=V_0/d$, όπου d το πάχος της κενής περιοχής. Συνδυάζοντας την ένταση του πεδίου με το έργο εξόδου, υπολογίζουμε τη δυναμική ενέργεια, για την περιοχή του κενού:

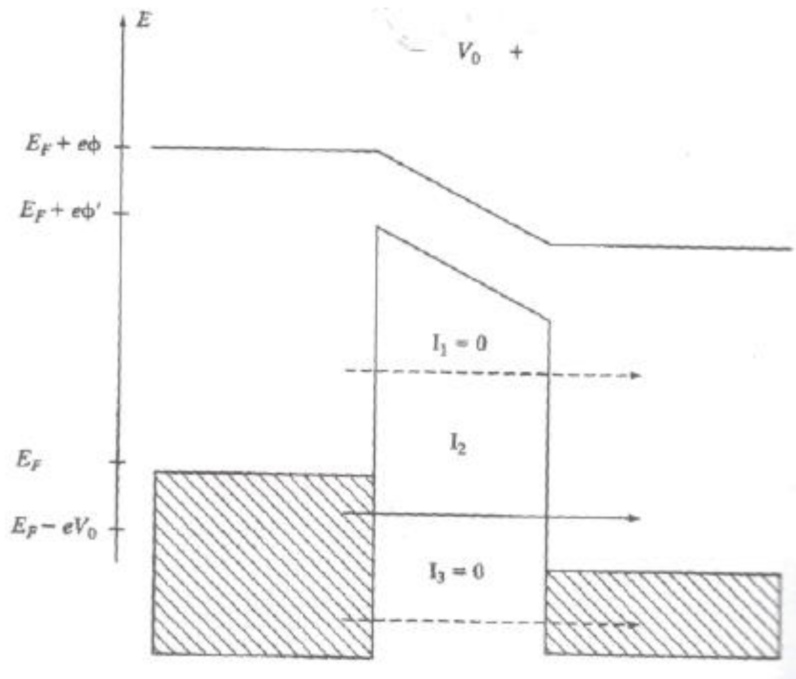
$$e\varphi - q_e V_o x/d$$



Εικόνα 28. Επαφή μετάλλου-κενού-μετάλλου μετά την αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η ίδια σχέση θα ισχύει και στην περίπτωση αντικατάστασης του κενού με μονωτικό υλικό. Έτσι δημιουργείται μία διαμόρφωση ενεργειακών ζωνών όπως στην Εικόνα 29. Αν αντί για μονωτής υπάρχει κενό, τότε το ύψος του φράγματος είναι αυτό του κενού δηλαδή $e_{\varphi}=e_{\varphi}'$.

Στο σημείο αυτό εξετάζεται αν αναπτύσσονται ρεύματα σήραγγας ως αποτέλεσμα εφαρμογής του πεδίου στην επαφή στην επαφή μετάλλου-μονωτή-μετάλλου. Στην Εικόνα 29 παρουσιάζονται τρία πιθανά ρεύματα (I_1,I_2 και I_3). Έστω ότι στη μεταλλική περιοχή, όλες οι καταστάσεις που βρίσκονται πιο χαμηλά από τη στάθμη Fermi είναι κατειλημμένες ενώ όλες όσες βρίσκονται ψηλότερα, είναι κενές. Το ρεύμα I_1 οφείλεται σε ηλεκτρόνια με ενέργεια μεγαλύτερη της E_F (ανύπαρκτα), άρα είναι μηδενικό (I_1=0). Το ρεύμα I_3 προέρχεται από πλήρεις ενεργειακές ζώνες και ρέει προς πλήρεις ζώνες. Επομένως, η τιμή του είναι μηδενική (I_3=0, δεν είναι δυνατή η δημιουργία τέτοιου ρεύματος). Μόνο το ρεύμα I_2 είναι μη μηδενικό, καθώς προέρχεται από πλήρεις καταστάσεις και ρέει προς κενές καταστάσεις. Το ρεύμα αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της σήραγγας (Hanson, 2008).



Εικόνα 29. Επαφή μετάλλου-μονωτή-μετάλλου: Διαμόρφωση ενεργειακών ζωνών μετά την εφαρμογή δυναμικού V_0.

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 7: Ανάπτυξη λεπτών υμενίων με τις μεθόδους της θερμικής εξάχνωσης και της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής

7.1.Θερμική εξάχνωση - Θερμική οξείδωση

7.1.1.Πειραματική διάταξη

Για την κατασκευή των δειγμάτων με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης έγινε χρήση του μηχανήματος εναπόθεσης MED 010 Balzers.

Εικόνα 30. Θερμικός εξαχνωτής MED 010 Balzers

7.1.2.Πειραματική διαδικασία

7.1.2.1.Προετοιμασία του δείγματος

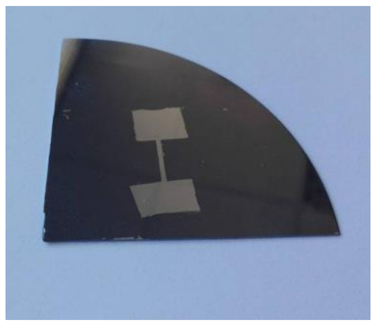
Η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων έγινε πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (Si) κομμένο σε σχήμα τεταρτημόριου και διαστάσεων μερικών εκατοστών. Πριν από την εναπόθεση του λεπτού υμενίου αλουμινίου, το οποίο αποτελεί το πρώτο στρώμα της επιθυμητής διάταξης, το υπόστρωμα καθαρίζεται προσεκτικά με τη χρήση αιθανόλης και απιονισμένου νερού προκειμένου να απομακρυνθούν σκόνες και ακαθαρσίες.

Μετά το καθαρισμό του, το υπόστρωμα καλύπτεται με μία μάσκα από φύλλο χαλκού για τη δημιουργία λεπτού υμενίου συγκεκριμένου σχήματος και διαστάσεων. Το σχήμα της μάσκας, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 31, είναι δύο παράλληλα ορθογώνια με διαστάσεις 6x8 χιλιοστών, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με μία γραμμή μήκους 1 εκατοστού και πλάτους περίπου 1 χιλιοστού. Το μέγεθος των ορθογωνίων διευκολύνει την χημική επεξεργασία που υπόκεινται στη συνέχεια τα δείγματα καθώς και στο σχηματισμό αγώγιμων περιοχών για τις μετέπειτα ηλεκτρικές μετρήσεις.

Εικόνα 31. Κάλυψη υποστρώματος πυριτίου με μάσκα από φύλλο χαλκού

7.1.2.2. Διαδικασία εναπόθεσης του πρώτου στρώματος του λεπτού υμενίου, του αλουμινίου

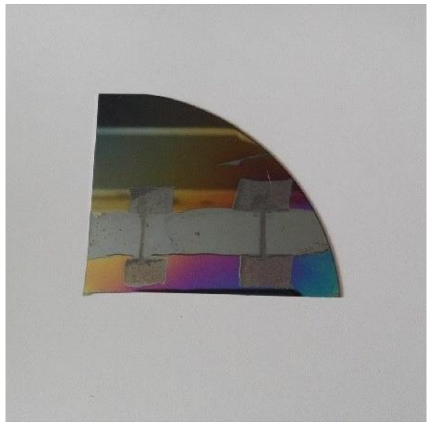
Μετά τον καθαρισμό και την κάλυψή του με μάσκα, το υπόστρωμα τοποθετείται σε κατάλληλη διάταξη εντός του θαλάμου εναπόθεσης και ακριβώς απέναντι από το στόχο, ώστε να επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη εναπόθεση του υλικού. Στη συνέχεια τοποθετείται σε νήμα βολφραμίου το υλικό που θα εξαχνωθεί, δηλαδή το αλουμίνιο σε μορφή λεπτού σύρματος και κλείνει ο θάλαμος. Κατόπιν, πρέπει στο θάλαμο να επικρατούν συνθήκες κενού της τάξης του 10^{-5} mbar , με τη χρήση της αντλίας κενού, οι οποίες επιτυγχάνονται έπειτα από μισή, περίπου, ώρα. Όταν ο θάλαμος αποκτήσει τον επιθυμητό βαθμό κενού, με την επιλογή του διακόπτη της εξάχνωσης και την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος 2 A για 10 δευτερόλεπτα στο νήμα βολφραμίου, το αλουμίνιο τήκεται, εξαχνώνεται και εναποτίθεται στο σύστημα υποστρώματος-μάσκας. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας εισάγεται σταδιακά ατμοσφαιρικός αέρας στο θάλαμο εναπόθεσης, ώστε αυτός να αποσυμπιεστεί και να απασφαλιστεί, διαδικασία που επιτυγχάνεται σε ένα λεπτό. Τέλος, το υπόστρωμα με το λεπτό υμένιο αφαιρείται προσεκτικά από το μηχάνημα και απομακρύνεται η μάσκα χαλκού. Διαπιστώνεται ότι έχει εναποτεθεί στο υπόστρωμα το αλουμίνιο στο σχήμα της μάσκας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 32.



Εικόνα 32. Πρώτο στρώμα εναπόθεσης, αλουμίνιο

7.1.2.3.Ανάπτυξη του δεύτερου στρώματος του λεπτού υμενίου, της αλούμινας

Το υπόστρωμα με το λεπτό υμένιο του αλουμινίου υπόκειται σε θερμική επεξεργασία, όπου τοποθετείται για 4 ώρες σε φούρνο στους 1150 ^{0}C και θερμαίνεται υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Δοκιμάστηκαν και άλλοι χρόνοι και θερμοκρασίες, ωστόσο για τη δημιουργία του επιθυμητού πάχους των 5 nm καταλήξαμε σε αυτές ως βέλτιστες συνθήκες. Στη συνέχεια, αφαιρείται από το φούρνο και πάνω από το πρώτο στρώμα του αλουμινίου υπάρχει επιφανειακή οξείδωσή του σε αλούμινα με πάχος μερικών νανομέτρων. Για την επίτευξη της επιθυμητής τελικής διάταξης αποξειδώνονται τα ορθογώνια τμήματα. Ειδικότερα, τα ορθογώνια τμήματα εμβαπτίζονται σε διάλυμα καυστικού νατρίου, NaOH, συγκέντρωσης 1,5 M (12 γραμμάρια σε 200 ml). Το κάθε ορθογώνιο τμήμα εμβαπτίζεται για 90 λεπτά στο διάλυμα καυστικού νατρίου, το οποίο διατηρείται σε θερμοκρασία 85 ^{0}C. Πριν την εμβάπτιση η γραμμή ένωσης των ορθογώνιων τμημάτων καλύπτεται με διάφανο βερνίκι, όπως φαίνεται στην Εικόνα 33, προκειμένου να μην επηρεαστεί το στρώμα του οξειδίου από τους ατμούς του διαλύματος σε εκείνη την περιοχή. Επειδή το καυστικό νάτριο αντιδρά και με το αλουμίνιο πέρα από την αλούμινα ανά 15 λεπτά το δείγμα απομακρύνεται από το διάλυμα και ελέγχεται η αγωγιμότητά του ορθογώνιου τμήματος, ώστε να διασφαλιστεί ότι δεν επηρεάστηκε το αλουμίνιο. Κατόπιν, το δείγμα βυθίζεται σε δοχείο νερού για μισή ώρα, το οποίο δονείται με τη χρήση συσκευής παραγωγής υπερήχων. Το νερό απομακρύνει τα υπολείμματα οξειδίου, καθώς και το στρώμα του βερνικιού.



Εικόνα 33. Προετοιμασία δείγματος με βερνίκι για τη χημική αποξείδωση

Εικόνα 34. Πειραματική διάταξη για χημική αποξείδωση με NaOH.

7.1.2.4. Ανάπτυξη του τρίτου στρώματος του λεπτού υμενίου, του αλουμινίου

Το υπόστρωμα που πλέον περιέχει ένα στρώμα αλουμινίου και ένα αλούμινας καλύπτεται πάλι με μάσκα. Πιο συγκεκριμένα η μάσκα είναι ίδιου σχήματος με την πρώτη με τη διαφορά ότι τα ορθογώνια έχουν μέγεθος 2x4 χιλιοστών. Το νέο σχήμα εξυπηρετεί την αποφυγή της επαφής μεταξύ των ορθογώνιων τμημάτων της πρώτης εναπόθεσης με αυτά της δεύτερης, καθώς η δεύτερη μάσκα τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε η εναπόθεση που θα δημιουργηθεί να σχηματίζει ένα σταυρό με το πρώτο στρώμα. Ακολουθείται η πειραματική διαδικασία που αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 7.1.2.2. Όταν απομακρυνθεί το υπόστρωμα από το μηχάνημα και αφαιρεθεί η μάσκα, το δείγμα παίρνει την ολοκληρωμένη του μορφή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 35, και δημιουργείται στο κέντρο του σταυρού μία τριστρωματική περιοχή Al-Al_2O_3-Al.

