

# Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Master Thesis

ΝΙΟΒΗ ΓΙΑΛΑΜΑ





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**ΔΙΠΜΣ : “ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ”**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***“Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕ  
ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ”***

**ΝΙΟΒΗ ΓΙΑΛΑΜΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΔΙΔΑΚΤΩΝ : ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2017**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ξεκινώντας τις ευχαριστίες, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου. Καθηγητή ΕΜΠ, Δρ. Δημήτριο Τσουκαλά, για τη ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, την καθοδήγηση που μου παρείχε αλλά και τις γνώσεις που μου προσέφερε καθόλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδάκτορα Ευάγγελο Σκοτάδη για τη μεταλαμπάδευση όλων των απαιτούμενων γνώσεων και την υποστήριξη καθώς επίσης και τον υποψήφιο διδάκτορα Λάμπρο Πατσιούρα. Η σχεδόν καθημερινή τους ενασχόληση με την πορεία των πειραμάτων και των μετρήσεων, η επιτελικότητά στο να κατευθύνουν με επάρκεια την δουλειά μου με παράλληλη μετάδοση των άρτιων γνώσεων τους πάνω στα επιστημονικά και πειραματικά ζητήματα που προέκυψαν ήταν σαφώς στοιχεία αναντικατάστατα για την εκπόνηση και ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας. Τους ευχαριστώ επίσης για τις διάφορες εναποθέσεις που πραγματοποίησαν για την παρασκευή των δειγμάτων και τις υποδείξεις τους για την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο από το “Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Δημόκριτος” καθώς και τους Δρ Τσακιδίδη Πέτρος & τον Καθηγητή Γεώργιο Φούρλαρη, από το “Κέντρο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, Μικροανάλυσης και Δομικού Χαρακτηρισμού Υλικών” της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π, για την προετοιμασία των εικόνων TEM.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω όλη την υπόλοιπη ερευνητική ομάδα, τους υποψήφιους διδάκτορες Λεωνίδα Μαδιανό, Βαγγέλη Ασλανίδη, Παναγιώτη Μπούσουλα, Ειρήνη Μιχελακάκη, Χάρη Τσιγκουράκο, τους διδάκτορες, Μαριάνθη Παναγοπούλου & Σπύρο Σταθόπουλο αλλά και τον Παναγιώτη Καραδήμα, για την αμέριστη βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές και τη στήριξη που μου παρείχανε. Ακόμα, οφείλω ένα ευχαριστιώ στην αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ιωάννα Ζεργιώτη και τα υπόλοιπα μέλη της ερευνητικής της ομάδας: Μαρίνα Μακρύνγιαννη για την πραγματοποίηση των μετρήσεων AFM, τη Χριστίνα Κρύου και το Σίμο Παπάζογλου για την καθημερινή συνεργασία, υποστήριξη και υπομονή τους. Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή Γιάννη Ράπτη για την διαθεσιμότητά του και τις συμβουλές του.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την βαθιά ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Χρήστο και Ελισσάβητ και στον αδελφό μου Μιχάλη, για την αμέριστη υποστήριξη και συνεχή ενθάρρυνσή τους, καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Αυτό το επίτευγμα θα ήταν αδύνατο χωρίς αυτούς. Ευχαριστώ.

*Νιόβη Γιαλαμά  
Αθήνα  
Ιούλιος, 2017*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη των επιστρώσεων οξειδίου του Αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) με την τεχνική της ατομικής εναπόθεσης υμενίων (Atomic Layer Deposition, ALD) σε αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων πλατίνας (Pt) καθώς επίσης και η επίδρασή τους στην ευαισθησία και στη βραχυπρόθεσμη σταθερότητα των αισθητήρων.

Κατασκευάστηκαν αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων πλατίνας (Pt) αποτελούμενοι από τέσσερα διαφορετικά διάκενα ηλεκτροδίων χρυσού ( $2\mu\text{m}/5\mu\text{m}/10\mu\text{m}$  &  $30\mu\text{m}$ ) και μετρήθηκε ο παράγοντας ευαισθησίας τους πριν και μετά την επίστρωση υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Τα ηλεκτρόδια χρυσού παρήχθησαν μέσω οπτικής λιθογραφίας, επιμετάλλωσης με χρυσό και τιτάνιο, και lift off επάνω σε οξειδωμένα δισκία πυριτίου. Τα νανοσωματίδια πλατίνας εναποτέθηκαν μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής (DC Magnetron Sputtering). Στη συνέχεια, κάνοντας χρήση της τεχνικής του ALD εναποτέθηκαν προστατευτικά υμένα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , με πάχη  $3\text{nm}/6\text{nm}/10\text{nm}$  &  $15\text{nm}$  με σκοπό την δημιουργία σταθερών αισθητήρων με την πάροδο του χρόνου και προστατευμένων από την υγρασία, την οξείδωση και άλλους εξωτερικούς παράγοντες.

Οι παραμορφώσεις ( $\epsilon$ ) που ασκήθηκαν έφταναν από 0.01% έως 0.08% για τα δείγματα με και χωρίς την επίστρωση των υμενίων ALD. Οι τιμές των αντιστάσεων των δειγμάτων μετά την εναπόθεση διαφορετικών παχών υμενίων αλουμίνιας βρέθηκαν υψηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν πριν την εφαρμογή των προστατευτικών υμενίων. Οι παράγοντες ευαισθησίας επίσης ενισχύθηκαν αποκτώντας μεγαλύτερη τιμή μετά την εφαρμογή υμενίων αλουμίνιας με πάχη από  $\sim 6\text{nm}$ - $10\text{nm}$  ενώ η επίστρωση υμενίων μεγαλύτερου πάχους ( $\sim 15\text{nm}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) επέφερε την μείωση του  $g_{\text{FACTOR}}$ . Παρατηρήθηκε ακόμα από μετρήσεις της αντίστασης των αισθητήρων στο κενό και σε περιβαλλοντικές συνθήκες, πως η αύξηση του πάχους των εναποτιθέμενων υμενίων ALD αποτελεί αποτελεσματικό φραγμό υγρασίας για τους αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων καθώς ενισχύει σημαντικά την σταθερότητα της αντίστασης των αισθητήρων και βελτιώνει τον όποιο θόρυβο που μπορεί να επηρεάζει τις μετρήσεις. Συνεπώς τα υμένα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ALD απομονώνουν και παθητικοποιούν από περιβαλλοντικούς παράγοντες (υγρασία, οξείδωση) την επιφάνεια των αισθητήρων παραμόρφωσης νανοσωματιδίων. Περαιτέρω έρευνα θα πρέπει να πραγματοποιηθεί για την κατανόηση των παραγόντων που οδηγούν στην αύξηση του παράγοντα ευαισθησίας των αισθητήρων μετά τις εναποθέσεις ALD.

**Λέξεις κλειδιά:** μεταλλικά νανοσωματίδια, νανοσωματίδια πλατίνας, αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων, ιοντοβολή, ατομική εναπόθεση υμενίων, ALD, χρυσός, πυρίτιο, αλουμίνια, οξείδιο αλουμινίου, οξείδιο του πυριτίου, παραμόρφωση (strain), παράγοντας ευαισθησίας (gauge factor), νανοτεχνολογία.

## ABSTRACT

The purpose of this diploma thesis is to study the influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film coatings, deposited by Atomic Layer Deposition (ALD) technique on platinum nanoparticle (Pt) strain sensors, as well as, their effect on sensitivity and short term stability of the sensors.

Platinum nanoparticle (Pt) strain sensors were manufactured, consisting of four different gold electrode gaps (2μm, 5μm, 10μm and 30μm) and their sensitivity was measured before and after the deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. The gold electrodes were patterned by optical lithography, gold and titanium e-gun evaporation and a lift off process, on oxidized silicon wafers. The platinum nanoparticles were deposited through a DC Magnetron Sputtering system. Then, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective films, with varying thicknesses from 3nm, 6nm, 10nm & 15nm, were deposited by the use of the ALD technique onto the nanoparticle film to create stable sensors over time and protection from humidity, oxidation and other external factors.

The strain ( $\epsilon$ ) applied, ranged from 0.01% to 0.08% for both samples (with and without the ALD coating). Resistance values of the sensors after the deposition of different thicknesses of alumina coatings, were found to be higher than those measured prior to the application of the protective films. Gauge factor of the strain sensors were mainly enhanced after the deposition of ~ 6nm-10nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD while thicker coatings (~ 15nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) caused the reduction of the gauge factor. It has also been observed by resistance measurements made in vacuum and in environmental conditions that the increase of the thickness of deposited ALD film, provides an effective moisture barrier for nanoparticle strain sensors as it greatly enhances the stability of the resistance of the sensor and improves any noise that can possibly affect the measurements. Consequently, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD coatings, isolate and passivate the surface of nanoparticle strain sensors from environmental factors (such as humidity, oxidation etc.). Further research should be carried out to understand the factors that lead to the increase of the sensitivity of the sensors after the ALD deposition.

**Key words:** metal nanoparticles, platinum nanoparticles, nanoparticle strain sensors, sputtering, atomic layer deposition, ALD, gold, silicon, alumina, aluminum oxide, silicon oxide, strain, gauge factor, nanotechnology.

# Contents

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	<b>2</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>Λίστα Σχημάτων-Διαγραμμάτων</b> .....	<b>7</b>
<b>Λίστα Εικόνων</b> .....	<b>9</b>
<b>Λίστα Πινάκων</b> .....	<b>10</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup></b> .....	<b>11</b>
<b>«Θεωρητικά Στοιχεία για τους Αισθητήρες και τα Νανοσωματίδια»</b> .....	<b>11</b>
1.1 «Εισαγωγή στους Αισθητήρες» .....	11
1.1.1 Ορισμός Αισθητήρα.....	11
1.1.2 Ταξινόμηση Αισθητήρων.....	11
1.1.3 Χαρακτηριστικά Αισθητήρων .....	12
1.2 «Εισαγωγή στα Νανοσωματίδια» .....	14
1.2.1 Νανοεπιστήμη και Νανοσωματίδια .....	14
1.2.2 Μεταλλικά Νανοσωματίδια.....	15
1.2.3 Γενικές Μέθοδοι Σύνθεσης Νανοσωματιδίων .....	17
1.2.4 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας Νανοσωματιδίων .....	18
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup></b> .....	<b>26</b>
<b>«Κατασκευή Αισθητήρων Παραμόρφωσης και η Λειτουργία τους»</b> <b>26</b>	
2.1 «Τεχνικές Κατασκευής Αισθητήρων Παραμόρφωσης» .....	26
2.1.1 Οπτική Λιθογραφία .....	27
2.1.2 Εξάχνωση Μετάλλου μέσω Δέσμης Ηλεκτρονίων ( <i>e-gun evaporation</i> ).....	27
2.1.3 Διεργασία Lift-Off.....	28
2.1.4 Μέθοδος Ιοντοβολής ( <i>Sputtering</i> ).....	29
2.1.4.1 DC Sputtering.....	30
2.1.4.2 RF Sputtering.....	30
2.1.4.3 Εναπόθεση Νανοσωματιδίων Πλατίνας με Ιοντοβολή ( <i>DC Magnetron Sputtering</i> ) 31	
2.2 «Η Παραμόρφωση και ο Μετρητικός Παράγοντας» .....	33
2.3 «Μηχανισμός Αγωγιμότητας Αισθητήρων παραμόρφωσης».....	34
2.4 «Σύστημα Παραμόρφωσης για Υποστρώματα Πυριτίου».....	39
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup></b> .....	<b>43</b>
<b>«Ατομική Εναπόθεση Υμενίων (ALD)»</b> .....	<b>43</b>
3.1 «Εισαγωγή στην Ατομική Εναπόθεση Υμενίων» .....	43
3.2. «Οξείδιο του Αλουμινίου ( $Al_2O_3$ )» .....	45
3.2.1 Ανασκόπηση Λεπτών Υμενίων $Al_2O_3$ με την Τεχνική ALD .....	46
3.3 «Ο Κύκλος του ALD».....	48
3.4 «Επιλογή Πρόδρομων Ενώσεων» .....	52
3.5 «Εναπόθεση Υμενίων $Al_2O_3$ με τη Μέθοδο ALD».....	56
3.6 «Πλεονεκτήματα & Περιορισμοί της Τεχνικής ALD» .....	59
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup></b> .....	<b>61</b>

<b>«Αποτελέσματα Μετρήσεων &amp; Συμπεράσματα» .....</b>	<b>61</b>
4.1 «Εισαγωγή» .....	61
4.2 «Μετρήσεις - Συμπεράσματα» .....	62
4.2 «Συνοπτικά» .....	85
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>86</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>92</b>

## Λίστα Σχημάτων-Διαγραμμάτων

Σχήμα 1.1	Σχηματική αναπαράσταση αισθητήρα.
Σχήμα 1.2	Δύο οκταεδρικές δομές (α) 586 και (β) 561 ατόμων.
Σχήμα 1.3	Ποσοστό % ατόμων στην επιφάνεια κυβοοκταεδρικών νανοσωματιδίων N ατόμων.
Σχήμα 1.4	Ενεργειακό διάγραμμα για μια επαφή σήραγγας για α) $V_b = 0$ και β) $V_b > 0$ .
Σχήμα 1.5	α) Νανοσωματίδιο ακτίνας R διαχωρισμένο από αγώγιμο περιβάλλον με διηλεκτρικό μέσο σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon_r$ και με μία μέση απόσταση s. β) Σφαιρικό νανοσωματίδιο που περιβάλλεται από αγώγιμο κέλυφος σε απόσταση s.
Σχήμα 2.1	α) Δομή αισθητήρα παραμόρφωσης. β) Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροδίων μετά από εναπόθεση νανοσωματιδίων.
Σχήμα 2.2	Ηλεκτρόδιο με διάκενο 2μm.
Σχήμα 2.3	Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της ιοντοβολής (sputtering).
Σχήμα 2.4	Η διάταξη του θαλάμου εναπόθεσης.
Σχήμα 2.5	Σχηματική αναπαράσταση παρμόρφωσης.
Σχήμα 2.6	Σχηματική αναπαράσταση απόστασης και μεγέθους νανοσωματιδίων.
Σχήμα 2.7	Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων κατά την κάμψη του υποστρώματος.
Σχήμα 2.8	Γεωμετρία νανοσωματιδιακού φιλμ.
Σχήμα 2.9	(α) Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μέτρησης της παραμόρφωσης υποστρωμάτων πυριτίου (β) Υπολογισμός της ακτίνας καμπυλότητας μέσω της απόκλισης της δέσμης του laser.
Σχήμα 2.10	Σχηματική αναπαράσταση παραμόρφωσης του υποστρώματος Si.
Σχήμα 3.1	Ο αριθμός των επιστημονικών δημοσιεύσεων σε σχέση με τη μέθοδο του ALD ανά έτος.
Σχήμα 3.2	Σύγκριση του ρυθμού ανάπτυξης και του βήματος κάλυψης των διαφόρων τεχνικών ανάπτυξης λεπτών υμενίων.
Σχήμα 3.3	Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων βημάτων που συνιστούν έναν κύκλο εναπόθεσης στην τεχνική ALD.
Σχήμα 3.4	Απεικόνιση του (α) «Παραθύρου ALD» και (β-ε) των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα εκτός του εύρους του: (β) συμπίκνωση πρόδρομων ενώσεων (γ) μη επαρκείς αντιδράσεις σχηματισμού του υμενίου, (δ) διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων και (ε) μη επαρκής προσρόφηση πρόδρομων ενώσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
Σχήμα 3.5	Διαθέσιμες ομάδες μεταλλικών αντιδραστηρίων για την



ανάπτυξη μεταλλικών οξειδίων με τη μέθοδο ALD.

- Σχήμα 3.6 Διαθέσιμες ομάδες μη μεταλλικών αντιδραστηρίων για την ανάπτυξη μεταλλικών οξειδίων με τη μέθοδο ALD.
- Σχήμα 3.7 Συντακτικός τύπος της ένωσης Al (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.
- Σχήμα 3.8 Το πρώτο στάδιο, του πρώτου κύκλου εναπόθεσης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Σχήμα 3.9 Το δεύτερο στάδιο, του πρώτου κύκλου εναπόθεσης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Σχήμα 3.10 Το τρίτο στάδιο, του πρώτου κύκλου εναπόθεσης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Σχήμα 3.11 Δεύτερος κύκλος εναπόθεσης για την ανάπτυξη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Σχήμα 3.12 (α) Εικόνα μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου εναπόθεσης.  
(β) Σταδιακή ανάπτυξη του διηλεκτρικού σε περισσότερους κύκλους εναπόθεσης.
- Διάγραμμα 1 Διάγραμμα πάχους των υμενίων αλουμίνας που έχουν εναποτεθεί σε γυμνό wafer Si, σε T=80<sup>0</sup>C, συναρτήσει του αριθμού των κύκλων εναπόθεσης με τις εξής συνθήκες ALD: για TMA pulse time: 0.1s, purge time: 20s, ροή N<sub>2</sub>=150sccm και για H<sub>2</sub>O pulse time: 0.1s, purge time: 30s, ροή N<sub>2</sub>=200sccm.
- Διάγραμμα 2 Πάνω: Εξάρτηση του GPC από τον αριθμό των κύκλων της αντίδρασης σε διαφορετικούς τύπους διεργασιών-ALD [43]: (α) γραμμική ανάπτυξη, (β) ενισχυμένη ανάπτυξη υποστρώματος, (γ) περιορισμένη ανάπτυξη υποστρώματος Τύπου 1, και (δ) περιορισμένη ανάπτυξη υποστρώματος Τύπου 2.  
Κάτω: Διάγραμμα GPC συναρτήσει τους κύκλους εναπόθεσης ALD – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με αλληλλουχία παλμών TMA & H<sub>2</sub>O (0.1s)/(20s)-(0.1s)/(30s) για θερμοκρασία εναποθέσεων T=80<sup>0</sup>C
- Διάγραμμα 3 (α) Διάγραμμα σχετικής μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει της αύξησης της παραμόρφωσης (ΔR/R<sub>0</sub>-ε) και  
(β) διάγραμμα αντίστασης – χρόνου (R-t).
- Διάγραμμα 4 Διάγραμμα εξέλιξης του παράγοντα ευαισθησίας όλων των αισθητήρων συναρτήσει της αντίστασης, πριν την εναπόθεση εναπόθεση των υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ALD.
- Διάγραμμα 5 Διάγραμμα του g<sub>factor</sub> συναρτήσει της αντίστασης για τα διαφορετικά διάκενα ηλεκτροδίων (2μm/5μm/10μm/30μm) όλων των αισθητήρων παραμόρφωσης, πριν την εναπόθεση υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ALD.
- Διάγραμμα 6 Διάγραμμα του g<sub>factor</sub> συναρτήσει το διάκενο των ηλεκτροδίων, για αισθητήρες με κοινές αντιστάσεις ηλεκτροδίων.
- Διάγραμμα 7 Διάγραμμα της μέσης τιμής της μεταβλητότητας επί τοις % των αντιστάσεων των ηλεκτροδίων με 10μm διάκενο, συναρτήσει των διαφορετικών παχών υμενίων Αλουμίνας - ALD (CV% - ALD Thickness).
- Διάγραμμα 8 Διάγραμμα επί τοις % μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει του χρόνου για αισθητήρες με διάκενο

Διάγραμμα 9	ηλεκτροδίου 10 $\mu\text{m}$ , με και χωρίς την εναπόθεση υμενίων $\text{Al}_2\text{O}_3$ – ALD ( $\Delta\text{R}/\text{R}_0\%$ - Date). Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα (R - t) και ( $\Delta\text{R}/\text{R}_0 - \epsilon$ ) αισθητήρων παραμόρφωσης με διάκενο ηλεκτροδίων 5 $\mu\text{m}$ , πριν και μετά την εναπόθεση διαφορετικών παχών υμενίων $\text{Al}_2\text{O}_3$ – ALD (3nm/6nm/10nm/15nm).
Διάγραμμα 10	Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα (R - t) και ( $\Delta\text{R}/\text{R}_0 - \epsilon$ ) αισθητήρων παραμόρφωσης με διάκενο ηλεκτροδίων 5 $\mu\text{m}$ , πριν και μετά την εναπόθεση διαφορετικών παχών υμενίων $\text{Al}_2\text{O}_3$ – ALD (3nm/6nm/10nm/15nm).
Διάγραμμα 11	Διάγραμμα της κανονικοποιημένης επί τοις % μεταβολής του παράγοντα ευαισθησίας και της αντίστασης συναρτήσει των διαφορετικών παχών υμενίων $\text{Al}_2\text{O}_3$ – ALD ( $\Delta\text{g}/\text{g}_0\%$ , $\Delta\text{R}/\text{R}_0\%$ - ALD Thickness) για (i)-(ii) ηλεκτρόδια με διάκενο 2 $\mu\text{m}$ , (iii)-(iv) ηλεκτρόδια με διάκενο 5 $\mu\text{m}$ , (v)-(vi) ηλεκτρόδια με διάκενο 10 $\mu\text{m}$ και (vii)-(viii) ηλεκτρόδια με διάκενο 30 $\mu\text{m}$ .
Διάγραμμα 12	Συγκριτικό διάγραμμα μέσω των τιμών του παράγοντα ευαισθησίας συναρτήσει του κάθε διάκενο ηλεκτροδίου (2 $\mu\text{m}/5\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ & 30 $\mu\text{m}$ ) των αισθητήρων παραμόρφωσης, πριν και μετά την εναπόθεση διαφορετικών παχών υμενίων $\text{Al}_2\text{O}_3$ – ALD (3nm/6nm/10nm & 15nm).
Διάγραμμα 13	Διαγράμματα αντίστασης - πάχους υμενίων ALD (R-ALD Thickness), σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος και σε συνθήκες κενού για δείγματα με επίστρωση υμενίων αλουμίνας ALD-πάχους 0nm/3nm/6nm/10nm/15nm για ηλεκτρόδια με (α) 10 $\mu\text{m}$ και (β) 30 $\mu\text{m}$ διάκενο. Όλες οι μετρήσεις πάρθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.
Διάγραμμα 14	Διαγράμματα της ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει του πάχους των υμενίων αλουμίνας ALD (0nm/3nm/6nm/10nm/15nm) για συνθήκες περιβάλλοντος και συνθήκες κενού για ηλεκτρόδια με διάκενο (α) 10 $\mu\text{m}$ και (β) 30 $\mu\text{m}$ . Το $\Delta\text{R}/\text{R}_0\%$ υπολογίστηκε από τον τύπο $\Delta\text{R}/\text{R}_0 = (\text{R}_{\text{κενό}} - \text{R}_{\text{περιβ}})/\text{R}_{\text{περιβ}}$ .

## Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1	Φωτογραφίες της διάταξης της παραμόρφωσης - strain. (Δεξιά φαίνονται και οι ακίδες μέτρησης των χαρακτηριστικών I-V).
Εικόνα 2	Αριστερά, η διάταξη ALD του εργαστηρίου. Δεξιά, το εσωτερικό του ίδιου συστήματος: δοχεία που περιλαμβάνουν τις πρόδρομες ενώσεις (TMA, $\text{H}_2\text{O}$ ), σύστημα ελέγχου ροής των πρόδρομων ενώσεων, σύστημα θέρμανσης

των δοχείων των πρόδρομων ενώσεων και αντλία κενού.

- Εικόνα 3 Εικόνες TEM για (α) αραιή εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt και (β) για πυκνή εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt.
- Εικόνα 4 Εικόνες TEM για δείγμα αραιής εναπόθεσης νανοσωματιδίων, με την επικάλυψη 60 κύκλων ALD –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Εικόνα 5 Διάγραμμα εφελκυστικής τάσης (tensile stress) του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD συναρτήσει τις θερμοκρασίες εναποθέσεων ALD από άλλη μελέτη [82].

## Λίστα Πινάκων

- Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικά αισθητήρων.
- Πίνακας 2.1 Διάφορα είδη αισθητήρων παραμόρφωσης και το  $g_{\text{FACTOR}}$  τους.
- Πίνακας 3.1 Ιδιότητες του οξειδίου του Αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Πίνακας 3.2 Συγκριτικός πίνακας μεθόδων εναπόθεσης.
- Πίνακας 4.1 Συνοπτικός πίνακας των μετρήσεων, της αντιστοιχίας των κύκλων εναπόθεσης με το πάχος των υμενίων αλουμίνας για θερμοκρασία εναποθέσεων  $T=80^\circ\text{C}$ .
- Πίνακας 4.2 Μέση τιμή επί % της μεταβλητότητας των αισθητήρων με διάκενο ηλεκτροδίου 10 $\mu\text{m}$ , για τα διαφορετικά πάχη υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

## «Θεωρητικά Στοιχεία για τους Αισθητήρες και τα Νανοδοματίδια»

### 1.1 «Εισαγωγή στους Αισθητήρες»

#### 1.1.1 Ορισμός Αισθητήρα

Οι αισθητήρες ορίζονται ως διατάξεις οι οποίες λαμβάνουν και ανταποκρίνονται σε ένα σήμα ή ερέθισμα [1]. Οι πρώτοι αισθητήρες εμφανίζονται μαζί με τα έμβια όντα και αποτελούν όργανα τους όπως για παράδειγμα το μάτι ή το αυτί, όπου το πρώτο ανιχνεύει τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και το δεύτερο ανιχνεύει τον ήχο.

Οι αισθητήρες αποτελούνται κυρίως από τρία μέρη, τον μετατροπέα (transducer), τον επεξεργαστή (CPU) και τον ενεργοποιητή (actuator). Ο μετατροπέας μετατρέπει το αναλογικό σήμα σε κάποια άλλη μορφή, ο επεξεργαστής λαμβάνει το σήμα του μετατροπέα και το επεξεργάζεται και τέλος ο ενεργοποιητής εκτελεί κάποια εργασία (Σχ.1.1).

Κυριότερο κομμάτι της διάταξης αποτελεί ο μετατροπέας, καθώς μετατρέπει το αναλογικό σήμα σε κάποια μορφή (ηλεκτρική ή οπτική) που μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί. Επομένως με τον όρο αισθητήρας αναφερόμαστε ουσιαστικά σε αυτόν.



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση αισθητήρα.

#### 1.1.2 Ταξινόμηση Αισθητήρων

Η αντίληψη του φυσικού κόσμου προϋποθέτει την ενασχόληση με ποικιλόμορφες φυσικές και χημικές ποσότητες, οι οποίες όσον αφορά το μετρούμενο μέγεθος διακρίνονται στις παρακάτω έξι περιοχές σήματος.

- Την περιοχή θερμικού σήματος: Με συνηθέστερα σήματα την θερμοκρασία, την θερμότητα και τη ροή θερμότητας.
- Την περιοχή μηχανικού σήματος: Με συνηθέστερα σήματα τη δύναμη, την πίεση, την ταχύτητα, την επιτάχυνση και τη θέση.
- Την περιοχή χημικού σήματος: Τα σήματα αυτής της κατηγορίας είναι οι εσωτερικές ποσότητες ύλης, όπως είναι η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου υλικού, η σύνθεσή του ή ο ρυθμός αντίδρασης.
- Την περιοχή μαγνητικού σήματος: Με συνηθέστερα σήματα την ένταση του μαγνητικού πεδίου, την πυκνότητα ροής και την μαγνήτιση.
- Την περιοχή σήματος ακτινοβολίας: Τα σήματα αυτά είναι ποσότητες που χαρακτηρίζουν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα όπως η ένταση, το μήκος κύματος, η πόλωση και η φάση.
- Την περιοχή ηλεκτρικού σήματος: Με συνηθέστερα σήματα την τάση, την ένταση και το φορτίο.

Οι αισθητήρες με βάση τα παραπάνω διακρίνονται σε **θερμικούς, μηχανικούς, χημικούς, μαγνητικούς και ακτινοβολίας**.

Μια εναλλακτική μέθοδος ταξινόμησης των αισθητήρων βασίζεται στο κατά πόσο χρησιμοποιούν ή όχι βοηθητική πηγή ενέργειας. Οι αισθητήρες που παράγουν ηλεκτρικό σήμα εξόδου χωρίς βοηθητική πηγή ενέργειας καλούνται **παθητικοί** ή αυτοδιεγερόμενοι σήματος εξόδου (self-generating). Ένα παράδειγμα αυτού του τύπου αισθητήρα είναι θερμοστοιχείο το οποίο παράγει μια ηλεκτροδιεγερτική δύναμη από τη διαφορά στις θερμοκρασίες επαφής.

Οι αισθητήρες που παράγουν ηλεκτρικό σήμα εξόδου με βοηθητική πηγή ενέργειας καλούνται **ενεργητικοί** ή διαμορφωμένου σήματος (modulating). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι φωτοδιόδοι, τα φωτοκύτταρα και τα θερμίστορ. Στους ενεργητικούς αισθητήρες η βοηθητική πηγή ενέργειας χρησιμεύει σαν κύρια πηγή για το σήμα εξόδου του αισθητήρα και η μετρούμενη φυσική ποσότητα το διαμορφώνει ενισχύοντας ή υποβιβάζοντάς το.

### 1.1.3 Χαρακτηριστικά Αισθητήρων

Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων συγκροτούν τις προδιαγραφές τους. Παρότι οι ποικίλοι αισθητήρες που υπάρχουν σήμερα στηρίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας, έχουν κοινά τα βασικά τους χαρακτηριστικά. Αυτά διακρίνονται στον παρακάτω πίνακα:

*Πίνακας 1.1* : Χαρακτηριστικά αισθητήρων.

<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ</b>	✓ Συμβατότητα
	✓ Εύρος λειτουργίας
	✓ Αβεβαιότητα
	✓ Ακρίβεια
	✓ Επαναληψιμότητα
	✓ Διακριτότητα
	✓ Ευαισθησία
	✓ Υστέρηση

Η **συμβατότητα** είναι ένα μέγεθος που περιγράφει κατά πόσον η εγκατάσταση του αισθητήρα θα επηρεάσει την τιμή της παραμέτρου που πρόκειται να μετρήσει. Ιδανικό από άποψη συμβατότητας θεωρείται ένα όργανο που δεν την επηρεάζει καθόλου.

Το **εύρος λειτουργίας** ενός αισθητήρα ορίζεται από τα όρια, εντός των οποίων μπορεί να λειτουργεί αξιόπιστα. Συνήθως, εκφράζεται με την ελάχιστη και τη μέγιστη τιμή που μπορεί να μετρήσει. Επίσης, ως **εύρος λειτουργίας** αναφέρεται το θερμοκρασιακό εύρος, το εύρος τιμών πίεσης ή το εύρος τιμών υγρασίας, εννοώντας την περιοχή τιμών θερμοκρασίας, πίεσης ή υγρασίας αντίστοιχα, στην οποία είναι δυνατή η χρήση του αισθητήρα.

Η **ακρίβεια** ενός αισθητήρα καθορίζεται από το μέγιστο σφάλμα που μπορεί να περιέχεται στην ένδειξή του. Στην πράξη όλες οι συσκευές παράγουν σφάλμα στις μετρήσεις τους και το ζητούμενο είναι αυτό το σφάλμα να είναι το μικρότερο δυνατό.

**Επαναληψιμότητα** ονομάζεται ο βαθμός στον οποίο μια συσκευή παρέχει το ίδιο αποτέλεσμα τροφοδοτούμενος με την ίδια είσοδο σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.

Η **διακριτότητα ή διακριτική ικανότητα** ενός αισθητήρα καθορίζεται από το μικρότερο διάστημα που μπορεί να μετρηθεί από αυτόν. Όσο μεγαλύτερη διακριτότητα διαθέτει μία αισθητήρια διάταξη, τόσο μικρότερο βήμα μετράει.

Η **ευαισθησία** ορίζεται η μεταβολή του σήματος εξόδου ως προς τη μεταβολή του σήματος εισόδου.

Η *υστέρηση* προκαλεί διαφορές στην έξοδο ενός αισθητήρα όταν η κατεύθυνση μεταβολής της εισόδου αντιστραφεί. Έτσι παράγεται σφάλμα και επηρεάζεται η ακρίβεια της συσκευής.

*Θόρυβος* δημιουργείται κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης από εξωτερικούς παράγοντες, όπως γεινίαση με πηγές τάσης υψηλής συχνότητας, πηγές εκπομπής ήχου κ.α.. Η βάση λειτουργίας κάθε αισθητήρα καθορίζει κατά πόσον επηρεάζεται η ακρίβειά του και η διακριτότητά του λόγω θορύβου.

Οι *διαστάσεις* ενός αισθητήρα αναφέρονται στο μέγεθός του.

*Γραμμικότητα* ονομάζεται ο βαθμός στον οποίο η γραφική παράσταση της εξόδου ως προς την είσοδο του αισθητήρα προσεγγίζει μια ευθεία γραμμή. Ένας αισθητήρας μπορεί να είναι γραμμικός για μια περιοχή τιμών [2].

## 1.2 «Εισαγωγή στα Νανοσωματίδια»

### 1.2.1 Νανοεπιστήμη και Νανοσωματίδια

Από τις αρχές του 1980, παρατηρείται ταχεία ανάπτυξη των νανοεπιστημών. Η περιοχή έρευνας περιλαμβάνει τους τομείς της φυσικής, της χημείας, της βιολογίας, της μηχανικής, της ιατρικής και της επιστήμης των υλικών, και έχει επιπτώσεις σε πολλούς άλλους κλάδους. Οι νανοεπιστήμες βρίσκουν εφαρμογή ένα μεγάλο αριθμό σημαντικών θεμάτων, όπου πολλά από αυτά έχουν τη δυνατότητα για περαιτέρω τεχνολογικές εφαρμογές.

Όταν το ενδιαφέρον φεύγει από τις βασικές επιστήμες και μετατοπίζεται προς τις εφαρμογές, τότε χρησιμοποιείται ο όρος νανοτεχνολογία. Ως νανοεπιστήμη ορίζεται η μελέτη των φαινομένων στην κλίμακα των 1-100 nm, αν και συχνά το εύρος της κλίμακας επεκτείνεται μέχρι την τάξη των μικρών ( $\mu\text{m}$ ) [3]. Η νανοτεχνολογία είναι η ικανότητα της δημιουργίας, ελέγχου και χρήσης αντικειμένων σε αυτή την κλίμακα με στόχο την παραγωγή νέων υλικών, που έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες.

Πρόσφατα η εφεύρεση μιας ποικιλίας εργαλείων για τη μελέτη συστημάτων σε ατομικό επίπεδο, όπου σε συνδυασμό με την ανάπτυξη τεχνικών για την παραγωγή νανοσωματιδίων, έχουν οδηγήσει στην εμφάνιση των νανοεπιστημών ως ένα νέο πεδίο μελέτης. Πρωταρχικής σημασίας είναι τα μικροσκόπια σάρωσης (scanning probe microscopes) που καθιστούν εφικτό όχι μόνο να βλέπουμε μεμονωμένα άτομα και μόρια στις επιφάνειες των υλικών, αλλά και να τα μετακινούμε στη νανοκλίμακα. Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγος (scanning tunnelling microscope, STM), το πρώτο μικροσκόπιο σάρωσης εμφανίστηκε το 1982 και το 1986, από τους Gerd Binnig και Heinrich Rohrer .

Σημαντική είναι επίσης η δυνατότητα μελέτης των ιδιοτήτων των απομονωμένων νανοσυσσωμάτων ή νανοσωματιδίων (nanoclusters ή nanoparticles). Ακόμα κι αν το τεχνολογικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στα νανοσωματίδια πάνω σε μία επιφάνεια ή ενσωματωμένα σε ένα υλικό, η έρευνα στην απομονωμένη κατάστασή τους χωρίς να επηρεάζονται από το υλικό του υποστρώματος είναι το απαραίτητο πρώτο βήμα για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους. Νέες τεχνικές για την παραγωγή νανοσωματιδίων από την αέρια κατάσταση αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960 και του 1970, αλλά και κατά την δεκαετία του 1980 όπου έγινε η πρώτη παραγωγή συσσωματωμάτων από αλκαλικά μέταλλα .

Τα νανοσωματίδια αποτελούνται από μερικά άτομα (ή μόρια) έως και μερικές δεκάδες χιλιάδες. Ακόμα και για νανοσωματίδια των 1000 ατόμων, περισσότερο από το ένα τέταρτο των ατόμων βρίσκεται στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες τους να είναι πολύ διαφορετικές από εκείνες των ατόμων ή των συμπαγών (bulk) υλικών. Οι ιδιότητες ποικίλουν ανάλογα με το μέγεθος, το σχήμα και τη σύνθεση των νανοσωματιδίων.