Εικόνα 35. Ολοκληρωμένο δείγμα

7.2. Μαγνητικά υποβοηθούμενη καθοδική ιοντοβολή

7.2.1.Πειραματική διάταξη

Για την κατασκευή των δειγμάτων με τη μέθοδο της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής έγινε χρήση του μηχανήματος εναπόθεσης CVE 401 Cooke Vacuum Product.

Εικόνα 36. Μηχάνημα magnetron sputtering CVE 401 Cooke Vacuum Product.

7.2.2.Πειραματική διαδικασία

7.2.2.1.Προετοιμασία του δείγματος

Η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων έγινε πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (Si) κομμένο σε σχήμα τεταρτημόριου και διαστάσεων μερικών εκατοστών. Πριν από την εναπόθεση του λεπτού υμενίου αλουμινίου, το οποίο αποτελεί το πρώτο στρώμα της επιθυμητής διάταξης, το υπόστρωμα καθαρίζεται προσεκτικά με τη χρήση αιθανόλης και απιονισμένου νερού προκειμένου να απομακρυνθούν σκόνες και ακαθαρσίες. Μετά τον καθαρισμό του, το υπόστρωμα καλύπτεται με μία μάσκα από φύλλο χαλκού για τη δημιουργία λεπτού υμενίου συγκεκριμένου σχήματος και διαστάσεων και τοποθετείται σε κατάλληλη διάταξη εντός του θαλάμου εναπόθεσης και ακριβώς απέναντι από το στόχο, ώστε να επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη εναπόθεση του υλικού. Το σχήμα της μάσκας είναι παρόμοιο με αυτό της θερμικής εναπόθεσης, δηλαδή δύο παράλληλα ορθογώνια με διαστάσεις 6x8 χιλιοστών, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με μία γραμμή μήκους 1 εκατοστού και πλάτους περίπου 1 χιλιοστού. Το μέγεθος των ορθογωνίων μπορεί να είναι και μικρότερο καθώς δεν απαιτείται μετέπειτα χημική επεξεργασία των δειγμάτων. Επιπλέον, η μάσκα πρέπει να κάνει πολύ καλή επαφή με το υπόστρωμα ειδάλλως θα δημιουργηθούν ατέλειες στο τελικό σχήμα.

7.2.2.2. Διαδικασία εναπόθεσης του πρώτου στρώματος του λεπτού υμενίου, του αλουμινίου

Μετά τον καθαρισμό του υποστρώματος και την κάλυψη του με μάσκα χαλκού, τοποθετείται σε κατάλληλη διάταξη εντός του θαλάμου εναπόθεσης και ακριβώς απέναντι από το στόχο σε απόσταση 6 εκατοστών, ώστε να επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη εναπόθεση του υλικού. Μπορούν να τοποθετηθούν από ένα έως έξι υποστρώματα καλυμμένα με μάσκα. Στο εσωτερικό του θαλάμου υπάρχει ένας κυκλικός στόχος φτιαγμένος από το υλικό το οποίο θα εναποτεθεί, δηλαδή το αλουμίνιο. Αφού τοποθετηθεί το δοκίμιο, κλείνει ο θάλαμος. Στη συνέχεια, πρέπει στον θάλαμο να επικρατούν συνθήκες κενού της τάξης του $5x10^{-8}$ Torr, οι οποίες επιτυγχάνονται με τη χρήση της αντλίας κενού. Αυτές οι συνθήκες κενού επιτυγχάνονται έπειτα από μεγάλο αριθμό ωρών, περίπου 12. Όταν ο θάλαμος αποκτήσει τον επιθυμητό βαθμό κενού, με την επιλογή του κατάλληλου διακόπτη ξεκινά η εισαγωγή αργού. Στη συνέχεια με άσκηση 60 Watt DC μετατρέπεται σε πλάσμα, το οποίο με τη βοήθεια υψηλής τάσης και μαγνητικών πεδίων κατευθύνεται στο στόχο. Τα άτομα του στόχου, αποκτούν κινητική ενέργεια και αποσπώνται από αυτόν με αποτέλεσμα να εναποτίθενται στο σύστημα υποστρώματος-μάσκας για 10 λεπτά**,** ώστε σύμφωνα με την επιθυμητή διάταξη το στρώμα αλουμινίου να έχει πάχος 100 nm. Ειδικότερα, για το στρώμα αλουμινίου χρησιμοποιήθηκε πίεση αργού 3 mTorr. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας εισάγεται σταδιακά ατμοσφαιρικός αέρας στο θάλαμο εναπόθεσης, ώστε αυτός να αποσυμπιεστεί και να απασφαλιστεί. Ο χρόνος που απαιτείται για την αποσυμπίεση του θαλάμου είναι μία ώρα. Τέλος, το υπόστρωμα με το λεπτό υμένιο αφαιρείται προσεκτικά από το μηχάνημα και απομακρύνεται η μάσκα χαλκού.

Εικόνα 37. Πρώτο στρώμα εναπόθεσης αλουμινίου

7.2.2.3.Ανάπτυξη του δεύτερου στρώματος του λεπτού υμενίου, της αλούμινας

Το υπόστρωμα που πλέον περιέχει ένα στρώμα αλουμινίου καλύπτεται πάλι με μάσκα. Πιο συγκεκριμένα η μάσκα είναι τέτοιου σχήματος ώστε η αλούμινα να εναποτεθεί μόνο στη γραμμή που ενώνει τα δύο ορθογώνια, όπως φαίνεται στην εικόνα 38. Η μάσκα, όπως προαναφέρθηκε, πρέπει να κάνει πολύ καλή επαφή με το υπόστρωμα ειδάλλως θα δημιουργηθούν ατέλειες στο τελικό σχήμα και είναι πιθανό άτομα αλούμινας να εναποτεθούν και στα ορθογώνια τμήματα του αλουμινίου, ενδεχόμενο που είναι ιδιαιτέρως ανεπιθύμητο και θα απαιτήσει διαδικασίες αποξείδωσης. Στη συνέχεια, ακολουθείται η πειραματική διαδικασία που αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 7.2.2.2. με τη διαφορά ότι τώρα ο στόχος έχει φτιαχτεί από αλούμινα , η διαδικασία εναπόθεσης διαρκεί 30 λεπτά και το κενό που απαιτείται είναι της τάξης 10^{-7} Torr**,** το οποίο επιτυγχάνεται σε 10 ώρες περίπου. Το στρώμα αλούμινας που εναποτίθεται σε 30 λεπτά είναι 53 nm. Δοκιμάστηκαν μικρότεροι χρόνοι εναπόθεσης που όμως είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νησίδων αλούμινας. Το στρώμα της αλούμινας που δημιουργείται λόγω μικρού πάχους αλλά και χρώματος του υλικού εναπόθεσης δεν είναι ορατό. Για την εναπόθεση της αλούμινας χρησιμοποιήθηκαν 80 Watt RF (ραδιοσυχνότητα), πίεση αργού 3 mTorr και η απόσταση του στόχου και του υποστρώματος διατηρήθηκε στα 6 εκατοστά.

Εικόνα 38. Προετοιμασία δειγμάτων για εναπόθεση αλούμινας

7.2.2.4.Ανάπτυξη του τρίτου στρώματος του λεπτού υμενίου, του αλουμινίου

Το υπόστρωμα που πλέον περιέχει ένα στρώμα αλουμινίου 100 nm και ένα αλούμινας 53nm καλύπτεται πάλι με μάσκα. Πιο συγκεκριμένα η μάσκα είναι ίδιου σχήματος με την πρώτη με τη διαφορά ότι τα ορθογώνια έχουν μέγεθος 2x4 χιλιοστών. Το νέο σχήμα εξυπηρετεί την αποφυγή της επαφής μεταξύ των ορθογώνιων τμημάτων της πρώτης εναπόθεσης με αυτά της δεύτερης, καθώς η δεύτερη μάσκα τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε η εναπόθεση που θα δημιουργηθεί να σχηματίζει ένα σταυρό με το πρώτο στρώμα. Ακολουθείται η πειραματική διαδικασία που αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 7.2.2.2. Ο χρόνος εναπόθεσης είναι 10 λεπτά ώστε να δημιουργηθεί στρώμα αλουμινίου πάχους 100 nm. Για την εναπόθεση χρησιμοποιήθηκαν 60 Watt DC (συνεχές ρεύμα), πίεση αργού 3 mTorr και η απόσταση μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος διατηρήθηκε στα 6 εκατοστά. Όταν απομακρυνθεί το υπόστρωμα από το μηχάνημα και αφαιρεθεί η μάσκα, το δείγμα παίρνει την ολοκληρωμένη του μορφή, όπως φαίνεται στην εικόνα 39, και δημιουργείται στο κέντρο του σταυρού μία τριστρωματική περιοχή Al-Al_2O_3-Al.

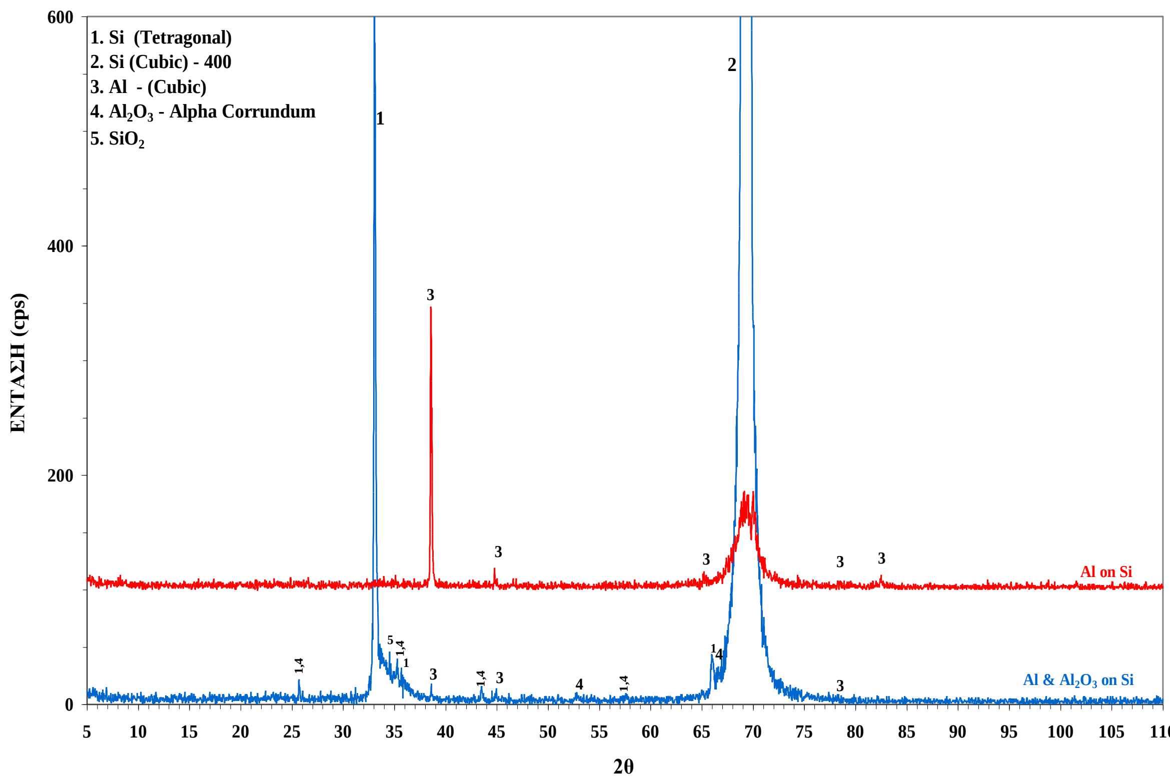
Εικόνα 39. Ολοκληρωμένο δείγμα

Κεφάλαιο 8: Χαρακτηρισμός και τριστρωματικών λεπτών υμενίων Al-Al_2O_3-Al και σχολιασμός των αποτελεσμάτων

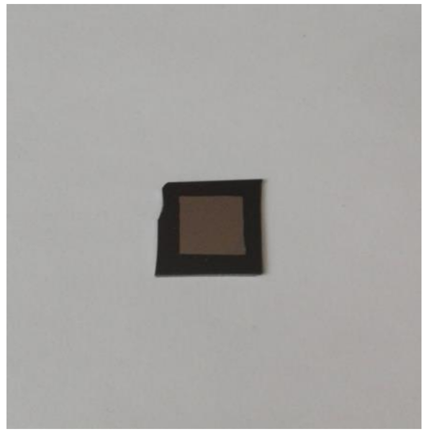
8.1.Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Πειραματικά αποτελέσματα

Για τη μελέτη του δείγματος με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) κατασκευάστηκαν δύο, κατάλληλα για τη μέθοδο αυτή, δοκίμια μεγέθους 1x1 εκατοστών. Το ένα δοκίμιο έχει εναπόθεση μόνο του πρώτου στρώματος αλουμινίου, ενώ το δεύτερο έχει ένα στρώμα αλουμινίου και ένα στρώμα αλούμινας, που προέκυψε μετά από θερμική επεξεργασία στο φούρνο, στους 1150^{0}C. Τα δείγματα κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης-θερμικής οξείδωσης.