## 1.2.2 Μεταλλικά Νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια χωρίζονται σε μεταλλικά και ημιαγώγιμα ανάλογα με τα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνται και εμφανίζοντας διαφορές στην ηλεκτρονιακή δομή τους, που σχετίζονται με το μέγεθός τους, και κατ' επέκταση και στις ιδιότητές τους. Το πιο απλό μοντέλο για την περιγραφή του μεγέθους ενός νανοσωματιδίου είναι εκείνο της υγρής σταγόνας. Σε αυτό αναπαριστούμε το νανοσωματίδιο σαν μια σφαίρα ακτίνας  $R$ , που το μέγεθός της εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων  $N$ . Η σχέση μπορεί να γραφτεί συναρτήσει της ακτίνας Wigner-Seitz  $r_s$ . Η ακτίνα Wigner-Seitz προέρχεται από τη φυσική στερεάς κατάστασης και ορίζεται ως η ακτίνα της σφαίρας όγκου  $V$ , ο οποίος είναι ίσος με τον όγκο που καταλαμβάνεται από ένα άτομο όταν το υλικό είναι στη στερεά φάση [4]. Για να είμαστε πιο ακριβείς, είναι ο όγκος ανά ηλεκτρόνιο σθένους, αλλά η διάκριση αυτή είναι αδιάφορη για μονοσθενή μέταλλα. Επομένως για ένα κυβικό πλέγμα θα έχουμε

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi j} \right)^{1/3} a \quad (1)$$

όπου  $a$  είναι η σταθερά πλέγματος και  $j = 1, 2, 4$  για τις περιπτώσεις των απλών, χωροκεντρωμένων και εδροκεντρωμένων κυβικών πλεγμάτων αντίστοιχα. Έτσι, θέτοντας τον όγκο του νανοσωματιδίου ως  $N \cdot V$  προκύπτει ότι

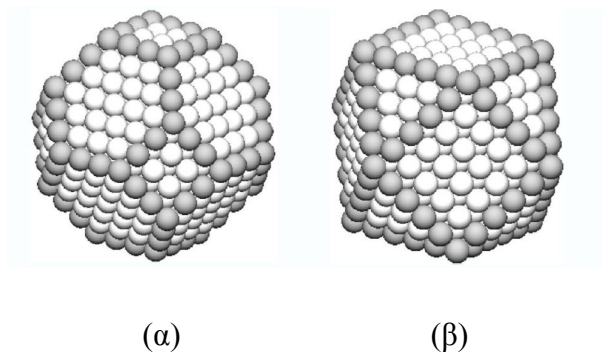
$$R = N^{1/3} r_s \quad (2)$$

Οι ακτίνες Wigner-Seit εκφράζονται σε ατομικές μονάδες (Au). Η ατομική μονάδα μέτρησης είναι η ακτίνα Bohr, δηλαδή  $1\text{Au} = 0.05292 \text{ nm}$ . Το μοντέλο της υγρής σταγόνας δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για μεταλλικά νανοσωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη του  $1\text{nm}$ , όπου ο αριθμός των ατόμων είναι  $N > 100$ . Για μικρότερη



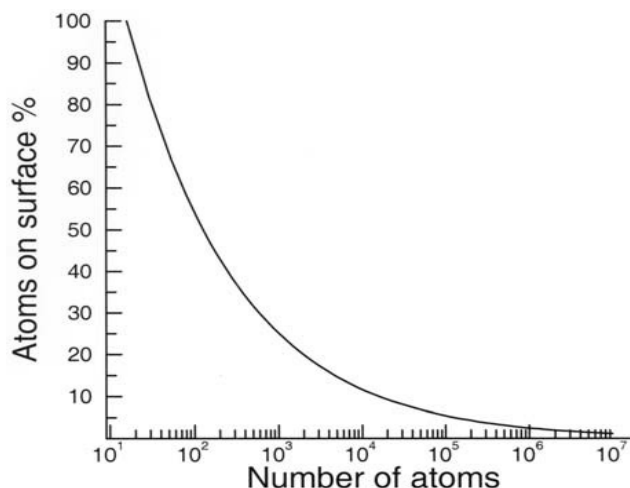
ακτίνα υπάρχουν περιπτώσεις όπως αυτή του χρυσού που δεν σχηματίζουν καν τρισδιάστατη δομή, αλλά επίπεδη.

Το πιο προφανές χαρακτηριστικό που διακρίνει το νανοσωματίδιο από το συμπαγές υλικό είναι η επιφάνειά του. Το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια είναι ένα μέτρο του πόσο κατά πόσο το νανοσωματίδιο διαφέρει από το συμπαγές υλικό. Παραδείγματος χάριν, μπορούμε να “κόψουμε” ένα αντικείμενο που κρυσταλλώνεται σε fcc πλέγμα και να μετρήσουμε τον αριθμό των ατόμων στην επιφάνεια του για διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων . Τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται μοιάζουν με αυτά του παρακάτω σχήματος.



**Σχήμα 1.2:** Δύο οκταεδρικές δομές (α) 586 και (β) 561 ατόμων.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Για  $N \approx 300$  τα μισά από τα άτομα βρίσκονται στην επιφάνεια και το ποσοστό δεν πέφτει κάτω από 10% μέχρι το  $N \approx 80000$  [5].



**Σχήμα 1.3:** Ποσοστό % ατόμων στην επιφάνεια κυβοοκταεδρικών νανοσωματιδίων N ατόμων.

Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθος, το υλικό, το σχήμα απο το οποίο αποτελείται , καθώς και από το περιβάλλον του. Υποθέτουμε ότι μια αυθαίρετη ιδιότητα ενός νανοσωματιδίου που περιέχει N άτομα μπορεί να εκφραστεί

από τον τύπο:

$$X = aN + bN^{2/3} \quad (3)$$

όπου ο πρώτος όρος αφορά τον όγκο του υλικού που αυξάνεται αναλόγως με αυτόν και ο δεύτερος είναι ο “επιφανειακός” όρος και αντιπροσωπεύει την απόκλιση από τη συμπεριφορά του συμπαγούς υλικού.

Παρόλο που η παραπάνω εξίσωση αποτελεί μια γενική τάση, η συμπεριφορά των ιδιοτήτων παρουσιάζει διακυμάνσεις που οφείλονται σε κβαντικά φαινόμενα. Μια πρώιμη κβαντική θεωρία για τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι το μοντέλο των ηλεκτρονιακών στιβάδων. Σε αυτό, τα ηλεκτρόνια σθένους αντιμετωπίζονται ως ελεύθερα σωματίδια μέσα σε ένα σφαιρικό κουτί ακτίνας  $R$ . Αυτό είναι ανάλογο με την θεωρία των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα στερεά, εκτός από το γεγονός ότι λόγω της νανοκλίμακας τα ενεργειακά επίπεδα είναι διακριτά. Το μοντέλο αυτό δουλεύει αρκετά καλά για μεταλλικά νανοσωματίδια με  $N < 100$ . Άλλες μελέτες για την ηλεκτρονιακή δομή των νανοσωματιδίων βασίζονται στη θεωρία συνάρτησης πυκνότητας (DFT, Density Functional Theory), όπου λαμβάνονται υπόψιν οι ατομικές λεπτομέρειες. Φαινόμενα όπως η μετάβαση μετάλλου-μονωτή μελετώνται με βάση αυτό το μοντέλο. Συμπερασματικά, τα μεταλλικά νανοσωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη του 1nm μπορούν να θεωρηθούν σφαιρικά και οι ιδιότητές τους είναι αυτές του συμπαγούς υλικού [6].

### 1.2.3 Γενικές Μέθοδοι Σύνθεσης Νανοσωματιδίων

Οι μέθοδοι παραγωγής και σύνθεσης νανοσωματιδίων έχουν προχωρήσει και εξελιχθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια. Πλέον, μπορεί κανείς να ελέγξει το μέγεθος και το σχήμα τους ώστε να μελετήσει φαινόμενα που συνδέονται με αυτά. Παρακάτω αναφέρονται τέσσερις βασικές μέθοδοι παραγωγής [6, 7].

#### ✚ Εναπόθεση από την αέρια φάση (Physical Vapor Deposition, PVD)

Η τεχνική αυτή αφορά τη σύνθεση νανοσωματιδίων από τη δημιουργία υπερκορεσμένων ατμών οι οποίοι στη συνέχεια συμπυκνώνονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία των νανοσωματιδίων. Η δημιουργία των υπερκορεσμένων ατμών επιτυγχάνεται είτε με μεθόδους ιοντοβολής (sputtering), είτε με τη χρήση ακτινοβολίας laser (laser ablation). Υπάρχει η δυνατότητα, πριν την εναπόθεση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια, να επιλεγθούν νανοσωματίδια συγκεκριμένου μεγέθους με μικρή διασπορά, μέσω τεχνικών φασματοσκοπίας μάζας. Στην παρούσα διπλωματική, η παραγωγή των νανοσωματιδίων γίνεται με την τεχνική της ιοντοβολής (συγκεκριμένα Magnetron Sputtering) και περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω στο Κεφάλαιο 2.

#### ✚ **Εναπόθεση με επιταξία και αυτοοργάνωση σε επιφάνειες**

Σε αυτήν την μέθοδο γίνεται ανάπτυξη ενός στρώματος νανοσωματιδίων σε ένα υλικό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας όπως ο γραφίτης όπου ο βαθμός ελέγχου του μεγέθους τους επιτυγχάνεται ελέγχοντας παραμέτρους όπως είναι η επιφανειακή κάλυψη, ο ρυθμός εναπόθεσης και η θερμοκρασία του υποστρώματος. Με αυτές τις μεθόδους μπορούν να αναπτυχθούν νανοσωματίδια ή μεταλλικές νησίδες σε προκαθορισμένες θέσεις και με πολύ καλή οργάνωση.

#### ✚ **Υγρές χημικές μέθοδοι**

Με τις μεθόδους αυτές, δημιουργούνται από μεταλλικά άλατα όπως  $PtCl_4/AgNO_3$ , συμπυκνώματα με αναγωγή, τα οποία εξελίσσονται σε νανοσωματίδια εντός διαλύματος. Έτσι, μπορούμε και παράγουμε 2D δομές τυχαίως καταναμημένων νανοσωματιδίων, ελέγχοντας το μέγεθος τους.

#### ✚ **Top-down μέθοδοι**

Σε αυτές τις μεθόδους χρησιμοποιούνται τεχνικές ηλεκτρονικής λιθογραφίας (EBL, Electron Beam Lithography) και βομβαρδισμός με ιοντική δέσμη (Focused Ion Beam-FIB milling) για την παραγωγή νανοσωματιδίων από μεγαλύτερες δομές. Συγκριτικά με τις προηγούμενες τεχνικές, εδώ μπορούμε να παράξουμε νανοσωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη του 1nm καθώς επίσης μας παρέχουν πολλές δυνατότητες όσον αφορά το σχήμα το νανοσωματιδίων.

### 1.2.4 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας Νανοσωματιδίων

Για την κατανόηση των μηχανισμών αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα σε διατάξεις που αποτελούνται από νανοσωματίδια απαιτούνται γνώσεις από διαφορετικά επιστημονικά πεδία. Το γεγονός αυτό καθιστά από μόνο του δύσκολη την ακριβή και πλήρη περιγραφή των μηχανισμών αγωγιμότητας. Το μοντέλο που θα περιγράψει επαρκώς τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίων δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα.

Ένα φιλμ νανοσωματιδίων μπορεί να βρίσκεται σε τρεις πιθανές καταστάσεις με βάση τις ηλεκτρικές του ιδιότητες :

- ✚ *Μονωτική κατάσταση*, όπου οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι αρκετά μεγάλες και δεν επιτρέπεται η μεταφορά φορτίου (απομονωμένα νανοσωματίδια).
- ✚ *Μακροσκοπική κατάσταση* στην οποία η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι μεγάλη με αποτέλεσμα την ύπαρξη πολλών αγωγίμων δρόμων και μια τιμή αγωγιμότητας ίδια με αυτήν του συμπαγούς υλικού.

✚ *Ενδοιάμεση κατάσταση* όπου η αγωγιμότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του φιλμ μέχρι κάποια κρίσιμη τιμή (percolation threshold). Είναι η κατάσταση δηλαδή στην οποία κινείται κανείς γύρω από το όριο μετάβασης από την μονωτική στην μακροσκοπική κατάσταση και το όριο πάνω από το οποίο σημειώνεται η μετάβαση στην μακροσκοπική κατάσταση αγωγιμότητας συμβαίνει την στιγμή που τουλάχιστον ένα συνεχές αγωγίμο μονοπάτι έχει διαμορφωθεί διαμέσου του φιλμ. Από αυτή την κρίσιμη τιμή της επιφανειακής συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων και πάνω, στο φιλμ συνυπάρχουν πολλά παράλληλα μονοπάτια αγωγιμότητας [7].

Αν και όπως προανέφερα η έρευνα για την κατανόηση των μηχανισμών αγωγιμότητας ακόμη συνεχίζεται, υπάρχουν κάποια φαινόμενα που έχουν μελετηθεί και όντως λαμβάνουν χώρα στις νανοηλεκτρονικές διατάξεις. Κάποια από αυτά είναι τα φαινόμενα σήραγγας (*tunneling*), φαινόμενα φόρτισης ενός ηλεκτρονίου (*single-electron charging*), φαινόμενα αλμάτων φορτίου (*electron hopping*), το φαινόμενο χωρικής διαταραχής και διαταραχής φορτίου, το φαινόμενο percolation, το φαινόμενο σκέδασης ηλεκτρονίων κ.α. Παρακάτω θα γίνει ανάλυση σε κάποια από αυτά που ενδιαφέρουν την παρούσα εργασία.

#### A. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΣΗΡΑΓΓΟΣ (TUNNELING)

Το φαινόμενο σήραγγας επιτρέπει τη μεταφορά φορτίου μεταξύ ασθενώς συζευγμένων νησίδων δηλαδή όταν η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου είναι εντοπισμένη και αποτελεί τον βασικό μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων. Περιγράφει με λίγα λόγια την πιθανότητα διάδοσης ηλεκτρικού φορτίου διαμέσου ενός μονωτικού υλικού ορισμένου ενεργειακού ύψους, από έναν αγωγό σε έναν άλλο. Πραγματοποιείται δηλαδή μεταφορά φορτίου σε ένα σύστημα μετάλλου – μονωτή – μέταλλο με απαραίτητη προϋπόθεση το πάχος του μονωτικού να μην υπερβαίνει τα 10nm.

Σύμφωνα με την αρχή του Pauli κατά την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου, από ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο σε ένα άλλο, θα πρέπει να φύγει από μία ενεργειακή κατάσταση και να καταλάβει μια κενή ενεργειακή κατάσταση. Η πιθανότητα να βρεθεί μια κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση στο μέταλλο δίνεται από την κατανομή Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} \quad (4)$$

όπου  $E_f$  η ενέργεια Fermi (για τον χρυσό  $E_f^{\text{Au}} = 5,53\text{eV}$  και για την πλατίνα

$E_f^{\text{Pt}} = 8,63\text{eV}$ ).

Έτσι η πιθανότητα να βρεθεί μια κατειλημμένη κατάσταση στο ένα νανοσωματίδιο

και μια κενή στο άλλο είναι  $P = f(E) \cdot [1 - f(E)]$ , υποθέτοντας ότι αποτελούνται από το ίδιο υλικό. Όταν εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού μεταξύ τους ( $V_b > 0$ ) τότε η κατανομή Fermi-Dirac γίνεται

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - eV_b)/k_B T}} = f(E + eV_b) \quad (5)$$

οπότε η πιθανότητα  $P$  γίνεται  $P = f(E) \cdot [1 - f(E + eV_b)]$ .

Στην περίπτωση όπου  $V_b = 0$ , το ύψος του φραγμού δυναμικού που συναντούν φορείς κατά την μετάβαση μεταξύ των ηλεκτροδίων δίνεται από τη σχέση:

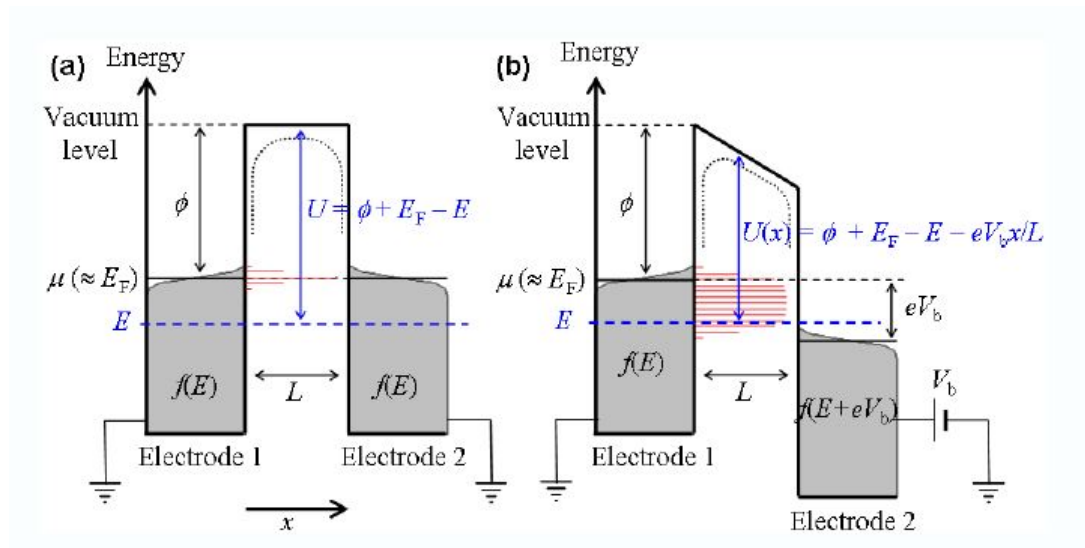
$$U = \phi + E_F - E \quad (6)$$

όπου  $\phi$  το έργο εξόδου του μετάλλου ( $\phi_{Au} = 5,1-5,47\text{eV}$ ,  $\phi_{Pt} = 5,12-5,33\text{eV}$ )

Για  $V_b > 0$ , ο φραγμός δυναμικού μεταβάλλεται με την απόσταση σύμφωνα με την παρακάτω σχέση

$$U(x) = \phi + E_F - E - \frac{eV_b x}{L}, 0 \leq x \leq L \quad (7)$$

όπου  $L$  η απόσταση μεταξύ νανοσωματιδίων.



**Σχήμα 1.4:** Ενεργειακό διάγραμμα για μια επαφή σήραγγας για a)  $V_b = 0$  και b)  $V_b > 0$ .

Λαμβάνοντας υπόψιν την γεωμετρία της επαφής σήραγγας 2 μεταλλικών ηλεκτροδίων και των αλληλεπιδράσεων λόγω αυτής [8], ο φραγμός δυναμικού  $U$  υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$U_{pol}(x) = -1.15 \frac{e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{L}{x(L-x)} \quad (8)$$

Όπου  $\epsilon_0$  και  $\epsilon_r$  οι σχετικές διηλεκτρικές σταθερές του κενού και του μέσου μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ο παραπάνω όρος, οφείλεται στην πόλωση που δημιουργείται στα μεταλλικά νανοσωματίδια όταν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο προστεθεί σε αυτά και πολώνει την επιφάνεια τους.

Το ύψος του φραγμού δυναμικού έχει αλλάξει τελικά σε :

$$U(x) = \varphi + E_F - E - \frac{eV_b x}{L} - 1.15 \frac{e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{L}{x(L-x)} \quad (9)$$

και το ύψος του  $U$  μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση [9]:

$$\bar{U}(E) = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) dx \quad (10)$$

Σε θερμοκρασία δωματίου, οι θερμικές διακυμάνσεις στην ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι περίπου  $k_B T \approx 25 \text{meV}$ , αρκετά μικρότερες από το ύψος τυπικού φραγμού δυναμικού ( $\sim \text{eV}$ ).

Λύνοντας τη μονοδιάστατη εξίσωση Schrödinger βρίσκουμε ότι η πιθανότητα μετάβασης μέσω tunneling για λεπτό φραγμό δυναμικού ( $L \ll 1$ ) θα υπολογίζεται από τη σχέση :

$$|T|^2 \cong \exp\left(-2L\sqrt{2mU/h}\right) \quad (11)$$

ενώ όταν ο φραγμός είναι συνάρτηση της απόστασης από την επόμενη σχέση :

$$|T|^2 \cong \exp\left(-2 \int_0^L \frac{\sqrt{2mU(x)}}{h} dx\right) \quad (12)$$

Επομένως, η πιθανότητα μετάδοσης φορτίου λόγω tunneling για ευρύ φραγμό με αυξανόμενο εύρος φραγμού ( $L$ ) φθίνει εκθετικά και δίνεται από τον τύπο

$$|T|^2 \cong e^{-2\kappa L}, \kappa = \frac{\sqrt{2m\bar{U}}}{h} \quad (13)$$

όπου  $\kappa$  η σταθερά απόσβεσης και  $m$  η μάζα του ηλεκτρονίου. Για καθαρά νανοσωματίδια χρυσού και πλατίνας έχουμε (με  $\varphi \approx 5, 1 \text{ eV}$ )  $\kappa = 1, 1 \text{ \AA}^{-1} = 11 \text{ nm}^{-1}$ .

Ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων από το ένα νανοσωματίδιο στο άλλο δίνεται από την εξής σχέση

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = 2 \frac{2\pi}{h} \rho(E)\rho(E + eV_b) |T(E)|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] \quad (14)$$

όπου  $\rho(E)$  η πυκνότητα καταστάσεων των ηλεκτροδίων,  $T(E)$  ο συντελεστής διέλευσης και  $f(E)$  είναι η πιθανότητα εύρεσης μίας κατειλημμένης στάθμης.

Η συνολική μεταφορά φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας από το πρώτο ηλεκτρόδιο στο δεύτερο (1 → 2) υπολογίζεται αθροίζοντας τη συνεισφορά όλων των ενεργειών :

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = 2 \frac{2\pi}{h} \int_0^\infty \rho(E)\rho(E + eV_b) |T(E)|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] dE \quad (15)$$

ενώ από το δεύτερο ηλεκτρόδιο στο πρώτο από τον τύπο :

$$\Gamma_{2 \rightarrow 1} = 2 \frac{2\pi}{h} \int_0^\infty \rho(E)\rho(E + eV_b) |T(E)|^2 [1 - f(E)] f(E + eV_b) dE \quad (16)$$

Ο “καθαρός” αριθμός ηλεκτρονίων που μετακινούνται μεταξύ των 2 ηλεκτροδίων ( $G$ ) μπορεί να υπολογιστεί από  $\Gamma = \Gamma_{1 \rightarrow 2} - \Gamma_{2 \rightarrow 1}$ . Έτσι, για το ολικό ρεύμα tunneling μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων έχουμε :

$$I = e\Gamma = e(\Gamma_{1 \rightarrow 2} - \Gamma_{2 \rightarrow 1}) = \frac{4\pi e}{h} \int_0^\infty \rho(E)\rho(E + eV_b) |T(E)|^2 [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (17)$$

Για χαμηλές τιμές πόλωσης ( $eV_b \ll E_F$ ) και θερμοκρασία δωματίου στο φαινόμενο σήραγγας κυριαρχούν ενεργειακές καταστάσεις κοντά στη ενέργεια Fermi. Επομένως, η παραπάνω σχέση απλοποιείται στην ακόλουθη :

$$I \approx \frac{4\pi e}{h} \rho E_F^2 |T(E_F)|^2 \int_0^{+\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (18)$$

Η λύση του ολοκληρώματος μας δίνει ότι ισούται με  $eV_b$ , και άρα το ρεύμα σήραγγας γίνεται :

$$I = \sigma_0 V_b \quad (19)$$

όπου,

$$\sigma_0 = \frac{4\pi e^2}{h} \rho(E_F)^2 |T(E_F)|^2 \quad (20)$$

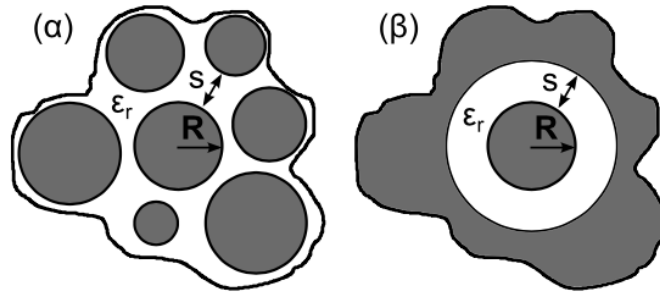
Από την παραπάνω σχέση συμπεραίνουμε ότι το  $\sigma_0$  είναι η αγωγιμότητα, και αφού το  $\sigma_0$  εξαρτάται από το  $|T(E_F)|^2 \approx \exp(-2\kappa L)$  η αγωγιμότητα σήραγγας φθίνει εκθετικά όσο αυξάνεται η απόσταση των ηλεκτροδίων. Επίσης, δεν παρατηρείται κάποια εξάρτηση από την θερμοκρασία [7].

$$\sigma_0 \propto \exp(-\beta L) \text{ και } \beta = 2\kappa$$

## B. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΕΝΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ (SINGLE-ELECTRON CHARGING)

Μετά από συνεχή έρευνα [10,11], προέκυψε η άμεση συσχέτιση της μεταφοράς φορτίου με την ενέργεια ενεργοποίησης, δηλαδή με το ελάχιστο ποσό ενέργειας που απαιτείται για τη μεταφορά φορτίου. Όσο η διάμετρος των νανοσωματιδίων μειώνεται, χρειάζονται όλο και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας (ενέργειες ενεργοποίησης) για να πραγματοποιηθεί η μεταφορά φορτίου.

Έστω τώρα ότι ένα νανοσωματίδιο με ακτίνα  $R$ , περιβάλλεται από άλλα γειτονικά αγώγιμα νανοσωματίδια, ωστόσο είναι διαχωρισμένο από αυτά με μια μέση απόσταση  $s$ , εντός διηλεκτρικού με σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.5.



**Σχήμα 1.5:** α) Νανοσωματίδιο ακτίνας  $R$  διαχωρισμένο από αγώγιμο περιβάλλον με διηλεκτρικό μέσο σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_r$  και με μία μέση απόσταση  $s$ . β) Σφαιρικό νανοσωματίδιο που περιβάλλεται από αγώγιμο κέλυφος σε απόσταση  $s$ .

Στην περίπτωση αυτή, η χωρητικότητα του νανοσωματιδίου δίνεται είναι :

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R+s} \right)^{-1} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{R(R+s)}{s} \quad (21)$$

και η ενέργεια φόρτισης/ενεργοποίησης :

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R+s} \right) = e^2 \frac{R^{-1} - (R+s)^{-1}}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (22)$$

Από την εξίσωση της ενέργειας φόρτισης, παρατηρούμε ότι όσο η  $R$  μεγαλώνει η  $E_c$  μικραίνει και το αντίστροφο.

$$\frac{\Delta E_c}{E_c} = -\Delta R \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R+s} \right) \approx -2 \frac{\Delta R}{R}, \quad (R \gg s) \quad (23)$$



Η αγωγιμότητα για τιμές τάσης πολύ κοντά στο μηδέν οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια με ενέργειες  $E_C + E_F$  [12] και το πλήθος τους υπολογίζεται από την κατανομή Fermi - Dirac :

$$\int_{E_C + E_F}^{\infty} f(E) dE = \int_{E_C + E_F}^{\infty} \frac{dE}{1 + \exp [(E - E_F/k_B T)]} \propto \int_{E_C + E_F}^{\infty} \exp \left[ - \left( E - \frac{E_F}{k_B T} \right) \right] dE \approx e^{-E_C/k_B T} \quad (24)$$

Θεωρώντας τώρα μια τυχαία και χωρίς συμμετρία κατανομή των νανοσωματιδίων και συνδιάζοντας την παραπάνω σχέση με τη σχέση  $\sigma_0 \propto \exp(-\beta L)$  προκύπτει ότι η ολική αγωγιμότητα εξαρτάται από το συνδιασμό των δύο αγωγιμοτήτων που οφείλονται στα φαινόμενο σήραγγας και φόρτισης. Έτσι λοιπόν, προκύπτει ένα *γενικευμένο μοντέλο θερμικά ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας τύπου Arrhenius* :

$$\sigma = e^{-\beta s} e^{-E_C/k_B T} \quad (25)$$

όπου  $\beta = 2\kappa$  και  $s$  (ή αλλιώς  $L$ ) η απόσταση μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων.

Χαρακτηριστικό είναι, πως λόγω των διαφόρων παραμέτρων που επηρεάζουν την αγωγιμότητα (όπως π.χ η μεταβολή μεγέθους των νανοσωματιδίων, ενέργειες φόρτισης, θερμοκρασιακό περιβάλλον) μπορεί να εμφανίζονται και άλλοι μηχανισμοί αγωγιμότητας για την ίδια διάταξη. Για φίλμ ανομοιόμορφων νανοσωματιδίων ο μηχανισμός αγωγιμότητας που κυριαρχεί είναι το φαινόμενο αλμάτων φορτίου [12]. Διαπιστώνουμε ότι σε μία διάταξη με τυχαία κατανεμημένα νανοσωματίδια, η τοπική αγωγιμότητα διαφέρει εξαιτίας των διαφορετικών αποστάσεων μεταξύ τους αλλά και των διαφορετικών ενεργειών ενεργοποίησης. Επομένως η χαρακτηριστική I-V έχει την εξής μορφή:

$$I \propto (V - V_T)^\zeta \quad (26)$$

Όπου  $\zeta$  ένας εκθέτης ομοιοθεσίας ο οποίος αναφέρεται στη διάσταση της διάταξης και  $V_T$  η τάση κατωφλίου που σχετίζεται με το φράγμα Coulomb.

Για  $V < V_T$ , το ρεύμα είναι μηδέν. Από τη θεωρία [13], μας είναι γνωστό ότι το  $\zeta$  γίνεται 1 και 5/3 για μονοδιάστατες και δυσδιάστατες διατάξεις άπειρων διαστάσεων αντίστοιχα ενώ από αριθμητικούς υπολογισμούς φαίνεται ότι το  $\zeta$  γίνεται 2 για δυσδιάστατες πεπερασμένες διατάξεις [6,7].

### C. ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ARRHENIUS

Όπως έγινε κατανοητό, η αγωγιμότητα μιας διάταξης νανοσωματιδίων παρουσιάζει εξάρτηση από την θερμοκρασία τύπου Arrhenius. Εμφανίζονται όμως φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με άλματα ηλεκτρονίων για νανοσωματίδια με μεγάλες μεταξύ τους αποστάσεις, που οδηγούν σε απόκλιση από τη συμπεριφορά αυτή [7]. Σε αυτήν την περίπτωση κυριαρχεί η σχέση :

$$g \propto \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\nu \right] \quad (27)$$

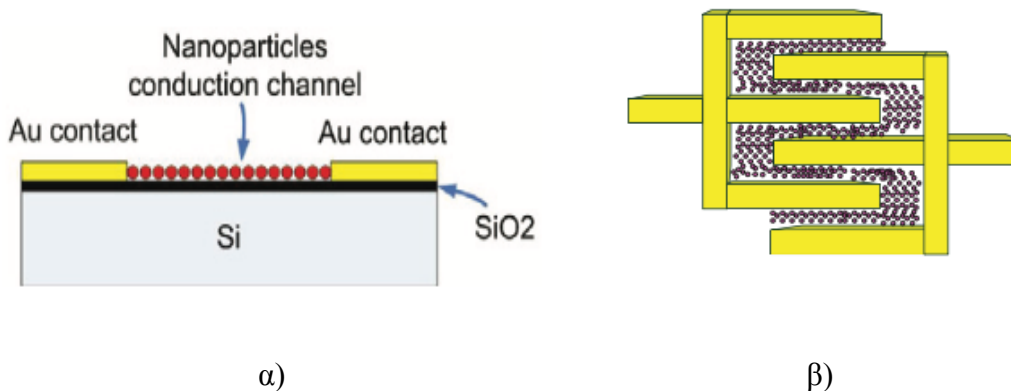
όπου  $T_0$  μια σταθερά και το  $\nu \approx 1/2, 1/4$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

### «Κατασκευή Αισθητήρων Παραμόρφωσης και η Λειτουργία τους»

#### 2.1 «Τεχνικές Κατασκευής Αισθητήρων Παραμόρφωσης»

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, οι αισθητήρες παραμόρφωσης που χρησιμοποιήθηκαν είχαν την εξής δομή: Επάνω σε οξειδωμένα δισκία πυριτίου (πάχος οξειδίου περίπου 1μm), παρήχθησαν μέσω οπτικής λιθογραφίας τέσσερα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια χρυσού. Οι αποστάσεις μεταξύ των δακτύλων των ηλεκτροδίων που προετοιμάστηκαν ήταν 2μm, 5μm, 10μm και 30μm. Στη συνέχεια ακολούθησε εξάχνωση μετάλλου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (e-gun evaporation). Ειδικότερα εναποτέθηκε ένα στρώμα τιτανίου (Ti) περίπου 5nm για την αποτελεσματική επαφή του χρυσού (Au) με στο οξείδιο, ο οποίος εναποτέθηκε στη συνέχεια με πάχος 25nm. Την επιμετάλλωση των υποστρωμάτων μέσω της εξάχνωσης μετάλλου ακολουθεί η αφαίρεση του περιττού μετάλλου μέσω της διαδικασίας του Lift-off. Νανοδομημένα πλατίνια (PtNps) εναποτέθηκαν στην συνέχεια επί των διαμορφωμένων με ηλεκτρόδια υποστρωμάτων όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1 β). μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής. Στα παρακάτω υποκεφάλαια παρουσιάζονται αναλυτικά οι προαναφερθείσες τεχνικές. Την εναπόθεση των νανοδομημένων πλατίνια στους αισθητήρες παραμόρφωσης, ακολούθησε η επίστρωση τους με προστατευτικά υμενία  $Al_2O_3$  με την τεχνική της Ατομικής Εναπόθεσης Υμενίων (Atomic Layer Deposition, ALD) η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.



**Σχήμα 2.1:** α) Δομή αισθητήρα παραμόρφωσης. β) Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροδίων μετά από εναπόθεση νανοδομημένων πλατίνια.

### 2.1.1 Οπτική Λιθογραφία

Η λιθογραφία είναι γενικά μία διαδικασία αποτύπωσης γεωμετρικών σχημάτων πάνω σε κάποια επιφάνεια. Είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί, είτε με οπτική ακτινοβολία, είτε με ηλεκτρόνια, είτε με ακτίνες X. Για να αποτυπωθούν οι δομές των ηλεκτροδίων, απαιτείται η χρήση μιας πρότυπης μάσκας η οποία να έχει αποτυπωμένες πάνω της, αυτές τις δομές. Κατά την οπτική λιθογραφία η αποτύπωση των ηλεκτροδίων γίνεται με την διέλευση φωτός μέσω μιας μάσκας στην οποία έχουν αποτυπωθεί οι δομές, με σκοτεινές (μη διαπερατές στο φως) και φωτεινές (διαπερατές στο φως) περιοχές. Έτσι το φως περνάει μόνο από τις επιθυμούμενες περιοχές (φωτεινές) και ενεργοποιεί αντίστοιχα μια φωτοευαίσθητη πολυμερική ρητίνη (resist), η οποία έχει εναποτεθεί επί του δισκιδίου. Ακολουθεί η επεξεργασία του δισκιδίου με την ενεργοποιημένη τοπικά ρητίνη στο τέλος της οποίας έχουν εμφανιστεί (development) οι περιοχές της ρητίνης που επιθυμούμε. Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες ρητινών: η θετική ρητίνη, στην οποία μετά την εμφάνιση αφαιρείται η ρητίνη από της περιοχές που έχουν εκτεθεί στο φως, και η αρνητική ρητίνη κατά την επεξεργασία της οποίας απομένει ρητίνη μόνο στις περιοχές που αντιστοιχούν στις φωτεινές περιοχές της μάσκας [14]. Στην παρούσα διπλωματική εκτελέστηκε οπτική λιθογραφία (αρνητικού τόνου) για τον σχηματισμό των ηλεκτροδίων.

### 2.1.2 Εξάχνωση Μετάλλου μέσω Δέσμης Ηλεκτρονίων (e-gun evaporation)

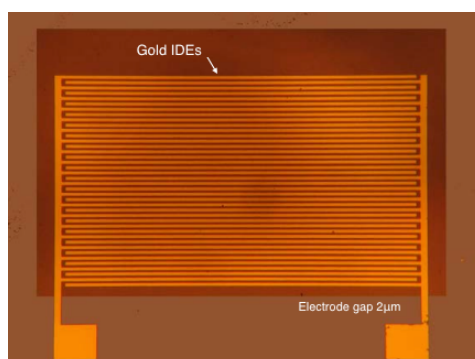
Η επιμετάλλωση στην κατασκευή των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων εξυπηρετεί την διασύνδεση των επί μέρους ηλεκτρονικών στοιχείων.

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από τη θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων μέσω νήματος βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται τοποθετημένος στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό. Σε περίπτωση που ο στόχος έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, τοποθετείται μέσα σε πυρίμαχο σκεύος ώστε να μονώνεται θερμικά από την υδρόψυκτη θήκη. Η δέσμη ηλεκτρονίων διαγράφει καμπύλη τροχιά και προσπίπτει στην επιφάνεια του στόχου. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου. Έτσι δημιουργεί 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. Η εντοπισμένη θέρμανση του υλικού σε συνδυασμό με την απαγωγή θερμότητας λόγω της υδρόψυξης ελαττώνουν σημαντικά τις ανεπιθύμητες εκροές αερίων από τα περιβάλλοντα εξαρτήματα.

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 [7]. Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής εναπόθεσης μετάλλου παράχθηκαν τα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδιακών δομών και την κατασκευή των αισθητήρων παραμόρφωσης.

### 2.1.3 Διεργασία Lift-Off

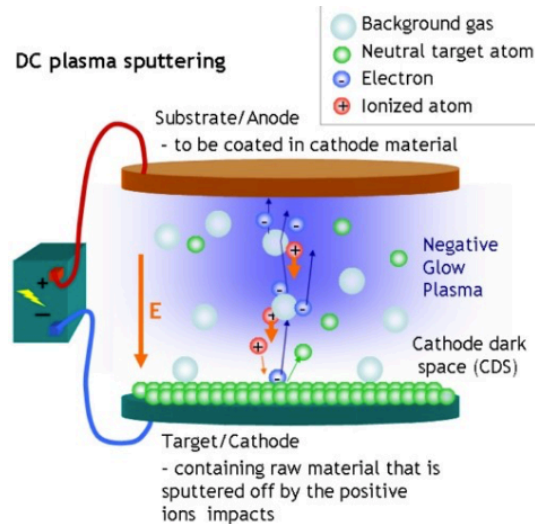
Την επιμετάλλωση των υποστρωμάτων μέσω της εξάχνωσης μετάλλου όπως περιγράφηκε στο Υποκεφάλαιο 2.1.2 ακολουθεί η αφαίρεση του περιττού μετάλλου μέσω του Lift-off. Σε αυτό ακριβώς το σημείο μπορεί πολύ συχνά να προκύψει ένα ανεπιθύμητο προφίλ ηλεκτροδίων το οποίο δύναται να αποκλείει την φυσική επαφή των νανοσωματιδίων με τα ηλεκτρόδια χρυσού, καθώς κατά την διαδικασία της επιμετάλλωσης το μέταλλο θα καλύψει εν μέρει τα υπολείμματα ρητίνης στο υπόστρωμα. Για να προκύψουν ηλεκτρόδια με ομαλό και συνεχές προφίλ και με αρνητική κλίση, τα επιμεταλλωμένα δείγματά μας αφέθηκαν εντός της ακετόνης για τουλάχιστον τρεις με δώδεκα ώρες με αποτέλεσμα η ακετόνη σταδιακά να διαλύει την ρητίνη που έχει παραμείνει μετά την οπτική λιθογραφία. Με τη βοήθεια πιπέτας, εκτοξεύοντας ακετόνη πάνω στα βυθισμένα στην ακετόνη δείγματα, η ρητίνη συμπαρασύρει το μέταλλο, «ξεφλουδίζοντας» έτσι τον χρυσό από τις περιοχές που δεν έχουν εκτεθεί κατά τη λιθογραφία. Έπειτα, τα δείγματα εμβαπτίζονται εντός λουτρού υπερήχων για λίγα λεπτά, ξεπλένονται με ισοπροπανόλη και απιονισμένο νερό (DI water) και στεγνώνονται με καθαρό αέριο άζωτο, δίνοντας ένα ομαλό προφίλ ηλεκτροδίων [15].



Σχήμα 2.2: Ηλεκτρόδιο με διάκενο 2µm.

## 2.1.4 Μέθοδος Ιοντοβολής (Sputtering)

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπιπτόντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων (Σχήμα 2.3). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ιοντοβολή (sputtering) [15].



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της ιοντοβολής (sputtering).

Όταν ένα λεπτό φύλλο βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια κάποια από τα σκεδαζόμενα άτομα εισέρχονται στο φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “transmission - sputtering”. Στην περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτευσή του (implantation). Στον ενδιάμεσο χώρο, μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, δημιουργείται πλάσμα αδρανούς υλικού (συνήθως αργού), το οποίο μέσω των κρούσεων του με το στόχο αποκολλά μόρια του, που επικάθονται πάνω στο υπόστρωμα. Το σύστημα βρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού εντός του οποίου διοχετεύεται το αέριο. Με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων (της τάξεως των kV) ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αέριο και δημιουργείται το πλάσμα. Με τον όρο πλάσμα εννοούμε αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και ιόντα θετικά και αρνητικά.

Καθώς ο στόχος βομβαρδίζεται με ιόντα, λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω διαδικασίες:

- i. Απελευθέρωση ουδέτερων ατόμων
- ii. Ουδετεροποίηση και οπισθοσκέδαση των προσπιπτόντων ιόντων (backscattered particles)
- iii. Εκπομπή ακτίνων  $\chi$  (X – ray emission)
- iv. Παραγωγή – γένεση φωτονίων (photon generation)
- v. Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electron emission)
- vi. Διασκορπισμός των ατόμων του αερίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στόχου (gas desorption).

Οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering εκτείνονται από το απλό DC discharge sputtering που περιορίζεται στο sputtering των αγωγίμων στόχων, στο RF sputtering, όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητά του μπορεί να εναποτεθεί, μέχρι και την εξηζητημένη τεχνική ion beam sputtering που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών [15].

#### 2.1.4.1 DC Sputtering

Το DC sputtering αποτελεί την απλούστερη μέθοδο εναπόθεσης. Ένα αδρανές αέριο, όπως το αργό, τοποθετείται μέσα στο θάλαμο που βρίσκεται ο στόχος. Κατόπιν, μια υψηλή τάση εφαρμόζεται ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο και δημιουργείται πλάσμα λόγω ιοντισμού των ιόντων του αερίου. Το πλάσμα περιέχει τόσο ουδέτερα άτομα αερίου όσο και ίσες ποσότητες κατιόντων αργού και ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται ο στόχος του υλικού προς εναπόθεση, ενώ στην άνοδο τοποθετείται το υπόστρωμα στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται προς το αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο. Η τάση η οποία εφαρμόζεται στην άνοδο μπορεί να φέρει τα ιόντα να έχουν ταχύτητες ακόμα και αρκετές χιλιάδες eV καθώς προσπίπτουν στον στόχο. Καθώς, λοιπόν, προσπίπτουν στο στόχο εξάγουν άτομα του στόχου τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να κινηθούν μέσα στο πλάσμα και να συμπυκνωθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Είναι προφανές ότι λόγω της φύσης της διαδικασίας, επιβάλλεται ότι το υλικό του στόχου πρέπει να είναι αγωγίμο. Για την περίπτωση μη αγωγίμων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το RF sputtering.

#### 2.1.4.2 RF Sputtering

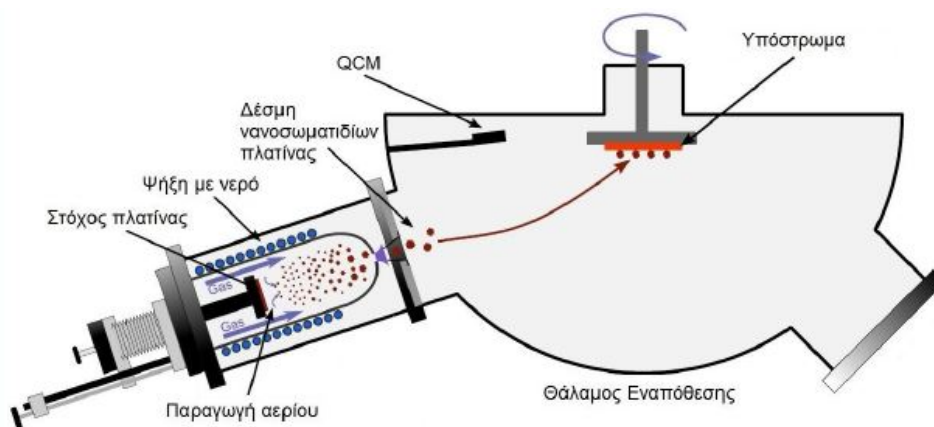
Βελτίωση της προηγούμενης τεχνικής, κυρίως ως προς τη δυνατότητα εναπόθεσης υλικών που δεν είναι αγωγίμο, αποτελεί το RF sputtering. Αν αντικαταστήσουμε τον μεταλλικό στόχο με έναν μονωτή στο σύστημα dc sputtering, τα κατιόντα του αργού συσσωρεύονται πάνω στην επιφάνεια του μονωτή, με αποτέλεσμα να απαιτείται η εφαρμογή υπερβολικά μεγάλων τιμών τάσεων (της τάξης των εκατοντάδων kV) ώστε να διατηρηθεί το πλάσμα. Για το λόγο αυτό, όταν ο στόχος αποτελείται από μη αγωγίμο υλικό, στα ηλεκτρόδια εφαρμόζεται εναλλασσόμενο σήμα [15].

### 2.1.4.3 Εναπόθεση Νανοδομημένων Πλατίνων με Ιοντοβολή (DC Magnetron Sputtering)

Η τεχνική παραγωγής νανοσωματιδίων με τη μέθοδο της ιοντοβολής, αποτελεί την μια από τις δύο διαδικασίες της φυσικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD) (η άλλη είναι η εξάχνωση). Η μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων που εφαρμόστηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μπορεί να περιγραφεί ως μια τεχνική «διακοπτόμενης συμπίκνωσης αερίου». Τα νανοσωματίδια παράγονται με τη μέθοδο DC magnetron sputtering, ακολουθούμενη από συμπίκνωση αέριας φάσης.

Η μαγνητική ιοντοβολή έχει εξελιχθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια, με την εμφάνιση διαφόρων παραλλαγών της και προτιμάται έναντι άλλων τεχνικών επιφανειακής εναπόθεσης κυρίως σε εφαρμογές που απαιτούν επιστρώσεις υλικών με συγκεκριμένες οπτικές, ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες και επιστρώσεις ανθεκτικές στη φθορά και την οξείδωση.

Η βασική μέθοδος μαγνητικής ιοντοβολής περιλαμβάνει τον βομβαρδισμό ενός στόχου (κάθοδος) από ενεργειακά ιόντα που παράγονται από πλάσμα αερίου. Η διαδικασία αυτή προκαλεί την απόσπαση ατόμων από την επιφάνεια του στόχου, τα οποία κατευθύνονται και εναποτίθενται σε ένα υπόστρωμα (άνοδος). Από τον βομβαρδισμό, εκπέμπονται από το στόχο και ηλεκτρόνια τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση του πλάσματος. Μαγνήτες τοποθετημένοι κοντά στο στόχο δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο παράλληλο στην επιφάνεια του, το οποίο δεσμεύει τα ηλεκτρόνια στην περιοχή γύρω από αυτόν. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει τον ρυθμό εναπόθεσης στο υπόστρωμα. Η προς εναπόθεση επιφάνεια τοποθετείται μέσα σε ένα θάλαμο υψηλού κενού με θετικά φορτισμένα ιόντα αργού βομβαρδίζουν τον στόχο - στην περίπτωση μας πλατίνα, η οποία επιλέχθηκε ως μέσο αποφυγής της οξείδωσης και της γήρανσης του αισθητήρα - προκαλώντας αποκόλληση των ατόμων της επιφάνειας. Εξαιτίας της διαφοράς πίεσης μεταξύ του θαλάμου παραγωγής των νανοσωματιδίων και του θαλάμου που βρίσκεται το υπόστρωμα, τα νανοσωματίδια κατευθύνονται προς το υπόστρωμα όπου και τελικά εναποτίθενται.



Σχήμα 2.4: Η διάταξη του θαλάμου εναπόθεσης.



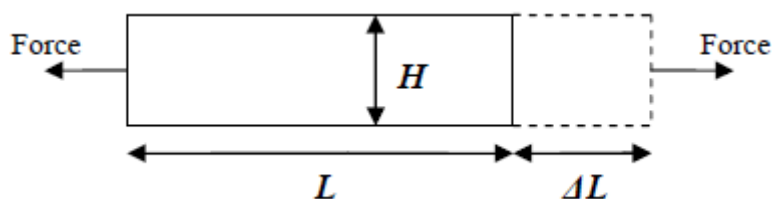
Η διάμετρος των νανοσωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας την απόσταση του στόχου από το άνοιγμα που χωρίζει τους δύο θαλάμους και κυμαίνεται μεταξύ 2 και 12 nm. Κρατώντας τη ροή των παραγόμενων νανοσωματιδίων και την απόσταση στόχου-υποστρώματος σταθερή, ο συνολικός χρόνος εναπόθεσης είναι ο μόνος παράγοντας που επηρεάζει την πυκνότητα των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η ροή των νανοσωματιδίων μπορεί να παρακολουθηθεί με τη μέθοδο QCM (quartz crystal microbalance) και το μέγεθος της μπορεί να προσαρμοστεί από τη ροή του αργού μέσα στο θάλαμο υψηλού κενού. Έτσι μπορούμε να ελέγξουμε την επιφανειακή πυκνότητα του στρώματος των νανοσωματιδίων που δημιουργείται πάνω στο υπόστρωμα, διαμορφώνοντας με αυτό τον τρόπο την ηλεκτρική του απόκριση [15].

#### ***Κομμάτι πειραματικής διαδικασίας***

Η εναπόθεση των νανοσωματιδίων πλατίνας με DC Sputtering στους αισθητήρες παραμόρφωσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε στις εξής συνθήκες: πίεση θαλάμου  $2.5 \cdot 10^{-5}$  mbar, θερμοκρασία δωματίου,  $I=0.09-0.1A$ ,  $V=250-350V$ olt, ροή αργού=50-60sccm, ρυθμός εναπόθεσης: 7-9 Angstrom/s, απόσταση στόχου από την έξοδο των σωματιδίων προς τον κύριο θάλαμο που βρίσκεται το υπόστρωμα  $D=20cm$ , διάρκεια~2-2.5min. Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης το υπόστρωμα περιστρέφεται.

## 2.2 «Η Παραμόρφωση και ο Μετρητικός Παράγοντας»

Η *παραμόρφωση (strain)*, είναι η μεταβολή των διαστάσεων ενός σώματος εξαιτίας της εφαρμογής μιας δύναμης.



Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση παραμόρφωσης.

Ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής του μήκους  $\Delta L$  προς το αρχικό μήκος  $L$ .

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{(L - L_0)}{L_0} \quad (28)$$

Η παραμόρφωση μπορεί να είναι αποτέλεσμα επιμήκυνσης και να έχει θετική τιμή. Επίσης, μπορεί να είναι αποτέλεσμα συστολής παίρνοντας έτσι αρνητική τιμή. Είναι αδιάστατο μέγεθος ωστόσο συνηθίζεται να αναφερόμαστε σε αυτήν με μονάδες τον λόγο 2 μηκών (συνήθως mm/mm). Στη πράξη, το μέγεθος της μετρούμενης παραμόρφωσης είναι πολύ μικρό και ως αποτέλεσμα εκφράζεται σε μικρο-strain (με) το οποίο στην ουσία είναι  $\varepsilon \times 10^{-6}$  [16]. Παραδείγματος χάρη, αν μία ράβδος με ενός μέτρου (1000mm) παραμορφωθεί κατά 0.01mm τότε η αλλαγή αυτή υπολογίζεται ως 0.01mm/1000mm και εκφράζεται ως παραμόρφωση 0.00001 ή αλλιώς 10micro-strain ( $micro-strain=10^{-6}$ ).

Μια βασική παράμετρος του αισθητήρα παραμόρφωσης είναι η ευαισθησία του στην παραμόρφωση, και εκφράζεται ποσοτικά ως *μετρητικός παράγοντας ( $G_F$ )*. Ο μετρητικός παράγοντας ή αλλιώς παράγοντας ευαισθησίας  $G_F$  ορίζεται ως ο λόγος της κλασματικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης προς την κλασματική μεταβολή του μήκους (strain):

$$G_F = \frac{\Delta R/R}{\Delta L/L} = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon} \quad (29)$$

Παρατηρούμε ότι ο συντελεστής  $G_F$  στην ουσία ορίζει κατά πόσο μεγαλύτερη είναι η σχετική μεταβολή της αντίστασης από την σχετική επιμήκυνση.

## 2.3 «Μηχανισμός Αγωγιμότητας Αισθητήρων παραμόρφωσης»

Υπάρχουν αρκετά είδη αισθητήρων όπως [17]:

- + αισθητήρες θερμοκρασίας (θερμίστορ κ.α)
- + οπτικοί αισθητήρες (φωτοδίοδοι, φωτοαντιστάσεις κ.α)
- + αισθητήρες πίεσης (χωρητικοί, πιεζοαντίστασης, επαγωγικοί κ.α)
- + αισθητήρες στάθμης-όγκου
- + αισθητήρες μετατόπισης-κίνησης (υπερήχων κ.α)

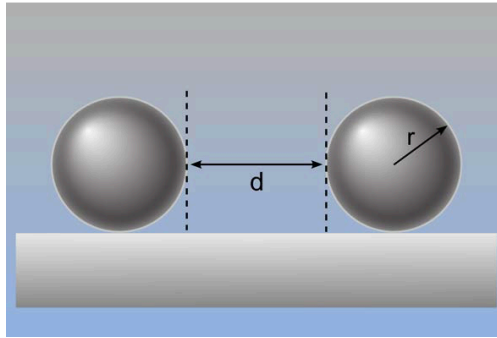
Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε μόνο με τους *αισθητήρες παραμόρφωσης (strain sensors) επικαλυμένους από μεταλλικά νανοσωματίδια (πλατίνα)*, που ανήκουν στην κατηγορία των αισθητήρων πίεσης/δύναμης.

Οι αισθητήρες παραμόρφωσης (strain gauges) έχουν μακρά ιστορία ανάπτυξης και εφαρμογών και χρησιμοποιούνται ευρέως σε όλους τους τομείς της μηχανικής για τη μέτρηση της μηχανικής παραμόρφωσης (strain) ενός στερεού αντικειμένου [18]. Παραδοσιακά οι αισθητήρες παραμόρφωσης κατασκευάζονται είτε από μεταλλικούς είτε από ημιαγωγικούς μετρητές μηχανικής τάσης. Η βασική αρχή στην οποία στηρίζονται είναι η μικρή αλλαγή της αντίστασης τους όταν ασκηθεί σε αυτά κάποια τάση/παραμόρφωση [19]. Σε αντίθεση με τους μεταλλικούς αισθητήρες παραμόρφωσης, οι ημιαγωγάτοι μπορούν να επιφέρουν μεγαλύτερη αλλαγή της αντίστασης για ίδιες τιμές παραμόρφωσης λόγω εμφάνισης του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου [20,21]. Έχει αναφερθεί ότι ο παράγοντας ευαισθησίας των MEMS που βασίζονται σε p-τύπου μονοκρυσταλλικό πυρίτιο μπορεί να φθάσει την τιμή 200 [22]. Για μικρές παραμορφώσεις, προτιμούνται οι ημιαγωγάτοι αισθητήρες, ωστόσο παρά το πλεονέκτημα της υψηλότερης τους ευαισθησίας, έχουν ‘στενό’ δυναμικό εύρος και απαιτείται αντιστάθμιση της θερμοκρασίας λόγω της υψηλής εξάρτησης από αυτήν, πράγμα που τους καθιστά πιο δαπανηρούς και περίπλοκους. Ακόμη, οι μεταλλικοί αισθητήρες, έχουν αρκετά χαμηλό κόστος και ευρείς εφαρμογές.

Πρόσφατα ερευνήθηκε η διανομή νανοσωλήνων άνθρακα εντός πολυμερικής μήτρας με σκοπό την κατασκευή αισθητήρα με υψηλότερη ευαισθησία και χαμηλότερο κόστος [23,24]. Σε αυτήν την περίπτωση η αλλαγή της αντίστασης οφείλεται στις εγγενείς ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα που παρουσιάζουν υψηλή τιμή πιεζοηλεκτρικής αντίστασης. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι συσσωματώματα μεταλλικών νανοσωματιδίων που έχουν εναποτεθεί μεταξύ δύο αγώγιμων ηλεκτροδίων, παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία κατά την παραμόρφωση, από ότι τα συνεχή μεταλλικά φίλμ (παράγοντας ευαισθησίας 2) ενώ παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές με τα ημιαγωγάτα (παράγοντας ευαισθησίας 100). Η υψηλή ευαισθησία που παρουσιάζουν κατά την παραμόρφωση δεν οφείλεται σε εγγενείς ιδιότητες του υλικού όπως η πιεζοηλεκτρική αντίσταση αλλά στον κυρίαρχο

μηχανισμό αγωγιμότητας, ο οποίος βασίζεται στο tunneling των ηλεκτρονίων μέσω των ενδοαποστάσεων (nanogaps) που βρίσκονται μεταξύ των νανοσωματιδίων [25].

Οι αισθητήρες παραμόρφωσης μεταλλικών νανοσωματιδίων έχουν ως αρχή λειτουργίας τους, όπως προαναφέραμε, την μεταβολή της μετρούμενης αντίστασης του αισθητήρα όταν ασκηθεί σε αυτά κάποια παραμόρφωση. Πιο συγκεκριμένα, μεταβολή στην απόσταση των νανοσωματιδίων ή στην ενέργεια ενεργοποίησης των φορέων μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση ή μείωση της αντίστασης του αισθητήρα (όπως προαναφέραμε στο υποκεφάλαιο 1.2.4).



**Σχήμα 2.6:** Σχηματική αναπαράσταση απόστασης και μεγέθους νανοσωματιδίων.

Η αγωγιμότητα μεταλλικών δικτύων νανοσωματιδίων περιγράφεται γενικά στα πλαίσια ενός θερμικά ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας τύπου Arrhenius

$$\sigma : \exp(-\beta\delta) \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (30)$$

όπου  $\beta$  είναι η σταθερά απόσβεσης του ρεύματος σήραγγας (tunneling decay constant),  $\delta$  η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων,  $E_A$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin.