Εικόνα 40. Διάγραμμα έντασης - γωνίας 2θ για δείγμα με στρώμα αλουμινίου και διστρωματικό δείγμα αλουμινίου - αλούμινας



Εικόνα 41. Κατάλληλο δείγμα λεπτού υμενίου αλουμινίου για τη μέθοδο XRD

Σχολιασμός των αποτελεσμάτων της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD)

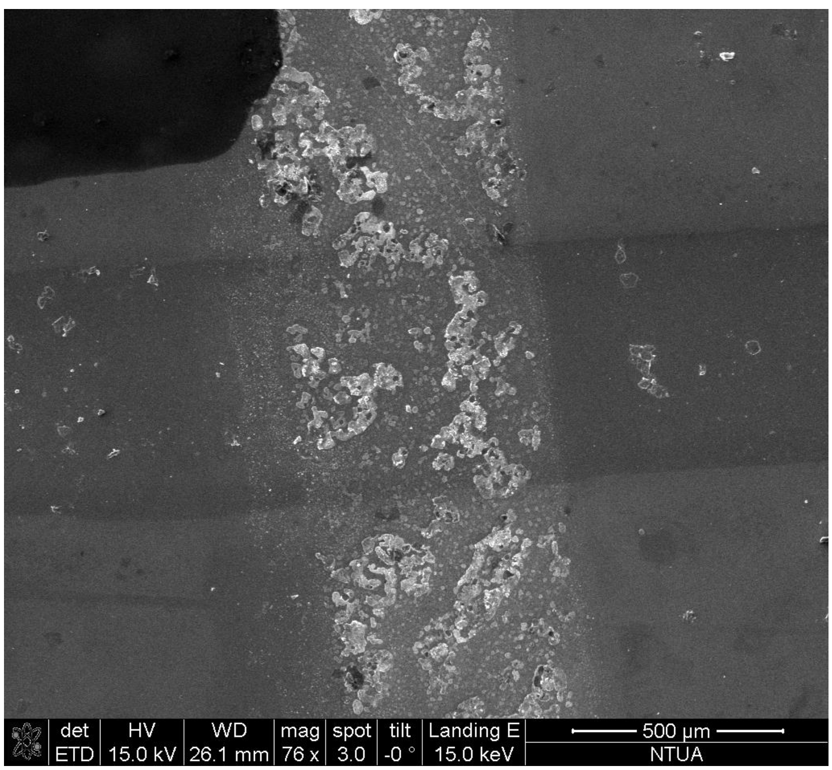
Από τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι στο διστρωματικό δείγμα αλουμινίου- αλούμινας κυρίαρχες είναι οι φάσεις του τετραγωνικού και κυβικού πυριτίου ενώ ως δευτερεύουσες παρατηρούνται οι φάσεις του κυβικού αλουμινίου και της αλούμινας. Τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα δεδομένου ότι το πάχος του υποστρώματος πυριτίου είναι 0,5 χιλιοστά ενώ το στρώμα της αλούμινας και του αλουμινίου δεν έχουν πάχος παρά λίγες εκατοντάδες νανόμετρα. Στο μονοστρωματικό δείγμα αλουμινίου η κορυφή του Al είναι ξεκάθαρη, οι τιμές είναι υψηλές, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι υπάρχει σχηματισμός κρυσταλλικού αλουμινίου. Αυτό που φαίνεται να συμβαίνει είναι ότι μετά τη θερμική κατεργασία το αλουμίνιο καταναλώνεται και μετασχηματίζεται σε νανοκρυσταλλική αλούμινα. Επιπλέον, φαίνεται να μετασχηματίζεται σε μικρό βαθμό και το υπόστρωμα, καθώς δεν είναι πλέον μονοκρυσταλλικό πυρίτιο ενώ ίσως και να έχει υποστεί σε κάποιο βαθμό οξείδωση μετά τη θερμική και χημική κατεργασία.

8.2.Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

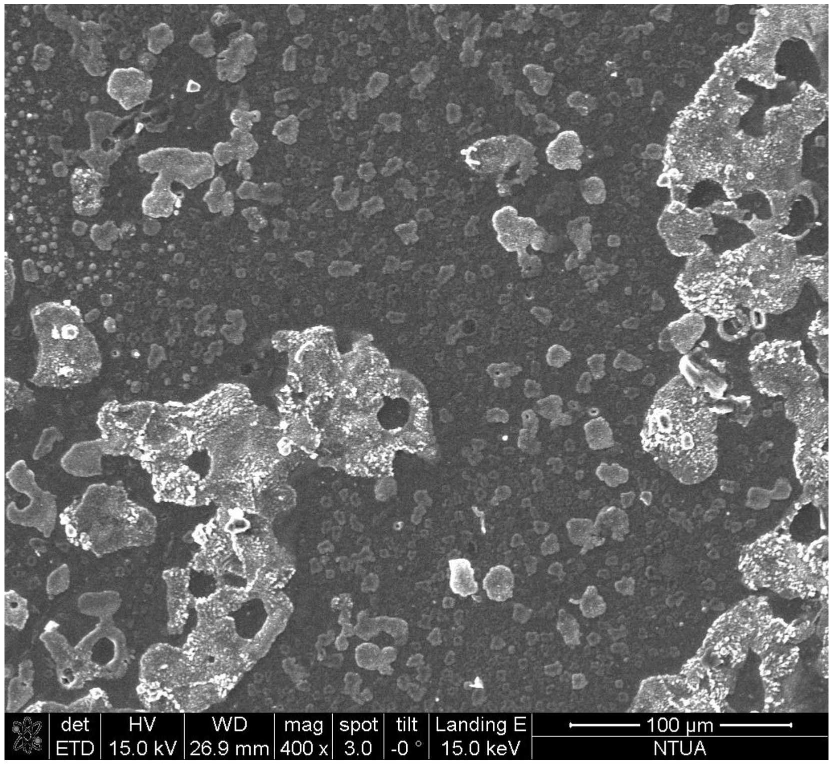
Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μελετήθηκαν δύο τριστρωματικά λεπτά υμένια Al-Al_2O_3-Al ώστε να παρατηρηθεί το στρώμα που σχηματίζει η αλούμινα αλλά και το σημείο στο κέντρο του σταυρού όπου εντοπίζονται και τα τρία στρώματα. Το ένα από τα δείγματα παράχθηκε με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης ενώ το άλλο με τη μέθοδο της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής.

Πειραματικά αποτελέσματα

Α)Δείγμα θερμικής εξάχνωσης

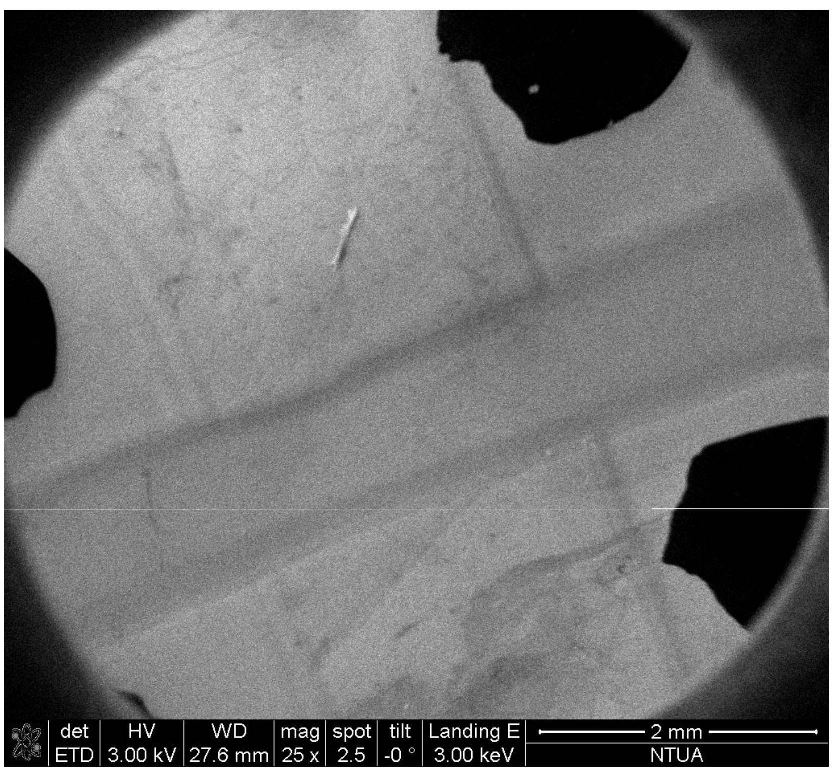


Εικόνα 42. Δευτερογενή ηλεκτρόνια, SEM ,μεγέθυνση x76 ,διαφορά τάσης 15 kV

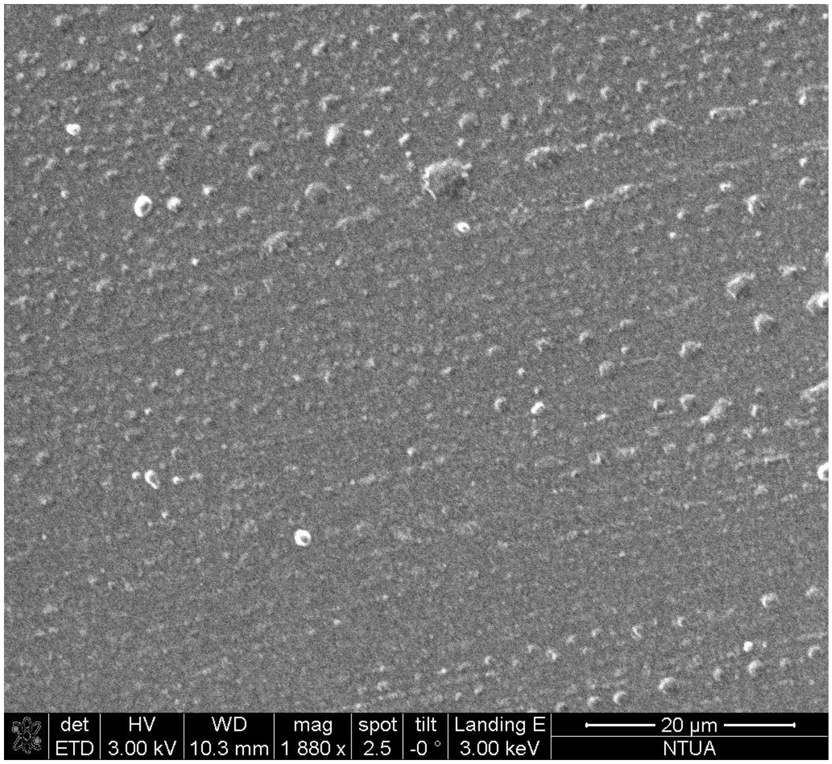


Εικόνα 43. Δευτερογενή ηλεκτρόνια, SEM ,μεγέθυνση x400,διαφορά τάσης 15 kV

Β) Δείγμα μαγνητικής μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής



Εικόνα 44. Δευτερογενή ηλεκτρόνια, SEM ,μεγέθυνση x25,διαφορά τάσης 3.00 kV



Εικόνα 45. Δευτερογενή ηλεκτρόνια, SEM ,μεγέθυνση x1880,διαφορά τάσης 3.00kV

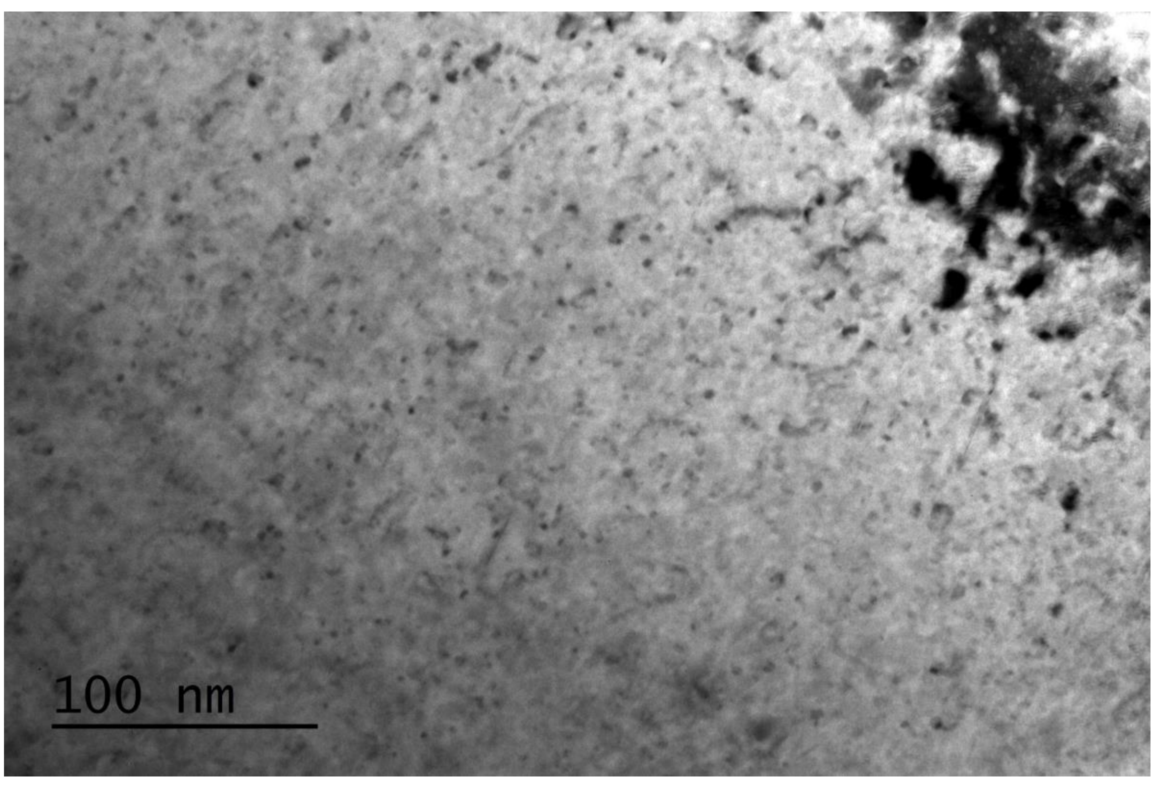
<u>Σχολιασμός των αποτελεσμάτων του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης</u>

Οι Εικόνες 41 και 42 υποδεικνύουν ότι το στρώμα της αλούμινας στο δείγμα της θερμικής εξάχνωσης παρουσιάζει μεγάλη ανομοιομορφία. Επομένως, η θερμική οξείδωση του αλουμινίου σχηματίζει νησίδες αλούμινας, με αποτέλεσμα ένα μη συνεκτικό και μη ομοιογενές στρώμα οξειδίου. Αυτό το γεγονός έχει ως συνέπεια να μη δημιουργείται μία συνεχής μονωτική επιφάνεια. Όσον αφορά στο δείγμα της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής δε μπορούμε να δούμε άμεσα τους κόκκους της αλούμινας καθώς το πάχος του στρώματος είναι κάποια νανόμετρα και κατά συνέπεια οι κόκκοι είναι πολύ μικροί για τη διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Ωστόσο, κρίνοντας από το στρώμα του αλουμινίου, το οποίο είναι ομοιογενές και λεπτό όπως φαίνεται στην Εικόνα 45, μπορούμε να θεωρήσουμε έμμεσα ότι και το στρώμα της αλούμινας το οποίο βρίσκεται από κάτω είναι κι αυτό ομοιογενές. Το συμπέρασμα αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι η ομοιομορφία του ανώτερου στρώματος (αλουμίνιο) επηρεάζεται άμεσα από την μορφολογία του κατώτερου στρώματος (αλούμινα). Δεν θα ήταν η δυνατή η παραγωγή ομοιόμορφου στρώματος αλουμινίου, αν το υπόστρωμα δεν ήταν και αυτό ομοιογενές. Η μαύρη σκίαση που παρατηρείται στο πάνω αριστερά μέρος της Εικόνας 42 και σε κάποια σημεία της Εικόνας 44 είναι ίχνη μελανιού που χρησιμοποιήθηκαν για τον εντοπισμό του τριστρωματικού τμήματος του υμενίου.

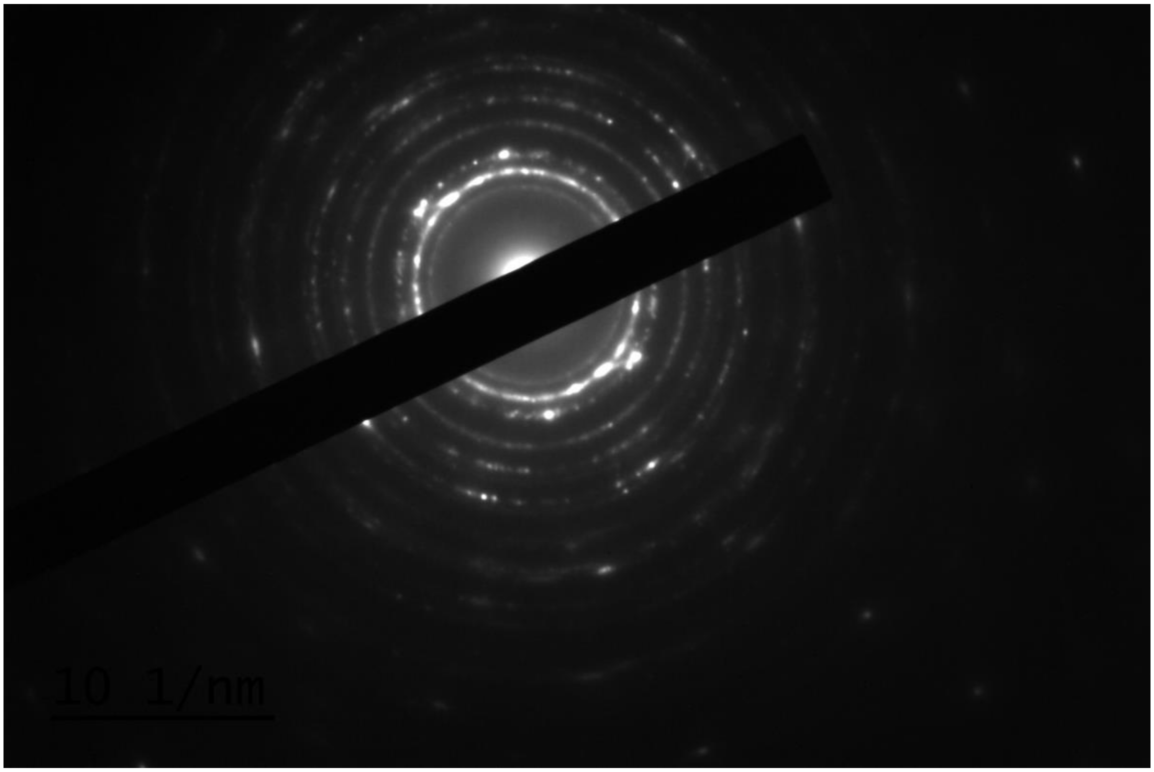
8.3.Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης

Για τη μελέτη του δείγματος με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης κατασκευάστηκε αρχικά ειδικό δείγμα σε κυκλικό υπόστρωμα χαλκού διαμέτρου 3 χιλιοστών με στρώματα αλουμινίου και αλούμινας και στη συνέχεια το δείγμα υπέστη την κατάλληλη προετοιμασία. Το δεύτερο στρώμα αλουμινίου εναποτέθηκε με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης ενώ το πρώτο στρώμα αλουμινίου και η αλούμινα εναποτέθηκαν με τη μέθοδο της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής. Το πολυστρωματικό δοκίμιο μελετήθηκε υπό κλίση ώστε να παρατηρηθούν τα διαφορετικά στρώματα.