Η ενέργεια ενεργοποίησης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_A = 0.5e^2 \frac{r^{-1} - (r + \delta)^{-1}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (31)$$

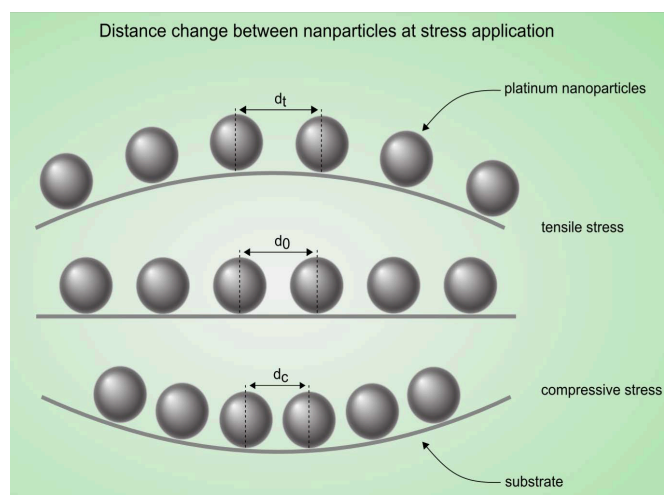
Όπου  $r$  είναι η διάμετρος των νανοσωματιδίων,  $\delta$  η απόσταση μεταξύ τους,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $\epsilon_r$  η διηλεκτρική σταθερά του μέσου μεταξύ των νανοσωματιδίων [26].

Συνδιάζοντας τις Εξισώσεις 29-31, προκύπτει η παρακάτω σχέση :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \exp[(2r + d) \times \beta\epsilon] \exp\left[7.14 \times \left(\frac{1}{r+d} - \frac{1}{(r+d) + (2r+d) \times \epsilon}\right)\right]^{-1} \quad (32)$$

στην οποία το πρώτο εκθετικό μέρος της εξίσωσης περιγράφει την συνεισφορά του φαινομένου σήραγγας στην αγωγιμότητα ενώ το δεύτερο εκθετικό μέρος την συνεισφορά της μεταφοράς φορτίου λόγω θερμικής ενεργοποίησης. Το κλάσμα  $\Delta R/R_0$  φαίνεται να αυξάνει τόσο για αύξηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων όσο και για αυξανόμενο μέγεθος νανοσωματιδίου και για τα δύο εκθετικά κομμάτια τη εξίσωσης.

Η διέλευση ρεύματος λόγω φαινομένου σήραγγας κυριαρχεί για αποστάσεις νανοσωματιδίων από λίγα Angstrom έως περίπου 10nm [27]. Από τις εξισώσεις 30,31 γίνεται κατανοητό ότι για να εμφανιστούν αλλαγές στην αγωγιμότητα  $\sigma$  (ή στην αντίσταση) θα πρέπει είτε να αυξηθεί/μειωθεί η απόσταση των νανοσωματιδίων είτε να αλλάξει η ενέργεια ενεργοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αναμένουμε αύξηση της αγωγιμότητας (ή μείωση αντίστασης). Αντίθετα, με την αύξηση της μεταξύ τους απόστασης αναμένουμε μείωση της αγωγιμότητας (ή αύξηση της αντίστασης).



**Σχήμα 2.7:** Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων κατά την κάμψη του υποστρώματος.

Αν εφαρμόσουμε *συμπιεστική τάση* κάθετη προς τα ηλεκτρόδια, παρατηρούμε και από το Σχήμα 2.7 ότι οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων μικραίνουν, με αποτέλεσμα η πιθανότητα μεταπήδησης ενός ηλεκτρονίου από το ένα στο άλλο να αυξάνεται και ως εκ τούτου η αντίσταση να παρουσιάζει πτώση. Αντίθετα, κατά την εφαρμογή *εφελκυστικής τάσης*, οι μεταξύ τους αποστάσεις αυξάνονται πράγμα που έχει ως συνέπεια την μείωση της πιθανότητας διέλευσης των ηλεκτρονίων από το ένα νανοσωματίδιο στο άλλο, και άρα η αντίσταση του αισθητήρα σε αυτήν την περίπτωση παρουσιάζει αύξηση [28].

Ακόμα, η πειραματικά μετρούμενη αντίσταση  $R_\Omega$  συνδέεται με την αγωγιμότητα  $\sigma$  από τη σχέση :

$$R_{\Omega} = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \left(\frac{w}{dL}\right) \frac{1}{(n-1)} \quad (33)$$

Όπου  $w$  είναι η απόσταση μεταξύ των δακτύλων των ηλεκτροδίων,  $L$  το μήκος του ηλεκτροδίου,  $d$  το πάχος του φιλμ των νανοσωματιδίων και  $n$  ο αριθμός των δακτύλων του ηλεκτροδίου. Η Σχέση 33 προκύπτει αν εισάγει κανείς στην παρακάτω εξίσωση για την ειδική αντίσταση :

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (34)$$

όπου  $A$  η διατομή και  $l$  το μήκος του αγωγού, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων και του φιλμ των νανοσωματιδίων.

Από παλαιότερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τους αισθητήρες που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο και στα πειράματά μας, αλλά και από την ικανοποιητική προσαρμογή του θερμικά ενεργοποιούμενου μοντέλου αγωγιμότητας σήραγγας στις πειραματικές μετρήσεις, έχει αποδειχθεί, ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας που διέπει τους αισθητήρες μας είναι τύπου Arrhenius με φαινόμενα αλμάτων φορτίου στο κοντινότερο γείτονα [7].

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα απλό παράδειγμα μεταγωγής του ρεύματος σε μεταλλικά φίλμ νανοσωματιδίων, αποδεικνύοντας την εκθετική ευαισθησία της ηλεκτρικής αντίστασης του φίλμ κατά τη διαμήκη παραμόρφωση, και ως εκ τούτου απεικονίζει τη χρήση τους ως ευαίσθητους αισθητήρες παραμόρφωσης [25].

Έστω, ένα φίλμ νανοσωματιδίων (nanoparticle film, NPs) αποτελούμενο από σφαιρικά νανοσωματίδια διαμέτρου  $d$  τοποθετημένα σε ένα απλό κυβικό πλέγμα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.8. Τα Nps χωρίζονται από οργανικά μόρια που δημιουργούν ένα κενό διαχωρισμού μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων. Προσεγγίζουμε το φίλμ ως μία ορθογώνια πρισματική στοίβα από  $N \times M \times K$  νανοσωματίδια, όπου  $N$  νανοσωματίδια κατανεμημένα κατά μήκος του μήκους  $L$  του φίλμ ( $x$  άξονας),  $M$  νανοσωματίδια κατανεμημένα κατά μήκος του πλάτους του φίλμ ( $y$  άξονας) και  $K$  τα νανοσωματίδια κατανεμημένα κατά μήκος του πάχους του φίλμ ( $z$  άξονας) [25]. Το ρεύμα ρέει κατά τον άξονα  $x$ . Η συνολική αντίσταση του φίλμ δίνεται από τον παρακάτω τύπο :

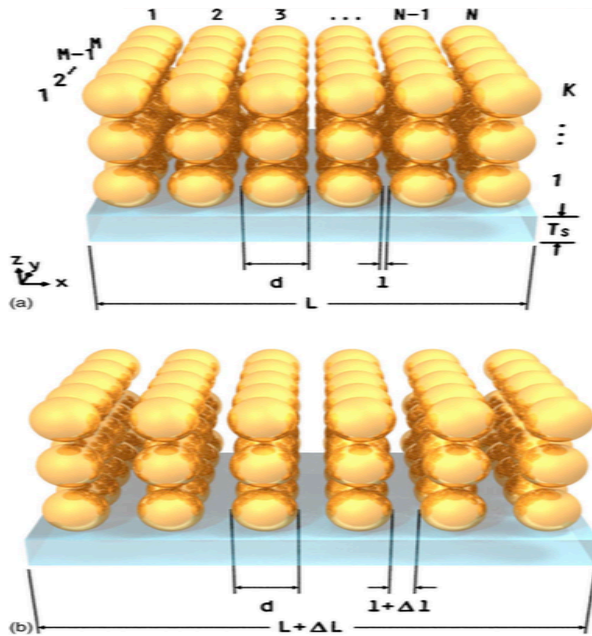
$$R = \left(\frac{N}{MK}\right) \cdot R_T \quad (35)$$

Όπου η αντίσταση σήραγγας  $R_T$  μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων εξαρτάται εκθετικά από το κενό διαχωρισμού (την απόσταση) μεταξύ των νανοσωματιδίων [29].

$$R_T(l) \sim e^{\beta l} \quad (36)$$

Η παράμετρος  $\beta$  περιγράφει το φαινόμενο σήραγγας των ηλεκτρονίων κατά μήκος

των συνδετικών οργανικών μορίων. Από την Σχέση 36 γίνεται εμφανής η ισχυρή σύνδεση της απόστασης  $l$  με την αντίσταση καθώς δεν περιλαμβάνεται ο όρος τύπου Arrhenius που περιγράφει τη θερμικά ενεργοποιούμενη αγωγιμότητα με την χαρακτηριστική ενέργεια φόρτισης Coulomb  $E_C$ . Δεδομένου ότι η  $E_C$  είναι περίπου ανάλογη με το  $l$ , και επειδή σε θερμοκρασία δωματίου η  $E_C/k_B T \sim 0.2 \text{ nm}^{-1} \ll \beta$  (για τυπικές τιμές  $d=10 \text{ nm}$  και  $l=1 \text{ nm}$ ), η Εξίσωση 36 περιγράφει επαρκώς την εξάρτηση της απόστασης  $l$  με την αντίσταση  $R_T$  [25].



Σχήμα 2.8: Γεωμετρία νανοσωματιδιακού φιλμ [25].

Εφαρμόζουμε τώρα μηχανική παραμόρφωση κατά μήκος του άξονα  $L$  όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.8. Η προκύπτουσα μεταβολή  $\Delta L$  του μήκους του φιλμ, από  $L$  σε  $L + \Delta L$ , αντιστοιχεί σε παραμόρφωση :

$$\epsilon \equiv \frac{\Delta L}{L} \quad (37)$$

Υποθέτοντας ότι τα οργανικά μόρια μεταξύ των νανοσωματιδίων μπορούν να παραμορφωθούν πολύ πιο εύκολα από τα ίδια τα νανοσωματίδια, η αλλαγή  $\Delta l$  της ενδοσωματιδιακής απόστασης, από  $l$  σε  $l + \Delta l$ , μπορεί να εκφραστεί με όρους παραμόρφωσης. Αφού  $L \cong N(d+l)$  και  $\Delta L \cong N\Delta l$ , τότε έχουμε :

$$\Delta l = (d + l) \frac{\Delta L}{L} = (d + l) \epsilon \quad (38)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 35-38 βρίσκουμε τη σχετική αλλαγή της αντίστασης  $\Delta R/R$  που αντιστοιχεί σε παραμόρφωση  $\epsilon$ ,

$$\frac{\Delta R}{R} = e^{\beta \Delta l} - 1 = e^{\beta(d+l)\epsilon} - 1 \equiv e^{g\epsilon} - 1 \quad (39)$$

$$\text{όπου} \quad g \equiv \beta(d + l) \quad (40)$$

ο μετρητικός παράγοντας (gauge factor) που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την

ευαισθησία ενός αισθητήρα παραμόρφωσης (strain gauge).

Έχει επιβεβαιωθεί από προηγούμενες μελέτες [30], πως όταν  $d \gg l$ , η ακτίνα των νανοσωματιδίων γίνεται ο κυρίαρχος παράγοντας επιρροής του  $g$ : επομένως μεγαλύτερη ακτίνα (ή διάμετρος) νανοσωματιδίων έχει ως συνέπεια μεγαλύτερο παράγοντα ευαισθησίας  $g$ . Επίσης, έχει μελετηθεί και η επίδραση του  $\beta$  στο  $g$  [31]. Συνοψίζοντας διάφορες μελέτες έχει βρεθεί ότι όσο λεπτότερο είναι το υπόστρωμα του φίλμ, τόσο υψηλότερος είναι ο παράγοντας  $g$  [32].

Για πολύ μικρές παραμορφώσεις η εξίσωση 39 απλοποιείται στην παρακάτω :

$$\frac{\Delta R}{R} = g\epsilon \quad (41)$$

Αν χρησιμοποιήσουμε ρεαλιστικές τιμές για  $\beta \approx 10\text{nm}^{-1}$  και  $d+l \approx 10\text{nm}$  υπολογίζουμε έναν παράγοντα ευαισθησίας  $g = 100$  [25]. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται, από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν [33-39], ενδεικτικές τιμές του παράγοντα  $g$  για αρκετά είδη αισθητήρων :

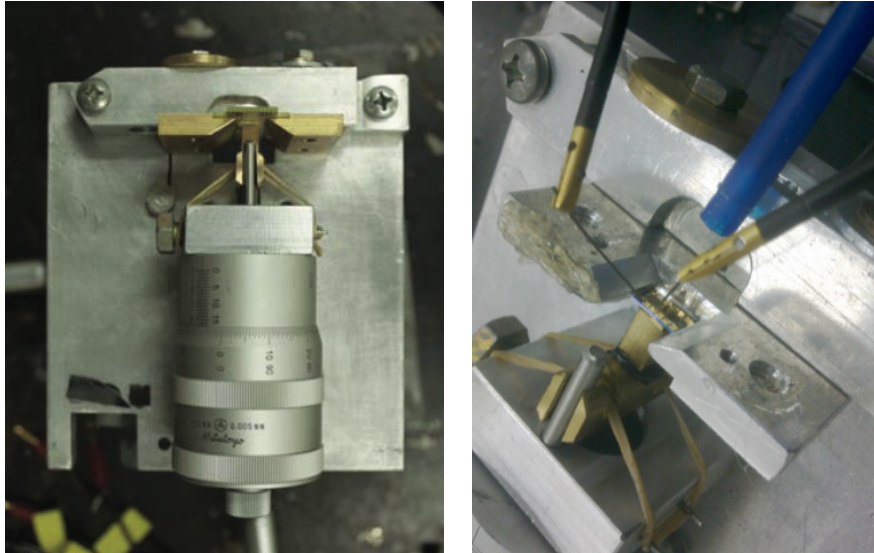
**Πίνακας 2.1:** Διάφορα είδη αισθητήρων παραμόρφωσης και το  $g_{\text{FACTOR}}$  τους.

Types of Strain Sensors	$g_{\text{FACTOR}}$
Συμβατικοί Μεταλλικοί αισθητήρες <sup>33</sup>	~ 1-5
Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)/συνθετικά πολυμερή <sup>34</sup>	~ 0.06-0.82
Carbon black (50%)/ συνθετικά πολυμερή <sup>35</sup>	~ 20
Νανοςύρματα/υβριδικά φίλμ πολυστυρένιου <sup>36</sup>	~ 100
doped-Si αισθητήρες	~ 200
Αισθητήρες νανοσωλήνων <sup>37</sup>	~ 1000
Αισθητήρες ινών γραφενίου <sup>38</sup>	~ 1000
Single nanowire αισθητήρες <sup>39</sup>	~ 1250

## 2.4 «Σύστημα Παραμόρφωσης για Υποστρώματα Πυριτίου»

Οι παραγόμενες διατάξεις των νανοσωματιδίων πλατίνας που περιγράφηκαν και προηγουμένως (Υποκεφάλαιο 2.1), υποβάλλονται σε εφελκυστική παραμόρφωση μέσω της διάταξης που φαίνεται στην Εικόνα 1.

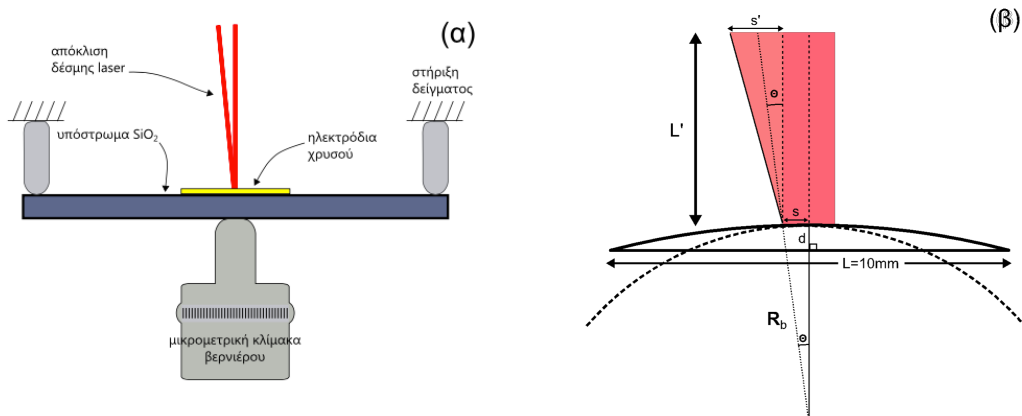




**Εικόνα 1:** Φωτογραφίες της διάταξης της παραμόρφωσης - strain. (Δεξιά φαίνονται και οι ακίδες μέτρησης των χαρακτηριστικών I-V).

Η αντίσταση των ηλεκτροδίων παρακολουθείται μέσω του *μετρητικού Keithley 2400* και του προγράμματος *LabView* στον υπολογιστή. Το Keithley 2400 είναι πηγή ρεύματος και μετρητικό. Εφαρμόζει σταθερό ρεύμα, που καθορίζεται από τον χρήστη, μέχρι 1A με μεγάλη ακρίβεια και ταυτόχρονα μετράει είτε ένταση του ρεύματος είτε τάση. Ομοίως, εφαρμόζει σταθερή ηλεκτρική τάση, που καθορίζεται από το χρήστη, μέχρι 20 V με μεγάλη ακρίβεια και μετράει είτε την τάση είτε την ένταση του ρεύματος. Επιπλέον μπορεί να μετράει κατευθείαν την τιμή της ωμικής αντίστασης. Δηλαδή, ο χρήστης του ζητάει να εφαρμόσει συγκεκριμένη και σταθερή τάση ή ένταση ηλεκτρικού ρεύματος, και αυτό κάνει την ανάλογη μέτρηση, έντασης ή τάσης αντίστοιχα, κάνει τους απαιτούμενους υπολογισμούς και δίνει την τιμή της ωμικής αντίστασης.

Το σύστημά μας λοιπόν, αποτελείται από μία μεταλλική βάση στην οποία είναι τοποθετημένα ένας βερνιέρος (μέσω του οποίου ασκείται η παραμόρφωση) και ένας μεταβλητός δειγματοφορέας (κάθετα του βερνιέρου). Το δείγμα τοποθετείται κάθετα προς το κέντρο του εμβόλου του βερνιέρου και συγκρατείται από τα άκρα του ώστε να αναπτύσσονται ομοιόμορφα σταθερές τάσεις σ'όλη την επιφάνεια του πυριτίου, για κάθε κάμψη. Μία δέσμη laser “πέφτει” κάθετα πάνω στο δείγμα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.9α).



**Σχήμα 2.9:** (α) Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μέτρησης της παραμόρφωσης υποστρωμάτων πυριτίου (β) Υπολογισμός της ακτίνας καμπυλότητας μέσω της απόκλισης της δέσμης του laser.