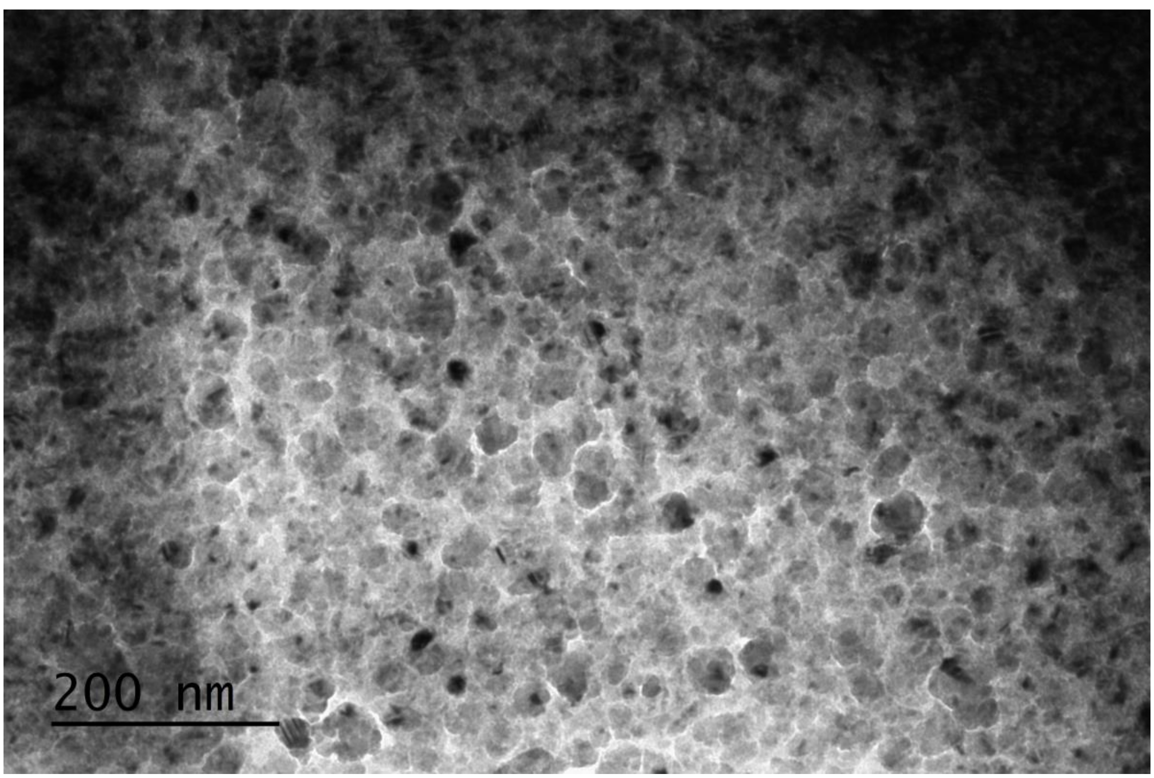
Πειραματικά αποτελέσματα



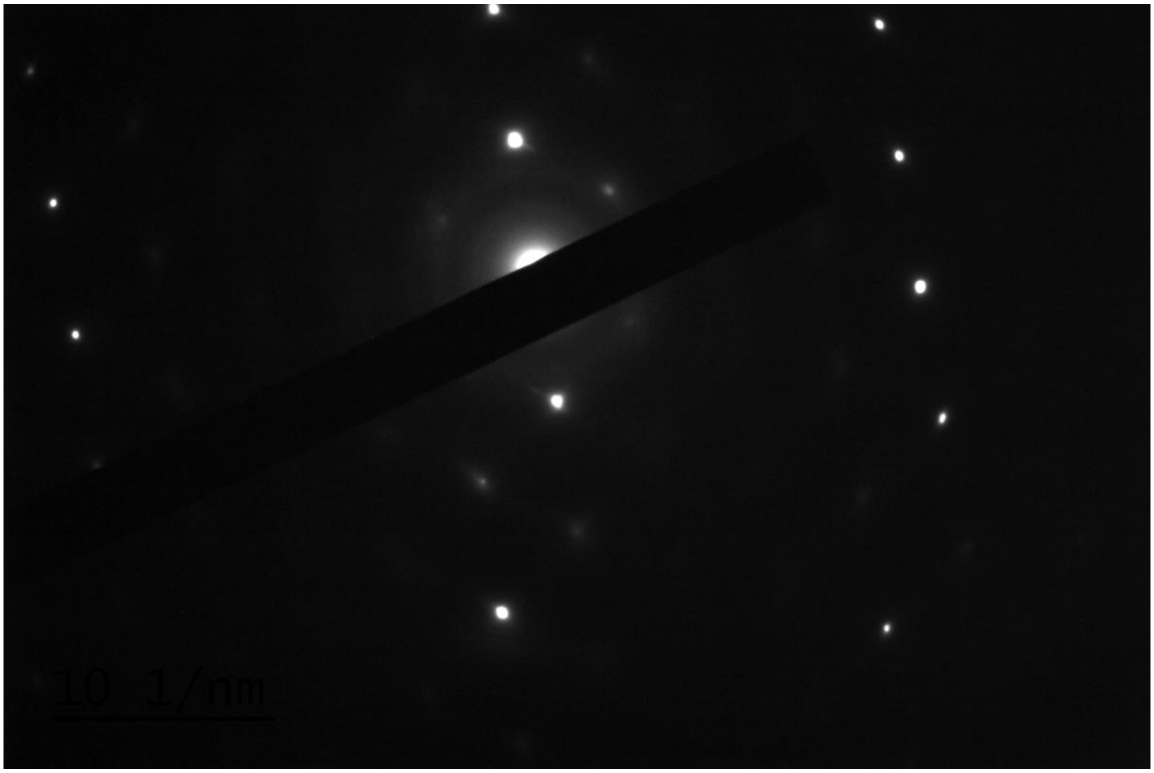
Εικόνα 46. TEM, κόκκοι αλουμινίου



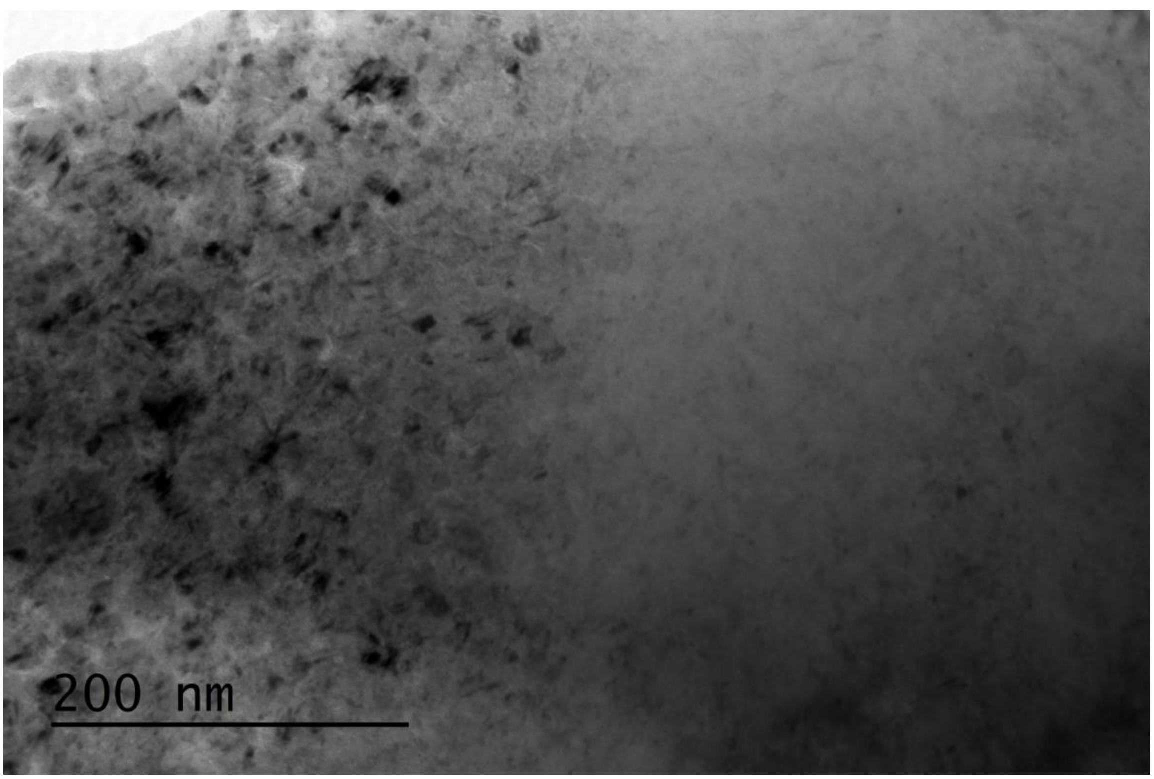
Εικόνα 47.TEM, Μοτίβο αλουμινίου



Εικόνα 49. TEM, Κόκκοι αλούμινας



Εικόνα 48. TEM, μοτίβο αλούμινας



Εικόνα 49. TEM, Διεπιφάνεια μεταξύ αλουμινίου και αλούμινας

Σχολιασμός των αποτελεσμάτων του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης

Σε γενικές γραμμές το πάχος του στρώματος της κρυσταλλικής αλούμινας μπορεί να θεωρηθεί 200-300 nm. Το μέσο μέγεθος κόκκων της αλούμινας είναι της τάξης των 20-30 nm. Επιπλέον, το τρίτο στρώμα αλουμινίου έχει πάχος περίπου 200-250 nm. Το μέσο μέγεθος των κόκκων του αλουμινίου είναι περίπου 50 nm. Το δείγμα μελετήθηκε υπό κλίση με συνέπεια τα ακριβή πάχη που παρατηρήθηκαν στις μικρογραφίες με εναλλαγή στρωμάτων να μην είναι τα πραγματικά. Το γεγονός ότι το πρώτο στρώμα αλουμινίου δεν εντοπίστηκε, ενώ η μέθοδος της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής παρήγαγε ελεγχόμενο πάχος στρώματος αλούμινας 50 nm υποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης της αλούμινας ή κατά τη θερμική εξάχνωση συνέβη οξείδωση του πρώτου στρώματος αλουμινίου και πλήρης μετασχηματισμός του σε αλούμινα. Πιο συγκεκριμένα, ίσως κατά τη διάρκεια της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής εκτός από το αργό να εισήχθη στο θάλαμο και οξυγόνο, γεγονός που θα προκάλεσε το σχηματισμό της αλούμινας. Επιπλέον, το αλουμίνιο που εναποτέθηκε με θερμική εξάχνωση είχε προσμίξεις, σε αντίθεση με το καθαρό αλουμίνιο που χρησιμοποιήθηκε για το πρώτο στρώμα, οι οποίες θα μπορούσαν να είναι σταθεροποιητικές για τη φάση του αλουμινίου, με συνέπεια αν στο θάλαμο εναπόθεσης υπήρξαν κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και οξυγόνου να οξειδώθηκε μόνο το καθαρό αλουμίνιο.

8.4.Παλμική διέγερση με ρεύμα

Χρησιμοποιήθηκαν δύο γεννήτριες συχνοτήτων, οι οποίες συνδέθηκαν στους δύο αγωγούς, τροφοδοτώντας τους με παλμικό σήμα πλάτους $10V_{pp}$ και συχνότητας 1kHz, προκειμένου να αλλάξει η αντίσταση που παρουσιάζει το οξείδιο. Οι μετρήσεις έγιναν σε κύκλους των 4 μετρήσεων, καθώς το υλικό κατά την πέμπτη μέτρηση εμφάνιζε θερμική καταπόνηση με αποτέλεσμα να μην παρέχονται σαφή αποτελέσματα.

Πειραματικά αποτελέσματα

Εικόνα 50. Πειραματική διάταξη για παλμική διέγερση με ρεύμα

Δείγματα θερμικής εξάχνωσης

Α)Δείγμα 1

Α΄κύκλος μετρήσεων

Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^0C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	25	1	50,65	47,29	3,36	10	35
2	25	1	54,33	48,08	6,25	10	90
3	25	1	53,77	48,24	5,53	10	180
4	25	1	51,87	44,45	7,42	10	360

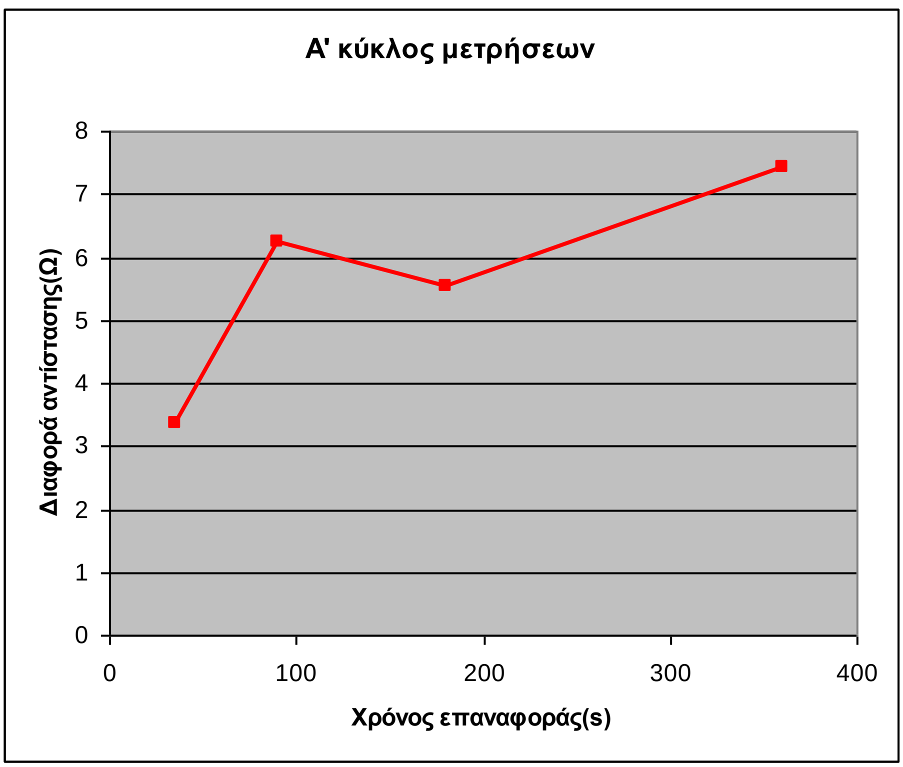
Β΄ κύκλος μετρήσεων

Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^0C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	27	1	49,01	42,09	6,92	10	40
2	27	1	50,26	42,52	7,74	10	180
3	27	1	53,69	49,05	4,64	10	210