Κατά την παραμόρφωση του αισθητήρα (Σχήμα 2.9(β)), η δέσμη του laser θα αποκλίνει από την αρχική της θέση (απαραμόρφωτο δείγμα) και από την απόκλιση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η γωνία  $\theta$  :

$$\theta = \frac{s}{R_b} \text{ και } 2\theta = \frac{s'}{L'} \quad (42)$$

Απαλοίφοντας το  $\theta$  έχουμε,

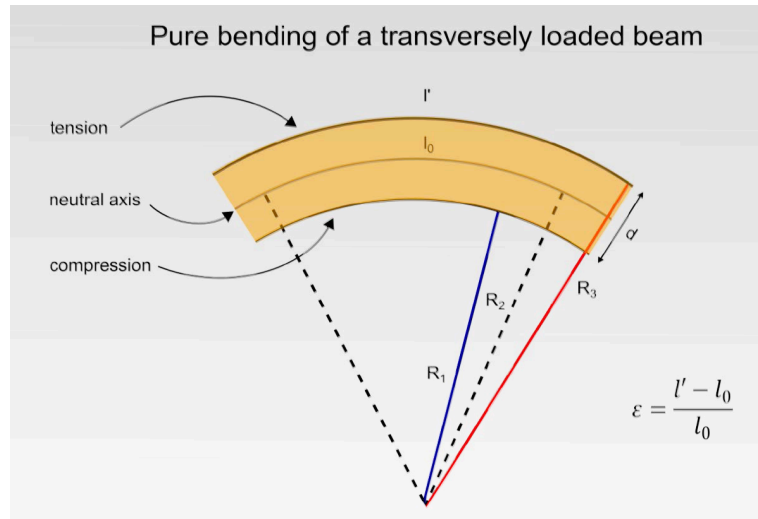
$$\left(\frac{R_b}{s}\right) = \left(\frac{2L'}{s'}\right) \Rightarrow R_b = \frac{2L's}{s'} \quad (43)$$

όπου  $R_b$  η ακτίνα καμπυλότητας του παραμορφωμένου δείγματος,  $L$  το αρχικό μήκος του υποστρώματος και  $2s$  η διάμετρος της δέσμης του laser [40].

Εφαρμόζοντας Πυθαγόρειο θεώρημα στο Σχήμα 2.9(β) υπολογίζουμε τη θεωρητική  $R_b$  :

$$R^2 = (R - d)^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \Leftrightarrow 2Rd = d^2 + \frac{L^2}{4} \Leftrightarrow R = \frac{4d^2 + L^2}{8d} \quad (44)$$

Έστω τώρα πως υπόστρωμα πυριτίου πάχους  $d=R_3-R_1$ , όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω σχήμα, κάμπτεται προς τα επάνω.



**Σχήμα 2.10:** Σχηματική αναπαράσταση παραμόρφωσης του υποστρώματος Si.

Θεωρούμε πως ο ουδέτερος άξονας βρίσκεται στο μέσο του πάχους  $d$  του Si, εφόσον το υλικό βρίσκεται στην ελαστική περιοχή κατά την παραμόρφωση. Στον ουδέτερο άξονα το μήκος είναι  $L_0$ , ίσο με το αρχικό (πριν την παραμόρφωση). Η ακτίνα καμπυλότητας θα είναι η  $R_b = R_2 = R_1 + d/2$ .

Η παραμόρφωση του αισθητήρα ( $\epsilon$ ) υπολογίζεται πειραματικά από τον ακόλουθο τύπο [41]:

$$\epsilon = \frac{L' - L_0}{L_0} \Rightarrow \epsilon = \frac{R_3\theta - R_2\theta}{R_2\theta} = \frac{(R_2 + \frac{d}{2})\theta - R_2\theta}{R_2\theta} \Rightarrow \epsilon = \frac{d}{2R_2} \quad (45)$$

όπου  $d$  είναι το πάχος του υποστρώματος. Αν υπολογίσουμε τώρα την παραμόρφωση  $\epsilon$ , ο παράγοντας ευαισθησίας κατά την παραμόρφωση μπορεί πειραματικά να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση :

$$g = \left(\frac{\Delta R}{R}\right) / \left(\frac{\Delta L}{L}\right) \quad (46)$$

όπου  $R$  και  $L$  είναι η ηλεκτρική αντίσταση και το μήκος του δείγματος αντίστοιχα. Η ευαισθησία ενός αισθητήρα παραμόρφωσης καθορίζεται από την πειραματική εκτίμηση του παράγοντα  $g$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

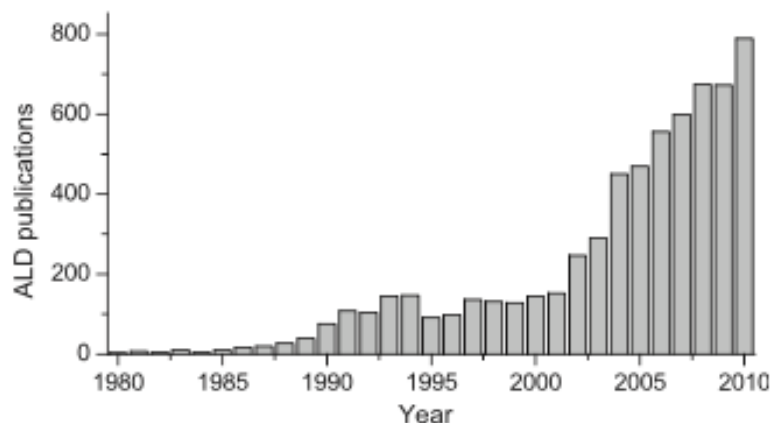
### «Ατομική Εναπόθεση Υμενίων (ALD)»

#### 3.1 «Εισαγωγή στην Ατομική Εναπόθεση Υμενίων»

Η *Ατομική Εναπόθεση Υμενίων* (Atomic Layer Deposition, ALD) αναπτύχθηκε το 1974 από τον Tuomo Suntola και τους συνεργάτες του. Αρχικά η μέθοδος ονομαζόταν Επιταξία Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Epitaxy, ALE) ωστόσο σήμερα έχει επικρατήσει η ονομασία ‘*ALD*’. Το κίνητρο για την ανάπτυξη της τεχνικής του ALD ήταν η ανάγκη παραγωγής υψηλής ποιότητας και μεγάλης επιφάνειας επίπεδων οθονών, βασισμένων σε λεπτά υμένια ηλεκτροφωταύγειας (TFEL) [42]. Η τεχνική του ALD είναι ουσιαστικά μια τροποποιημένη τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) και είναι κατάλληλη για την ανάπτυξη ομοιόμορφων στρωμάτων ανόργανων υλικών με πάχος που κυμαίνεται στην κλίμακα των νανομέτρων και κάτω.

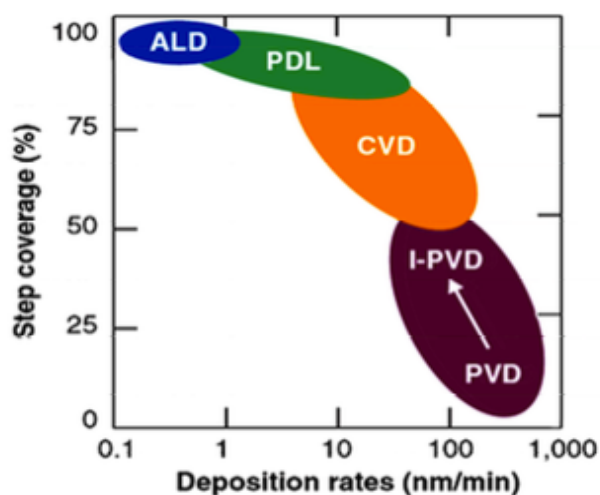
Πολυάριθμα υλικά μπορούν να εναποτεθούν με τη μέθοδο του ALD, όπως οξείδια, νιτρίδια, σουλφίδια, μέταλλα κ.α [43]. Επίσης, η μέθοδος του ALD έχει την ικανότητα να επικαλύπτει εξαιρετικά περίπλοκα σχήματα με ομοιόμορφα υμένια υλικών, μια ικανότητα μοναδική συγκριτικά με τις υπόλοιπες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων [42,44,45]. Εξαιτίας της ικανότητάς του αυτής, να ‘αδιαφορεί’ στην ουσία για το σχήμα του υποστρώματος που πρόκειται να επικαλύψει, η τεχνική του ALD βρίσκει πληθώρα εφαρμογών όπως για παράδειγμα σε δυναμικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (DRAM), σε τρανζίστορ (MOSFET), σε λεπτά υμένια οθονών ηλεκτροφωταύγειας (EL), στην κατάλυση, στην ηλιακή ενέργεια (solar cells), σε μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS), σε επιστρώσεις ινών- *σχεδόν σε κάθε τομέα της νανοτεχνολογίας*.

Πρόσφατα λεπτά υμένια κατασκευασμένα με τη μέθοδο του ALD εφαρμόστηκαν σε μικροδομές πυριτίου (polysilicon) ως προστατευτικές επενδύσεις [46], ως επιστρώσεις για την πρόληψη φαινομένων διάχυσης (νερό, οξυγόνο) [47], ως επιστρώσεις ανθεκτικές στη φθορά [48], και ως υδρόφοβες επικαλύψεις [49]. Τα υμένια ALD έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μεμβρανών με πλευρικές διαστάσεις που κυμαίνονται από εκατοντάδες έως χιλιάδες μικρά [50,51]. Η αύξηση του αριθμού των επιστημονικών δημοσιεύσεων για το ALD ετησίως, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1, μαρτυρά το αυξανόμενο παγκόσμιο ενδιαφέρον προς την τεχνική του ALD.



**Σχήμα 3.1:** Ο αριθμός των επιστημονικών δημοσιεύσεων σε σχέση με τη μέθοδο του ALD ανά έτος [52].

Η τεχνική εναπόθεσης υμενίων ALD, βασίζεται σε διαδοχικές αυτοτελείς αντιδράσεις τουλάχιστον δύο αντιδρώντων. Αυτές οι αυτοτελείς χημικές αντιδράσεις, έχουν ως αποτέλεσμα την *απαράμιλλη ομοιομορφία* και *επαναληψιμότητα* των υμενίων που παράγονται με τη μέθοδο του ALD. Οι πολύ δραστικές αυτές χημικές αντιδράσεις μας οδηγούν στο γεγονός ότι οι εναποθέσεις με αυτήν τη μέθοδο μπορούν να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται σε άλλες CVD τεχνικές. Το κύριο πλεονέκτημα του ALD είναι ο ακριβής έλεγχος του πάχους των υμενίων που κατασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή σε νανοκλίμακα, ωστόσο ο ρυθμός εναπόθεσης είναι σχετικά μικρός συγκριτικά με άλλες τεχνικές όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2.



**Σχήμα 3.2:** Σύγκριση του ρυθμού ανάπτυξης και του βήματος κάλυψης των διαφόρων τεχνικών ανάπτυξης λεπτών υμενίων [53].

Παρά τις πολλές και επιτυχημένες πρακτικές εφαρμογές του ALD, πολλές φυσικοχημικές διεργασίες που ελέγχουν την ανάπτυξη των υμενίων ALD δεν είναι

ακόμη επαρκώς κατανοητές. Μια καλύτερη κατανόηση αυτών των φυσικοχημικών διεργασιών θα πρέπει να οδηγήσει σε βελτίωση του ελέγχου των ιδιοτήτων των υλικών που αναπτύσσονται με την τεχνική του ALD, ίσως ακόμη και δίνοντας τη δυνατότητα σε ανάπτυξη νέων εφαρμογών.

### 3.2. «Οξείδιο του Αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )»

Το Οξείδιο του Αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) έχει πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως υψηλή διηλεκτρική σταθερά ( $\sim 9.7$ ), υψηλό ενεργειακό χάσμα ( $8.9 \text{ eV}$ ), ζώνη αγωγιμότητας  $\sim 2.8 \text{ eV}$  και ζώνη σθένους  $\sim 3.2 \text{ eV}$ , υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή διηλεκτρική αντοχή ( $15 \text{ MV / cm}$ ), υψηλή αντίσταση ακτινοβολίας, σταθερή επιφανειακή διεπαφή με το Si, χαμηλές ‘ελατωματικές’ πυκνότητες (low bulk defect density), υψηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και θα μπορούσε επίσης να αποτελέσει έναν πιθανό υποψήφιο για να αντικαταστήσει ακόμα και το  $\text{SiO}_2$  ως διηλεκτρικό πύλης. Σημαντική έρευνα έχει γίνει σε high-k οξείδια μετάλλων για να μειώσουν το ρεύμα διαρροής και να βελτιωθεί η χωρητικότητα της πύλης των τρανζίστορ. Λεία και ομοιογενή λεπτά υμένια της τάξης του  $1 \text{ nm}$  πάχους ή λιγότερο απαιτούνται για τις νέες γενιές συσκευών. Το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  έχει χρησιμοποιηθεί ως προστατευτικό υμένιο, ως επίστρωση για τον φραγμό ιόντων και φαινομένων διάχυσης. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  φαίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 3.1.

*Πίνακας 3.1:* Ιδιότητες του Οξειδίου του Αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

<b>Ιδιότητες του <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	
<b>Dielectric constant value</b>	$\sim 9.7$
<b>Thermo dynamic stability on Si</b>	$\sim \text{good}$
<b>Kinetic stability</b>	$\sim \text{good}$
<b>Crystallization temperature</b>	$\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Resistivity</b>	$\sim \text{high}$
<b>Dielectric Strength</b>	$> 15 \text{ MV/cm}$
<b>Energy band gap</b>	$\sim 8.9 \text{ eV}$
<b>Conduction band offset</b>	$\sim 2.8 \text{ eV}$
<b>Valence band offset with Si</b>	$\sim 3.2 \text{ eV}$

<b>Low interface (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si) state density</b>	$\sim 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
<b>Low charge trapping density</b>	$\sim \text{order of } 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
<b>Thermal conductivity</b>	$\sim (12 - 38.5) \text{ W/m}\cdot\text{K}$
<b>Coefficient of Thermal Expansion</b>	$\sim (4.5 - 10.9) \cdot 10^{-6} / \text{K}$
<b>Poisson's Ratio</b>	$\sim 0.2 - 0.33$
<b>Tensile Strength</b>	$\sim 69 - 665 \text{ MPa}$
<b>Young's Modulus</b>	$\sim 215 - 413 \text{ GPa}$
<b>Crystal structure</b>	Hexagonal
<b>Space Group</b>	R3c

### 3.2.1 Ανασκόπηση Λεπτών Υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με την Τεχνική ALD

Η Αλουμίνα είναι το πιο μελετημένο υλικό της τεχνικής του ALD. Η ευελιξία του στον τομέα της Μικροηλεκτρονικής ακόμα δεν έχει διερευνηθεί πλήρως και μία έρευνα μεγάλης κλίμακας που πραγματοποιείται, πρόκειται να πρωτοπορήσει σε νέα τεχνολογικά εδάφη. Μια σύντομη ανασκόπηση των λεπτών υμενίων Αλουμίνας με τη μέθοδο του ALD παρουσιάζεται σε αυτή την ενότητα, που καλύπτει μόνο ένα μικρό μέρος της όλης έρευνας που έγινε και συνεχίζει να γίνεται πάνω σε αυτό το υλικό.

Οι πρώτες αναφορές για την Αλουμίνα και το ALD, με τη χρήση TMA (Trimethylaluminum) και H<sub>2</sub>O το 1989 από τους *Higashi et al* [54]. Στην έρευνα τους χρησιμοποίησαν διαδοχικές αντιδράσεις TMA και υδρατμών νερού για την εναπόθεση της Αλουμίνας σε υποστρώματα Si (100). Πρότειναν πιθανές εφαρμογές της αλουμίνας ως διηλεκτρικό υμένιο παθητικοποίησης ή ως μονωτής πύλης. Το 1991 πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη υμενίων Αλουμίνας με διαδοχικές αντιδράσεις TMA και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε χαμηλές θερμοκρασίες από τους *Fan et al.* [55] και είχε ως αποτέλεσμα την πανομοιότυπη ανάπτυξη του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Μελέτες της χημείας της επιφάνειας του ALD αναφέρθηκαν από τον *George et al.* το 1996 [56]. Έδειξαν ένα βασικό μοντέλο της αλληλουχίας των αντιδράσεων για την ανάπτυξη ατομικών υμενίων Αλουμίνας με τη χρήση των πρόδρομων ουσιών, TMA και υδρατμών.

Το 1997 οι *Yun et al.* [57] μελέτησαν την εξάρτηση της θερμοκρασίας ανάπτυξης των υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τα χαρακτηριστικά των φιλμ. Το 2000 οι *Gusev et al.* [58] πραγματοποίησαν φυσικό και ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των υμενίων Αλουμίνας με τη μέθοδο του ALD. Χρησιμοποίησαν μέση ενέργεια σκέδασης ιόντων και υψηλής ανάλυσης TEM ως εργαλεία ανάλυσης. Εναποτέθηκαν επιτυχώς υμένια Αλουμίνας

σε υποστρώματα Πυριτίου καλυμμένα πλήρως από υδρογόνα (H-terminating) χωρίς να σχηματιστεί διεπιφανειακό στρώμα SiO<sub>2</sub>. Το 2000 οι *Buchanan et al.* [59] κατασκεύασαν ένα nMOSFET με την ALD-αλουμίνα ως οξειδίο πύλης. Βρήκανε ότι τα φιλμ αλουμίνας παρείχαν μικρότερο ρεύμα διαρροής σε σχέση με τα φιλμ SiO<sub>2</sub> για το ίδιο πάχος υμενίων. Το 2002 οι *Kim et al* [60] ανέφερε την εναπόθεση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας TMA και O<sub>3</sub> σε υποστρώματα Si (100). Ανέφεραν ότι τα λεπτά υμένια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάζονται με τη χρήση O<sub>3</sub> έχουν σημαντικά μικρότερη ποσότητα ελαττωματικών καταστάσεων (defect states), όπως οι δεσμοί Al-Al και OH, σε σύγκριση με αυτά που παρασκευάζονται με H<sub>2</sub>O. Περαιτέρω μείωση του ρεύματος διαρροής παρατηρήθηκε επίσης.

Η Ατομική Εναπόθεση Υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε σωματίδια πολυαιθυλενίου αναφέρθηκε από τους *J. D. Ferguson et. al.* in 2004 [61]. Εικόνες του TEM αποκάλυψαν την ομοιομορφία της επικάλυψης των σωματιδίων από την Αλουμίνα. Ωστόσο το πάχος των υμενίων ήταν μεγαλύτερο από αυτό που αναμενόταν σύμφωνα με τους τυπικούς ρυθμούς ανάπτυξης. Το μεγαλύτερο αυτό πάχος εξηγήθηκε από την παρουσία των δεσμών υδρογόνου του H<sub>2</sub>O στην επιφάνεια του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, πράγμα που αυξάνει τον ρυθμό ανάπτυξης της Αλουμίνας κατά τις εκθέσεις στο Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Η Αλουμίνα είχε αναφερθεί ως ένας αποτελεσματικός φραγμός διαχύσεως αερίων σε πολυμερή υλικά, ευαίσθητα στη θερμοκρασία, όπως τα LDPE.