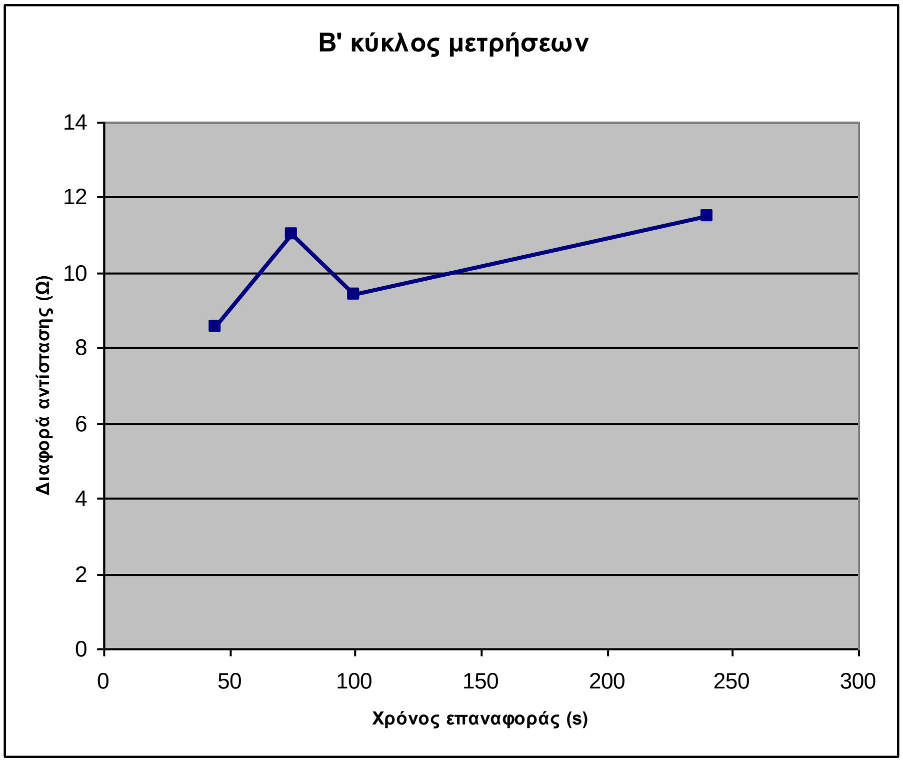
4	27	1	43,41	35,31	8,1	10	360

Γ΄ κύκλος μετρήσεων

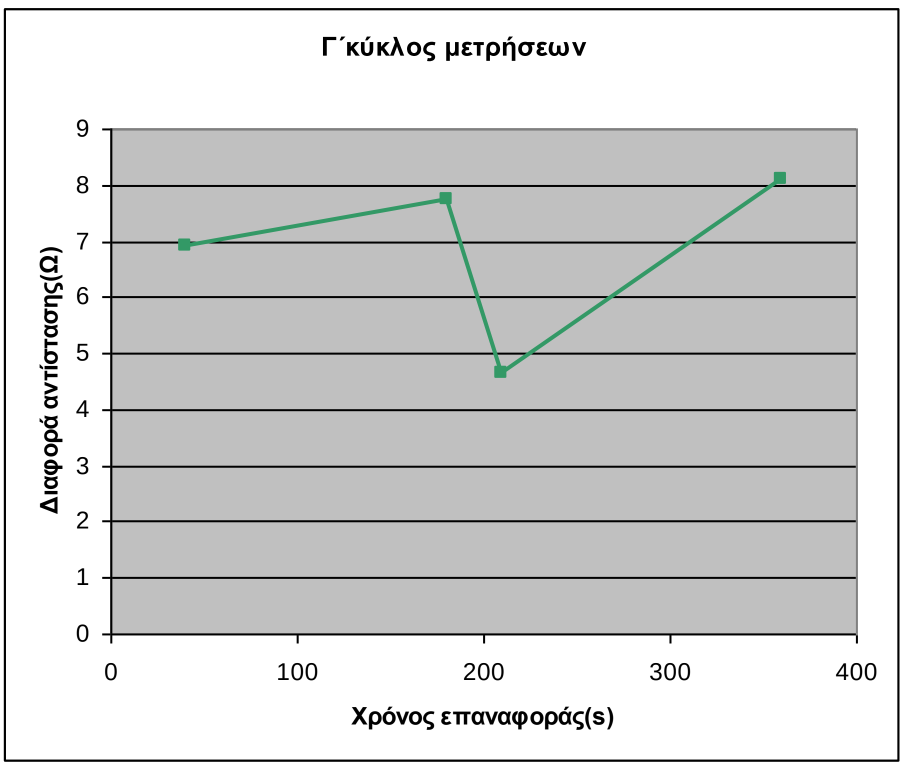
Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^{0}C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	30	1	57,92	49,39	8,53	30	45
2	30	1	52,28	41,28	11	30	75
3	30	1	50,45	41,04	9,41	30	100
4	30	1	51,81	40,33	11,48	30	240



Εικόνα 48. Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Α΄ κύκλος-1)



Εικόνα 49. Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς(Β΄ κύκλος-1)



Εικόνα 50. Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Γ΄ κύκλος-1)

Β) Δείγμα 2

Α΄κύκλος μετρήσεων

Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^0C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	27	1	3668,52	2129,63	1538,89	10	20
2	27	1	3422,13	2050,11	1372,02	10	45
3	27	1	3788,11	2173,51	1614,6	10	110
4	27	1	3063,02	1695,97	1367,05	10	280

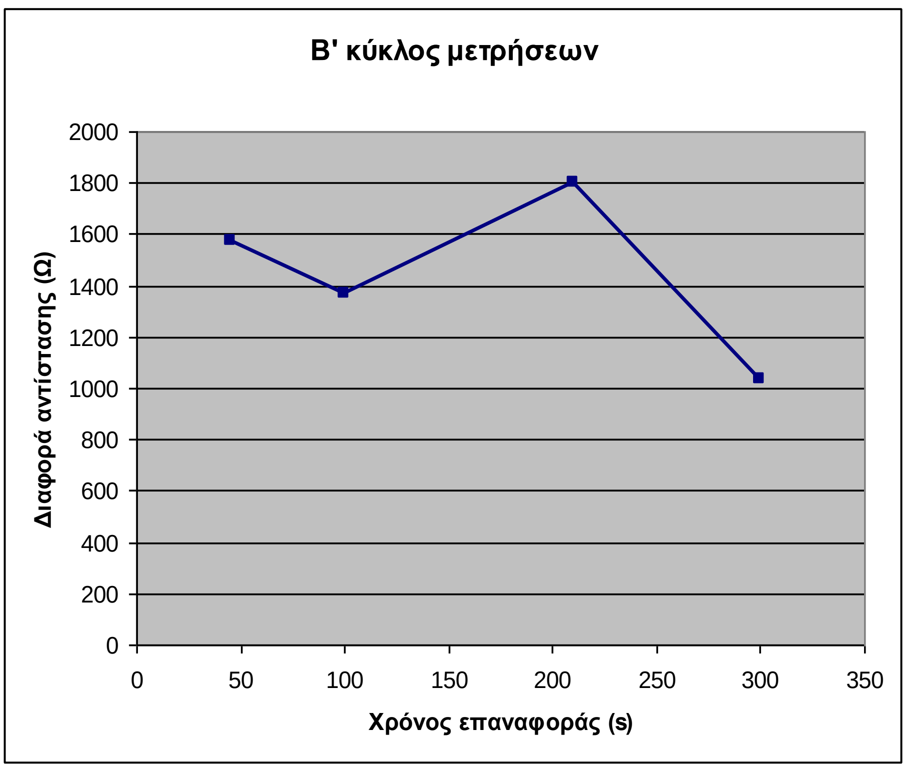
Β΄ κύκλος μετρήσεων

Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^0C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	27	1	3332,85	1758,81	1574,04	10	45
2	27	1	3748,12	2376,67	1371,45	10	100
3	27	1	3442,01	1640,96	1801,05	10	210
4	27	1	3980,12	2944,93	1035,19	10	300

Γ΄ κύκλος μετρήσεων

Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^0C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	26	1	3142,24	1702,03	1440,21	30	30
2	26	1	3133,08	1995,85	1137,23	30	75
3	26	1	3773,08	1995,85	1777,23	30	180
4	26	1	3002,1	1881,21	1120,89	30	330

Εικόνα 51.Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Α΄ κύκλος-2)



Εικόνα 52. Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς(Β΄ κύκλος-2)

Εικόνα 53. Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς(Γ΄ κύκλος-2)

Δείγματα μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής

Α) Δείγμα 3

Α΄ κύκλος μετρήσεων

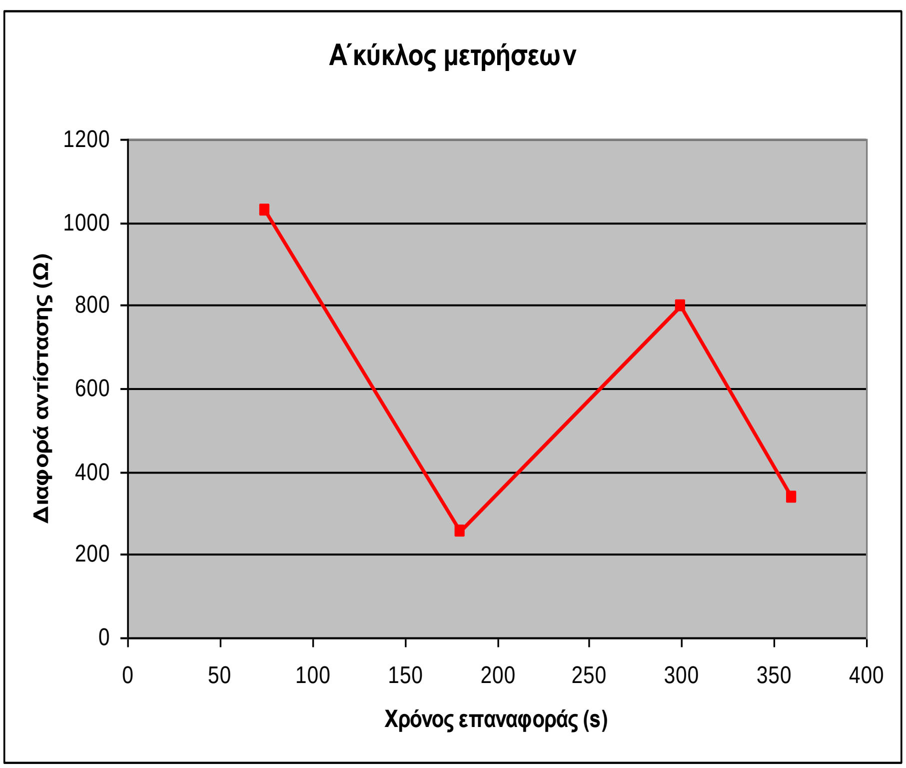
Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^{0}C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	26	1	1714,99	689,03	1025,96	10	75
2	26	1	1171,17	915,33	255,84	10	180
3	26	1	1426,47	630,87	795,6	10	300
4	26	1	1683,26	1345,19	338,07	10	360

Β΄ κύκλος μετρήσεων

Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^{0}C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	26	1	1768,19	699,03	1069,16	10	45
2	26	1	1713,44	1400,51	312,93	10	120
3	26	1	1729,09	698,45	1030,64	10	180
4	26	1	1704,49	1223,5	480,99	10	360

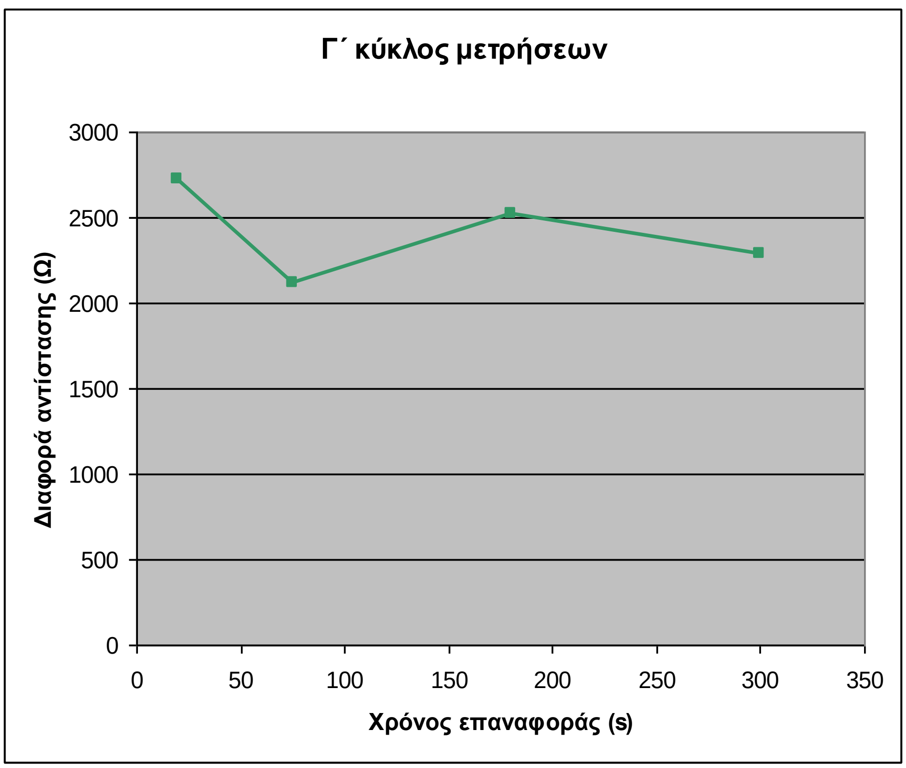
Γ΄ κύκλος μετρήσεων

Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^{0}C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	30	1	5939,31	3217,18	2722,13	30	20
2	30	1	5958,67	3841,33	2117,34	30	75
3	30	1	5998,08	3479,12	2518,96	30	180
4	30	1	6001,77	3711,83	2289,94	30	300



Εικόνα 54.Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Α΄ κύκλος-3)

Εικόνα 55.Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Β΄ κύκλος-3)



Εικόνα 56.Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Γ΄ κύκλος-3)

<u>Β) Δείγμα 4</u>

<u>Α΄κύκλος μετρήσεων</u>

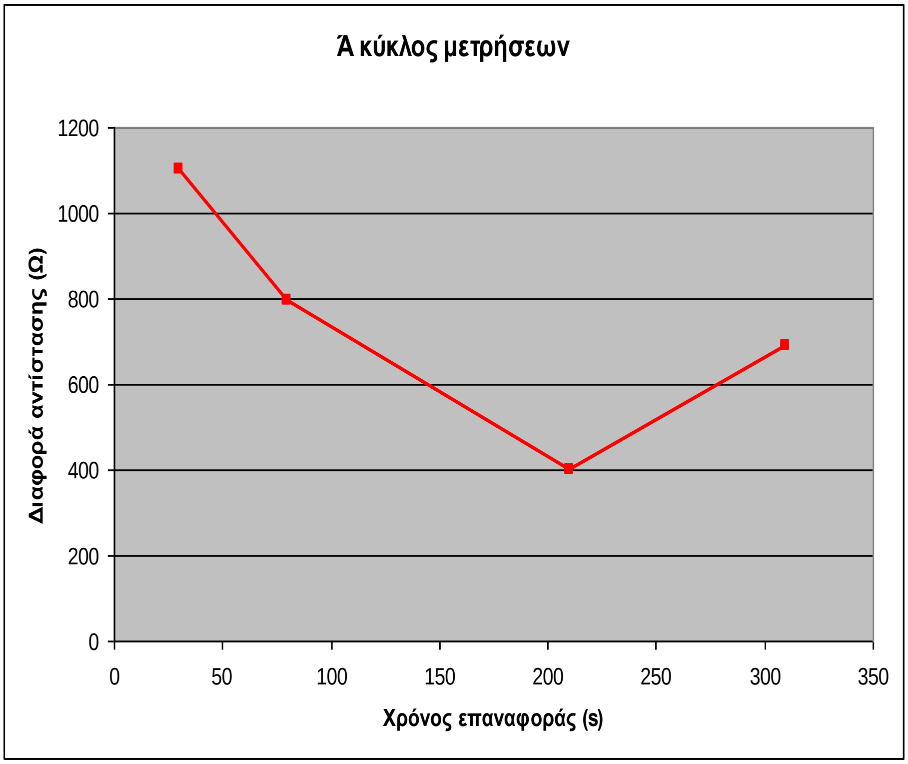
Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^{0}C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	26	1	1772,43	671,91	1100,52	10	30
2	26	1	1426,48	630,88	795,6	10	80
3	26	1	1897,65	1499,16	398,49	10	210
4	26	1	1714,13	1025,38	688,75	10	310

<u>Β΄ κύκλος μετρήσεων</u>

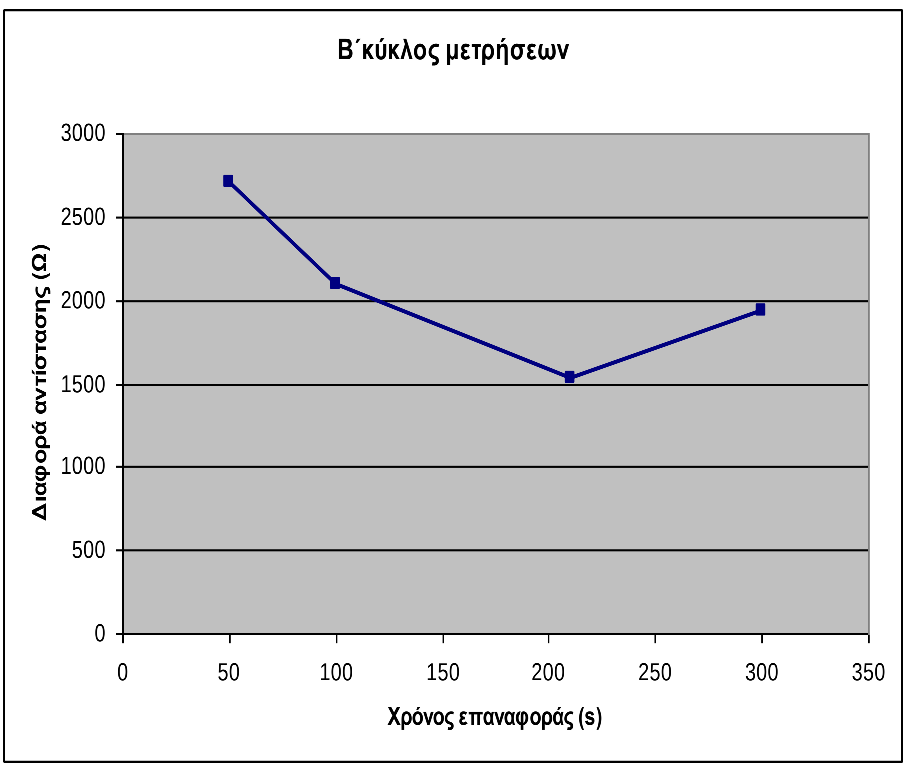
Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^{0}C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	30	1	3819,54	1113,56	2705,98	30	50
2	30	1	3198,51	1106,18	2092,33	30	100
3	30	1	3631,75	2103,74	1528,01	30	210
4	30	1	2999,73	1065,85	1933,88	30	300

<u>Γ΄ κύκλος μετρήσεων</u>

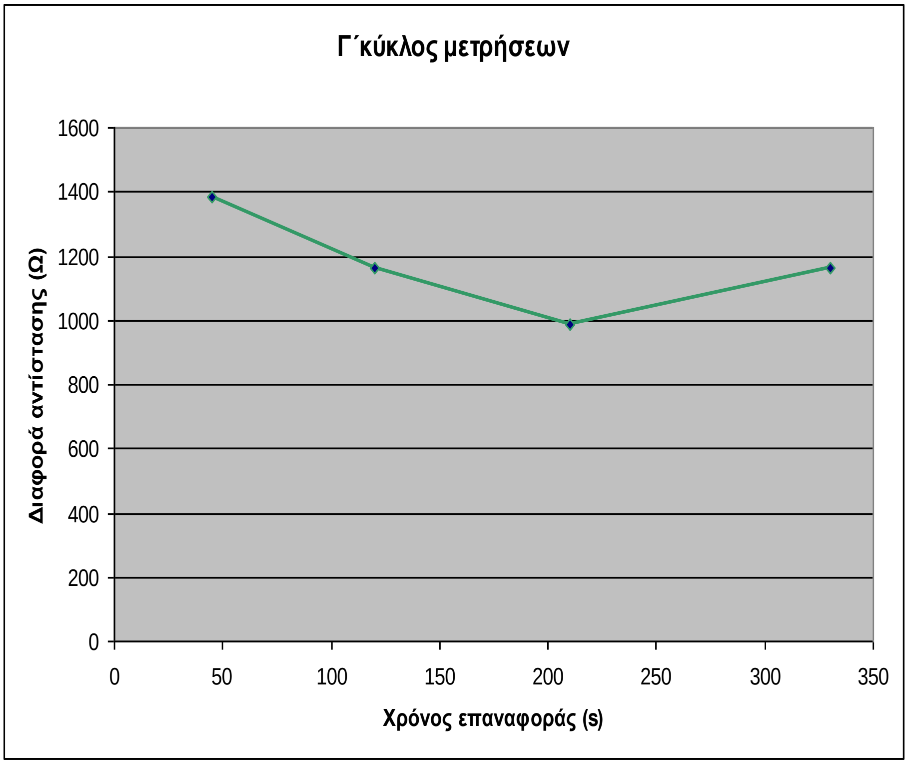
Μέτρηση	Θερμοκρασία χώρου (^{0}C)	Πλάτος παλμού (μs)	Αρχική αντίσταση (Ω)	Τελική αντίσταση (Ω)	Διαφορά αντίστασης (Ω)	Χρόνος παλμικής διέγερσης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)
1	27	1	2815,83	1430,05	1385,78	30	45
2	27	1	2271,32	1105,79	1165,53	30	120
3	27	1	2553,94	1569,37	984,57	30	210
4	27	1	2343,65	1181,28	1162,37	30	330



Εικόνα 57.Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Α΄ κύκλος-4)



Εικόνα 58.Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Β΄ κύκλος-4)



Εικόνα 59. Διάγραμμα διαφοράς αντίστασης με τον χρόνο επαναφοράς (Γ΄ κύκλος-4)

<u>Σχολιασμός των αποτελεσμάτων της παλμικής διέγερσης με ρεύμα</u>

Από τις μετρήσεις παρατηρείται ότι η θερμοκρασία χώρου λειτουργεί επικουρικά στη θέρμανση που δημιουργεί η διέγερση με ρεύμα. Ειδικότερα, με την αύξηση της θερμοκρασίας του χώρου επιτυγχάνεται μεγαλύτερη πτώση της τιμής της αντίστασης στα περισσότερα δείγματα. Επίσης, ο χρόνος παλμικής διέγερσης επηρεάζει άμεσα την τελική τιμή της αντίστασης, με συνέπεια στα δείγματα που έχουν διεγερθεί για 30s να παρατηρείται μεγαλύτερη πτώση αντίστασης από ότι στα 10s. Η πτώση της τιμής της αντίστασης αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική τιμή της αντίστασης, σύμφωνα με τις μετρήσεις των τεσσάρων δειγμάτων. Επιπλέον, τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι με κάθε μέτρηση, ο χρόνος επαναφοράς αυξάνεται κι αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα υλικά παρουσιάζουν μνήμη της θερμικής τους καταπόνησης, τουλάχιστον για κάποιο χρονικό διάστημα. Όταν το ρεύμα διαρρέει και τους δύο αγωγούς των δειγμάτων, παρουσιάζεται μικρή αντίσταση ενώ θα έπρεπε η αλούμινα να λειτουργεί ως μονωτής. Αυτό οφείλεται, κατά πρώτον, στο γεγονός ότι το υπόστρωμα παρουσιάζει αγωγιμότητα της τάξης των ΜΩ , η οποία αυξάνεται καθώς κατά τη θερμική κατεργασία και τη χημική αποξείδωση, όπου απομακρύνεται τμήμα του ελαφρώς μονωτικού προστατευτικού στρώματος του πυριτίου με αποτέλεσμα αυτό να συνεισφέρει αισθητά στην αγωγιμότητα και, κατά δεύτερον, στη μη συνεκτικότητα του στρώματος της αλούμινας που παρήχθη με θερμική κατεργασία. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δεν μπόρεσε να επιτευχθεί σταθερή επαφή των καλωδίων με το δείγμα οδήγησε στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ανάλογα με τη διαφορά της ηλεκτρικής αντίστασης πριν και μετά την παλμική διέγερση και όχι στην ακριβή τιμή της αντίστασης.

Κεφάλαιο 9: Συμπεράσματα & Μελλοντικές κατευθύνσεις

9.1 Σύγκριση των μεθόδων θερμικής εξάχνωσης και μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής

Η μέθοδος της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής δίνει τη δυνατότητα πιο συνεκτικού και ελεγχόμενου πάχους εναποθέσεων. Επίσης, τα λεπτά υμένια με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης έχουν μεγαλύτερους κόκκους ενώ με την άλλη μέθοδο οι κόκκοι είναι μικρότεροι και προσφύονται καλύτερα στο υπόστρωμα. Με τη μαγνητικά υποβοηθούμενη καθοδική ιοντοβολή μπορεί να εναποτεθεί αλούμινα και κατά συνέπεια να αποφευχθεί η θερμική οξείδωση και η μετέπειτα χημική κατεργασία που στοχεύει στην αποξείδωση. Η χημική κατεργασία είναι σημαντικό να αποφευχθεί καθώς υπάρχει κίνδυνος λόγω ατμών του οξέος, το μέρος της διάταξης που πρέπει να λειτουργήσει ως μονωτής να καταστεί αγωγός και το υπόστρωμα πυριτίου λόγω μετασχηματισμού να συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στην αγωγιμότητα. Ωστόσο, η παραγωγή ενός δείγματος με θερμική εξάχνωση – θερμική οξείδωση είναι λιγότερο χρονοβόρα διαδικασία.

9.2.Σύνδεση του φαινομένου της σήραγγας με τα πειραματικά αποτελέσματα

Η διάταξη που αναπτύχθηκε αποτελεί ένα τριστρωματικό λεπτό υμένιο. Συγκεκριμένα, ανάμεσα σς δύο κάθετα μεταξύ τους λεπτά υμένια αλουμινίου εμπεριέχεται λεπτό υμένιο οξειδίου αλουμινίου, όπως δείχνεται στην Εργασία. Όταν εφαρμόζεται τάση μεταξύ των δύο αγωγών για την μέτρηση της αντίστασης του υμενίου του οξειδίου, τότε υπάρχει η πιθανότητα κάποια από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στο μέταλλο να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού που προκαλεί το οξείδιο (αλούμινα), λόγω του κβαντομηχανικού φαινομένου της σήραγγας. Η πιθανότητα αυτή είναι μεγαλύτερη όταν το υμένιο του οξειδίου είναι κρυσταλλικό και μικρότερη όταν το υμένιο είναι άμορφο, λόγω της αλλαγής του συντελεστή *α* που βρίσκεται στον εκθέτη της συνάρτησης πιθανότητας $T=T_o\exp(-2\alpha k)$ που περιγράφηκε σε άλλο σημείο της Εργασίας. Στο σημείο αυτό θυμίζουμε ότι η διατήρηση της κρυσταλλικής φάσης της αλούμινας, ή η μεταβολή της από άμορφή σε κρυσταλλική γίνεται με διέλευση ρεύματος και από τους δύο αγωγούς

αλουμινίου, ενώ η μεταβολή της από κρυσταλλική σε άμορφη γίνεται με διέλευση ρεύματος μόνο από τον έναν από τους δύο αγωγούς[1].
Οι υπολογισμοί για την αλλαγή αυτής της πιθανότητας δίνουν ότι τα πάχη της αλούμινας για να παρατηρηθεί μια μετρήσιμη αλλαγή πιθανότητας T είναι της τάξης των 1,5-2 nm. Δεδομένου ότι τα πάχη του οξειδίου που έδειξαν οι μετρήσεις TEM είναι μεταξύ 50-200 nm, και το γεγονός ότι οι μετρήσεις TEM και SEM έδειξαν ανάπτυξη υμενίων με την λογική της σταδιακής δημιουργίας νησίδων τάξης μεγέθους της διαμέτρου ενός κόκκου (που μετρήθηκε με TEM και είναι της τάξης των δεκάδων nm), εξάγεται το συμπέρασμα ότι το πάχος του υμενίου της αλούμινας μεταβάλλεται ανάλογα με τα όρη και τις κοιλάδες που δημιουργεί αυτή η σταδιακή δημιουργία νησίδων. Έτσι, αυτό που έγινε κατορθωτό στην παρούσα Εργασία και αποτελεί την καινοτομία της είναι η πλήρης κάλυψη του μεταλλικού υμενίου του αλουμινίου από αλούμινα (αλλιώς θα είχαμε αντίσταση βραχυκυκλώματος, ήτοι της τάξης των mΩ), όπου το πάχος της αλούμινας σε μερικά σημεία της διεπιφάνειας μετάλλου-οξειδίου-μετάλλου είναι της τάξης των 1,5-2 nm, γεγονός που επιτρέπει την αλλαγή πιθανότητας διέλευσης ηλεκτρονίων με βάση το φαινόμενο σήραγγας (αλλιώς δεν θα είχαμε μεταβολή της αντίστασης).

9.3.Σύνδεση των αποτελεσμάτων με τη μελλοντική δημιουργία μη πτητικής μνήμης που βασίζονται στο μετασχηματισμό φάσης (Phase Change Memory)

Οι PCM μνήμες εκμεταλλεύονται τη διαφορά αντίστασης μεταξύ της άμορφης και της κρυσταλλικής κατάστασης. Η άμορφη κατάσταση τείνει να παρουσιάζει πολύ μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση ενώ η κρυσταλλική φάση επιδεικνύει χαμηλή αντίσταση. Για να ρυθμιστεί το κελί στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης, ένας ηλεκτρικός παλμός εφαρμόζεται για να επιτευχθεί η θέρμανση ενός σημαντικού τμήματος του κελιού, πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του υλικού που υπόκειται σε αλλαγή φάσης. Επομένως η μετάβαση από την μία κατάσταση στην άλλη επιτυγχάνεται μέσω της ηλεκτρικής θέρμανσης (Joule).Αυτή η διαδικασία τείνει να υπαγορεύει την ταχύτητα της λειτουργίας γραφής, δεδομένου ότι η απαιτούμενη διάρκεια αυτού του παλμού εξαρτάται από την ταχύτητα κρυστάλλωσης του υλικού που αλλάζει φάση. Η κρυστάλλωση όμως

[1] Οι όροι «κρυσταλλική» και «άμορφη» φάση ουσιαστικά σημαίνουν «οιωνεί-κρυσταλλική» και «οιωνεί-άμορφη» φάση (quasi-crystal ή quasi-amorphous phase).

σε θερμοκρασίες κάτω των 120^0C είναι πολλές τάξεις μεγέθους πιο αργή. Στη λειτουργία επαναρύθμισης, εφαρμόζεται μεγαλύτερο ηλεκτρικό ρεύμα για την τήξη του κεντρικού τμήματος του κελιού. Εάν ο παλμός ρεύματος παύσει αρκετά απότομα, το τετηγμένο υλικό ψύχεται και στερεοποιείται στην άμορφη φάση, δημιουργώντας ένα κελί που βρίσκεται σε κατάσταση υψηλής αντίστασης. Οι πληροφορίες αποθηκεύονται στη φάση του υλικού και διαβάζονται με τη μέτρηση της αντίστασης του κελιού PCM. Το κελί είναι προγραμματισμένο και διαβάζεται με ηλεκτρικούς παλμούς χαμηλής τάσης για να μη διαταράσσεται η κατάσταση στην οποία βρίσκεται (Raoux, Xiong, Wuttig, & Pop, 2014) (Burr, et al., 2010).

Όταν οι δύο αγωγοί, λοιπόν, διαρρέονται από ρεύμα, λόγω του φαινομένου της σήραγγας η αντίσταση μειώνεται, με αποτέλεσμα να μπορεί να άγεται ηλεκτρικό φορτίο μέσω της αλούμινας. Συνεπώς, ο υπολογιστής αντιλαμβάνεται τη διαφορά τάσης που την ερμηνεύει ως κατάσταση 1 όταν αυτή είναι περίπου 5V. Όταν , όμως, δεν περνάει ρεύμα λόγω της άμορφης αλούμινας ο υπολογιστής αντιλαμβάνεται διαφορά τάσης ίση με 0 και την ερμηνεύει ως κατάσταση 0. Ο υπολογιστής για να καταλάβει ότι ένα σήμα είναι 0 ή 1, χρειάζεται να "βλέπει" σχεδόν σταθερή διαφορά τάσης 0 ή 5V αντίστοιχα για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (χρόνος καθυστέρησης διάδοσης σήματος). Ο χρόνος που η αλούμινα λειτουργεί ως μονωτής και στέλνει σήμα 0 και που άγει και στέλνει σήμα 1 πρέπει να βρίσκεται εντός των ορίων αλλιώς ο υπολογιστής θα λαμβάνει λανθασμένα μηνύματα. Επομένως, ο χρόνος άσκησης παλμικής διέγερσης και ο χρόνος επαναφοράς πρέπει να είναι μικρός. Σύμφωνα με τις μετρήσεις τα αποτελέσματα του χρόνου παλμικής διέγερσης είναι θετικά, ωστόσο ο χρόνος επαναφοράς θα πρέπει να μειωθεί.

9.4. Μελλοντικές κατευθύνσεις

Σε περίπτωση συνέχισης της έρευνας των τριστρωματικών λεπτών υμενίων $Al\text{-}Al_2O_3\text{-}Al$ για μετέπειτα εφαρμογή τους σε μη πτητικές μνήμες προτείνεται η αλλαγή ορισμένων παραμέτρων και η επιδίωξη εναλλακτικών μεθόδων εναπόθεσης. Ειδικότερα:

1. Η δοκιμή και χρήση μονωτικών υποστρωμάτων, τα οποία αντέχουν τις θερμικές και χημικές κατεργασίες ώστε κατά τη διάρκεια ηλεκτρικών μετρήσεων να παρέχονται ακριβέστερα αποτελέσματα.
2. Η ελαχιστοποίηση του πάχους των στρωμάτων του αλουμινίου και της αλούμινας ώστε να επιτευχθεί η χρυσή τομή ανάμεσα στο πάχος και την απόδοση.
3. Η δοκιμή και εφαρμογή χημικών και φυσικών μεθόδων εναπόθεσης προκειμένου να αποφευχθούν επιπλέον χρονοβόρες και οικονομικά ασύμφορες χημικές και θερμικές κατεργασίες.
4. Η μείωση του χρόνου επαναφοράς στην αρχική αντίσταση πριν την παλμική διέγερση με δοκιμές διαφορετικών πλατών σήματος και παλμού στις γεννήτριες συχνοτήτων.

Βιβλιογραφία

- Adams, M. (2002). Aluminum Oxide Al_2O_3, site.
- Agrawal, M. (2004). Thin film growth/deposition. author's homepage.
- Binasch, G. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,Physcal Review, Volume 39,pp. 4828-4830.
- Burr, G., Breitwisch, M., Bulent, K., Franceschini, M., Lam, C., Garetto, D., et al. (2010). Phase change memory technology. IBM,Volume 28, pp 223-262.
- Chappert, C. (2007). The emergence of spin electroics in data storage. Nature Materials, Volume 6, pp.813-823.
- Coker, E. N. (2013). The oxidation of aluminum at high temperature studies by Thermogravitometric Analysis and Differential Scanning Calorimetry, SAND2013-8424, Sandia National Laboratories.
- Guozhong, C. (2004). Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties& applications.
- Hanson, G. W. (2008). Fundamentals of Nanoelectronics.
- Jeurgens, L., Sloof, W., Tichelaar, F., & Mittemeijer, E. (2000). Thermodynamic stability of amorphous oxide films on metals: application to aluminium oxide films on aluminum substrates,Physical Review, Volume 62, pp. 4707-4719.
- Kasap, S. (1997). Αρχές Ηλεκτρονιακών Υλικών και Διατάξεων. McGraw-Hill.
- Mattox, D. M. (1998). Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Noyes Publications.
- McHale, J., Auroux, A., Perrotta, A., & Navrotsky, A. (1997). Surface energies and thermodynamicphase stability in nanocrystalline alumina, Science 277, pp.788-789.
- Papandreou, N. (2010). Estimation of amorphousfraction in multilevelphase-change memory cells. Solid State Electronics,Volume 54, pp. 991-996.

- Pierson, H. (1999). Handbook of Chemical Vapor Deposition. Noyes publications.
- Pirovano, A. L. (2004). Electron Switching in Phase Change Memories. IEEE Transactions on Electron Devices, Volume 51, pp. 452-459.
- Raoux, S., Xiong, F., Wuttig, M., & Pop, E. (2014). Phase change materials and phase change memory. Materials Research Society.
- Slovak Academy of Sciences, S. A. (n.d.).
- Tromp, R., & Hannon, J. (2002). Surface Review Letters, Volume 9,pp. 1565-1593.
- Trunov, M., Schoenitz, M., & Dreizin , E. (2006). Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminum particles. Combustion Theory and Modeling, Volume 10,pp. 603-623.
- B. Okolo. P. Lamparter, U. Welzel, T. Wagner, and E.J. Mittemeijer: The effect of deposition parameters and substrate surface condition on texture, morphology and stress in magnetron-sputter-deposited Cu thin films,(2005), Thin Solid Films, 474(1-2) p.50.
- Willmott, P. (2004). Progress in Surface Science, Volume 76, pp.163-217.
- Ηλιόπουλος, Ι., & Καλαιτζίσης , Σ. (2015). Τεχνικές με μικροδέσμες ηλεκτρονίων.
- Καραμπάς, Ι. (2007). Ανάπτυξη μεθόδου για την ταυτοποίηση του πολύμορφου της ρισπεριδόνης σε εμπορικά δισκία, Διπλωματική εργασία.
- Κυριακίδης, Γ., & Μπίνας, Β. (2014). Εισαγωγή στην ηλεκτρονική μικροσκοπία.
- Μπρίλης, Ν. (2004). Μελέτη στοιχείων αίσθησης υδρογόνου, βασισμένων σε λεπτά υμένια οξειδίου του ψευδργύρου, Διπλωματική εργασία.
- Παππάς, Σ. (2008). Παρασκευή με τη μέθοδο sputtering, χαρακτηρισμός και ιδιότητς λεπτών μαγνητικών υμενίων τεχνολογικού ενδιαφέροντος, Διπλωματική εργασία.
- Σταματάκη, Μ. (2006). Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους , Διπλωματική εργασία.

- Τσικρίκας, Α. (2009). Προσομοίωση της λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης, Διπλωματική εργασία.
- Φασσέας, Κ. (n.d.). Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Χριστοφόρου, Ε. (2015). Ηλεκτρονικά Υλικά.
- Χρυσουλάκης, Γ., & Δ. Παντελής. (1996). Επιστήμη και τεχνολογία μεταλλικών υλικών. Παπασωτηρίου.