Το 2006 η *R.L Puurunen* [62] μελέτησε την εξάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης και του δείκτη διάθλασης από την θερμοκρασία ανάπτυξης των υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η ίδια κατέληξε στο ότι ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται και ο δείκτης διάθλασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διηλεκτρική σταθερά αυξήθηκε επίσης, από 6.8 σε 8, αυξάνοντας τη θερμοκρασία ανάπτυξης. Οι *R. Cooper et. al.* το 2007 [63], μελέτησαν τα υμένια της Αλουμίνας ως προστατευτικό μέσο του πολυμερούς από την διάβρωση του ατομικού οξυγόνου. Υμένια πάχους ~35Å ήταν ικανά να προστατεύσουν το πολυμερές από τη διάβρωση. Επίσης μελετήθηκε η βιοσυμβατότητα των φιλμ αλουμινίου από τους *D. S. Finch et.al.* το 2008 [64]. Παρατηρήθηκε η καλή κυτταρική προσκόλληση και ανάπτυξη τους πάνω στα υμένια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Οι θερμομηχανικές ιδιότητες των φιλμ αλουμινίου με τη μέθοδο ALD αναφέρθηκαν από τους *C. Miller et.al.* το 2010 [65]. Ενδοδιαπλεκόμενοι αισθητήρες υγρασίας με υμένια επικάλυψης αλουμινίου δεν εμφάνισαν καμία διαρροή ρεύματος σε σχέση με αυτούς που δεν είχαν την προστατευτική επίστρωση, υποδεικνύοντας τη χρήση των φιλμ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καθοριστική για τον περιορισμό των επιπτώσεων της υγρασίας αλλά και άλλων χημικών παραγόντων που μπορεί να οδηγήσουν σε υποβιβασμό της αξιοπιστίας των αισθητήρων. Η μακροπρόθεσμη αντοχή τέτοιων επικαλύψεων δεν είναι γνωστή, αλλά μπορεί να προβλεφθεί από τα σχετικά χαρακτηριστικά του υλικού. Το stress των φιλμ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ο συντελεστής θερμικής διαστολής προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο καμπυλότητας του υποστρώματος. Το stress του φιλμ χαρακτηρίστηκε επίσης με κυκλική θέρμανση (thermal cycling) μέχρι



τους 500°C.

Το 2011 ο *Armin Richter* παρατήρησε ότι ένα υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους 5Å, λειτουργεί ως επιφανειακό προστατευτικό στρώμα σε υποστρώματα πυριτίου [66]. Επίσης ανέφερε ότι τέσσερις μόνο κύκλοι του ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι αρκετοί ώστε να παθητικοποιηθεί πλήρως η επιφάνεια. Οι *B. Vermang et.al* [67], το 2011 δημοσίευσαν μια νέα επιλογή για υψηλής απόδοσης παθητικοποίηση των solar cells. Το 2012 οι *Lu et al.* [68] εναπόθεσαν υμένια οξειδίου του αλουμινίου με χρήση TMA και νερού, πάνω σε νανοσωματίδια Παλλαδίου (Pd Nps). Οι εικόνες του TEM εμφάνισαν την αναμενόμενη ομοιομορφία των υμενίων ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάνω από τα νανοσωματίδια. Ωστόσο τα υμένια ήταν πορώδη παρά συνεχόμενα και αυτό διότι κατά την εναπόθεση του ALD, η επιφάνεια των νανοσωματιδίων Pd προσροφά/προσελκύει κάποια επιφανειακά είδη ( $\text{CH}_3^*$ ) που δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη ενός μονού στρώματος από αλουμίνια (Al). Αυτή η πορώδης δομή μπορεί να διατηρήσει την καταλυτική δράση των Pd NPs παρέχοντας αντιδραστήρια αέρια με πρόσβαση στην επιφάνεια των Pd Nps, γεγονός που υποδηλώνει μια πολλά υποσχόμενη οδό για τη σταθεροποίηση των ενεργών καταλυτών παλλαδίου.

Το 2016 οι *L. Digianantonio et al.* [69] εναπόθεσαν σε αισθητήρες παραμόρφωσης υποστρώματος πολυιμιδίου (με νανοσωματίδια Χρυσού), μια αλληλουχία από υμένια αλουμίνιας και πολυμερούς, για την βελτίωση της σταθερότητας και της αξιοπιστίας τους. Η αλουμίνια και το πολυμερές PMMA χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργήσουν έναν φραγμό κατά της υγρασίας. Οι αισθητήρες παρουσίασαν μικρές μεταβολές στις αντιστάσεις και σχεδόν σταθερούς παράγοντες ευαισθησίας κατά την αύξηση της υγρασίας από 6% έως 60%, για παραμορφώσεις έως 0,35%. Επίσης, η σταθερότητα του  $g_{\text{FACTOR}}$  σε αυξανόμενες συνθήκες υγρασίας, απέδειξε την απουσία ρωγμών ή ελαττωμάτων μετά την εφαρμογή παραμόρφωσης. Η μηχανική αντοχή των υμενίων επιτεύχθηκε με τη χρήση του πολυμερούς που εξομαλυνε τις επιπτώσεις της παραμόρφωσης στην αλουμίνια και υπέμενε/διατηρούσε την παραμόρφωση (strain) που εφαρμοζόταν στο υπόστρωμα.

### 3.3 «Ο Κύκλος του ALD»

Στην πιο απλή του εκδοχή, το σύστημα εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD), αποτελείται από έναν θάλαμο αντιδράσεων (chamber), μέσα στον οποίο τοποθετούνται τα υποστρώματα και πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις σχηματισμού των υμενίων (Εικόνα 2). Εκτός από την αντλία κενού, η οποία εξασφαλίζει το απαραίτητο κενό στο θάλαμο των αντιδράσεων, υπάρχουν δοχεία των πρόδρομων ενώσεων (precursors), καθώς και φιάλες με αδρανές αέριο - συνήθως  $\text{N}_2$  ή Ar, συνδεδεμένες κατάλληλα με το θάλαμο.

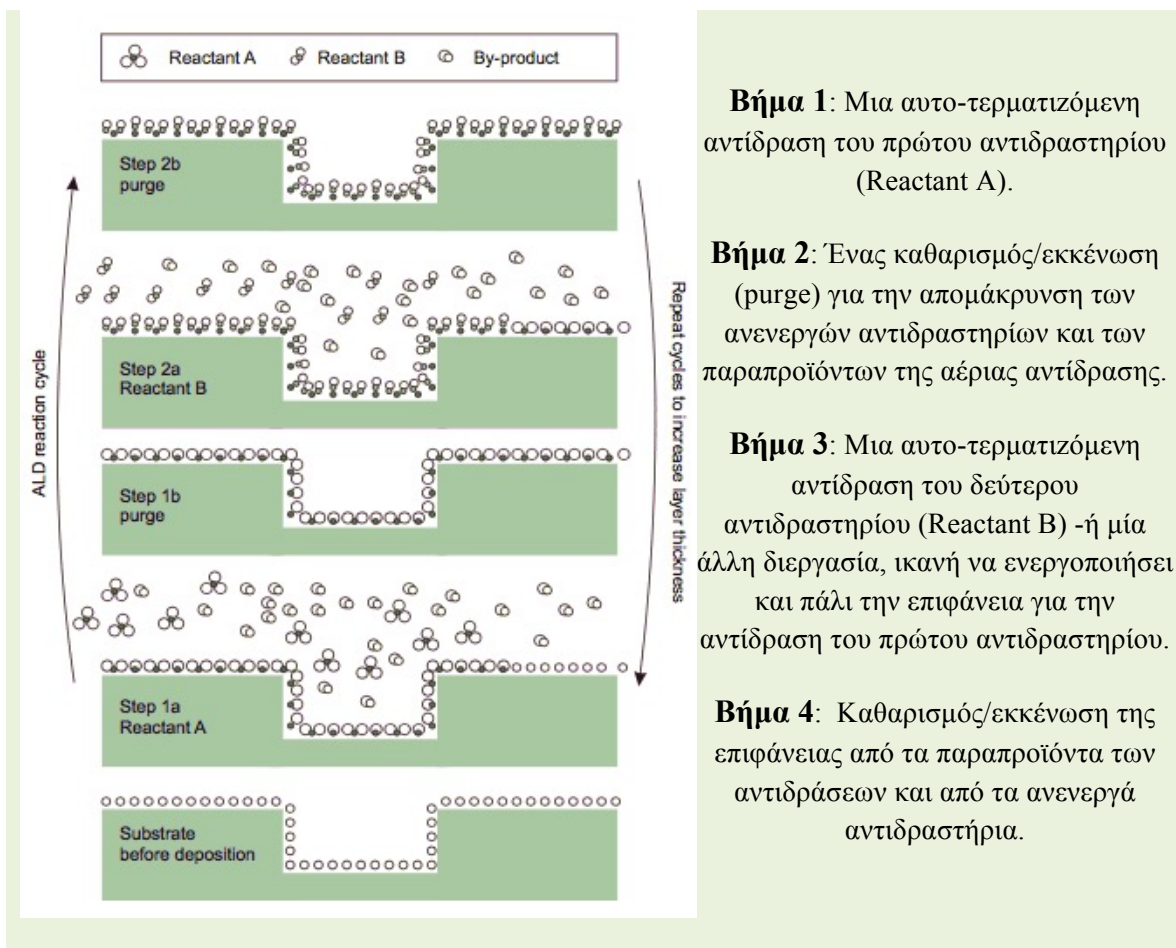
Επίσης, η διάταξη είναι εφοδιασμένη με ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου του χρόνου ανοίγματος-κλεισίματος των βαλβίδων των δοχείων των πρόδρομων ενώσεων, καθώς επίσης και σύστημα θέρμανσης των πρόδρομων ενώσεων, όπου αυτό είναι απαραίτητο. Τα υποστρώματα τοποθετούνται στο θάλαμο των αντιδράσεων, όπου εισέρχονται διαδοχικά τα αέρια υλικά. Αυτά αντιδρούν πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και δημιουργούν το εκάστοτε επιθυμητό υμένιο.



**Εικόνα 2:** Αριστερά, η διάταξη ALD του εργαστηρίου. Δεξιά, το εσωτερικό του ίδιου συστήματος: δοχεία που περιλαμβάνουν τις πρόδρομες ενώσεις (TMA, H<sub>2</sub>O), σύστημα ελέγχου ροής των πρόδρομων ενώσεων, σύστημα θέρμανσης των δοχείων των πρόδρομων ενώσεων και αντλία κενού.

Η ανάπτυξη ενός υλικού με τη μέθοδο ALD απαιτεί την αντίδραση δύο κύριων χημικών ενώσεων. Η μια από αυτές είναι η *πρόδρομη ένωση* (Precursor) και είναι συνήθως μια οργανική ένωση η οποία περιέχει το ένα από τα χημικά στοιχεία του προς εναπόθεση επιθυμητού υμενίου (όπως π.χ το TMA, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Η δεύτερη, είναι συνήθως μια μη οργανική ένωση (όπως νερό ή όζον), και αναφερόμαστε σε αυτό ως αντιδραστήριο (Reactant). Στην παρούσα εργασία, θα αναφερόμαστε κοινώς και για τις δύο αυτές ενώσεις είτε ως πρόδρομες ενώσεις είτε ως αντιδραστήρια, χωρίς διαχωρισμό.

Το ALD μπορεί να οριστεί όπως προαναφέραμε, ως μια διαφοροποιημένη τεχνική CVD εναπόθεσης υμενίων, που βασίζεται στις κορεσμένες και μη αναστρέψιμες, διαχωρισμένες αντιδράσεις αερίου-στερεού, των τυπικά τουλάχιστον δύο ενώσεων, οι οποίες επαναλαμβάνονται με κυκλικό τρόπο [43,52,70]. Η ανάπτυξη ενός υλικού με τη μέθοδο ALD γίνεται μέσω των κύκλων εναπόθεσης (deposition cycles) καθένας από τους οποίους ολοκληρώνεται ακολουθώντας τέσσερα κύρια βήματα-διαδικασίες όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3:



**Σχήμα 3.3:** Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων βημάτων που συνιστούν έναν κύκλο εναπόθεσης στην τεχνική ALD.

- 1) Πιο συγκεκριμένα, στο **Βήμα 1a)** το υπόστρωμα εκτίθεται στον “παλμό” της πρώτης πρόδρομης ένωσης (που είναι συνήθως το  $H_2O$ , Reactant A), με αποτέλεσμα η επιφάνεια του υποστρώματος να επικαλύπτεται πλήρως με υδρατμούς.
- 2) Τα μόρια των υδρατμών, που παραμένουν στο χώρο των αντιδράσεων γύρω από το υπόστρωμα, απομακρύνονται με την είσοδο αδρανούς ή ευγενούς αερίου (κυρίως  $N_2$  ή  $Ar$ ). Το αέριο αυτό (αέριο-μεταφορέας), μεταφέρει την περίσσεια των μορίων του νερού εκτός του θαλάμου αντιδράσεων, με αποτέλεσμα να παραμένουν εντός μόνο τα μόρια που έχουν προσκολληθεί προσροφηθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η διαδικασία της εισόδου του αερίου και της απομάκρυνσης των ανενεργών μορίων, συνιστά το **Βήμα 1b)** του κύκλου εναπόθεσης.
- 3) Το **Βήμα 2a)** περιλαμβάνει την έκθεση του υποστρώματος στον “παλμό” της δεύτερης πρόδρομης ένωσης και την αντίδραση των μορίων της ένωσης αυτής με τους υδρατμούς. Ο κύκλος της εναπόθεσης ολοκληρώνεται με το επόμενο και τελευταίο βήμα.
- 4) Στο **Βήμα 2b)** εισάγεται εκ νέου το αδρανές αέριο στο θάλαμο των

αντιδράσεων, το οποίο απομακρύνει τα παραπροϊόντων των αντιδράσεων και τα μόρια της δεύτερης πρόδρομης ένωσης που δεν αντέδρασαν κατά το Βήμα 2α).

Τα Βήματα από 1a έως 2b αποτελούν έναν κύκλο αντίδρασης ALD. Τα Βήματα 1a) και 2a) αναφέρονται συνήθως ως ‘‘μισές αντιδράσεις’’ ενός πλήρους κύκλου της αντίδρασης του ALD.

Σε κάθε κύκλο, δημιουργείται περίπου ένα ατομικό στρώμα ( $\sim 1\text{\AA}$ ). Είναι φανερό ότι η επίτευξη του επιθυμητού πάχους της προς εναπόθεση ένωσης, καθορίζεται από τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων κύκλων και το ρυθμό ανάπτυξης του κάθε υμενίου ανά κύκλο εναπόθεσης [43,52].

Ο ρυθμός ανάπτυξης του εκάστοτε υμενίου εξαρτάται τόσο από την επιλογή των αντιδρώντων ενώσεων (πρόδρομης ένωσης και οξειδωτικού μέσου) όσο και από τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η εναπόθεση. Η ποσότητα της εισαγόμενης πρόδρομης ένωσης δεν επηρεάζει το ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου, καθώς η επιφάνεια του υποστρώματος έχει ήδη καλυφθεί πλήρως από το οξειδωτικό μέσο και οι αντιδράσεις σχηματισμού των υμενίων λαμβάνουν χώρα πάνω στην επιφάνεια [43,52]. Η επιλογή της θερμοκρασίας εναπόθεσης επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό το χρόνο μεταξύ των παλμών της πρόδρομης ένωσης (TMA) και του οξειδωτικού μέσου ( $\text{H}_2\text{O}$ ), καθώς και το χρόνο που απαιτείται για την αντίδραση τους [52]. Η διαδικασία των αντιδράσεων απαιτεί ενέργεια η οποία προσφέρεται στο σύστημα μέσω της θέρμανσης του θαλάμου αλλά και του υποστρώματος.

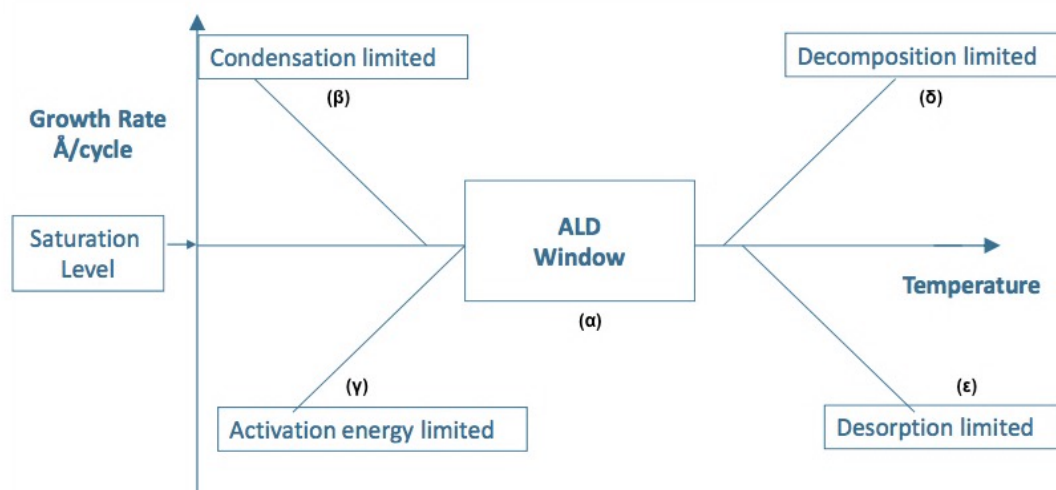
Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι ο χρόνος ολοκλήρωσης ενός κύκλου εναπόθεσης αυξάνει δραματικά με την αντίστοιχη μείωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης. Αυτό συμβαίνει διότι οι χημικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα, είναι θερμικά υποβοηθούμενες και πραγματοποιούνται ταχύτερα σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Όσον αφορά στην ενέργεια που καταναλώνεται ανά κύκλο εναπόθεσης, αυτή εμφανίζεται υψηλότερη όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης του κύκλου [71].

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας της εναπόθεσης με τη μέθοδο ALD είναι ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου ανά κύκλο εναπόθεσης -GPC- (Growth per Cycle). Ο ρυθμός αυτός επηρεάζεται από παράγοντες όπως: (α) το είδος της πρόδρομης ένωσης και (β) την επιλεγόμενη θερμοκρασία εναπόθεσης [72]. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί πειραματικά ότι η αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης για την παρασκευή  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με πρόδρομη ένωση την  $\text{AlMe}_3$ -TMA και οξειδωτικό μέσο το νερό μειώνει το δείκτη GPC ενώ στο σχηματισμό του οξειδίου του Υτρίου από την πρόδρομη ένωση  $\text{Y}(\text{thd})_3$  και το όζον, η θερμοκρασία εναπόθεσης δεν επηρεάζει το δείκτη GPC [72].

Από τα παραπάνω γίνεται εμφανές ότι υπάρχει ένα σύνολο προϋποθέσεων κάτω από τις οποίες μια εναπόθεση θεωρείται επιτυχής. Μία από αυτές, ίσως η

σημαντικότερη, είναι το παράθυρο ALD που σχετίζεται με τη θερμοκρασία εναπόθεσης. Το «Παράθυρο ALD», ορίζει ουσιαστικά το θερμοκρασιακό εύρος (Σχήμα 3.4) μέσα στο οποίο ο ρυθμός ανάπτυξης ενός υμενίου στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι ελεγχόμενος. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορούν είτε να οδηγήσουν σε αύξηση του GPC από τη συμπύκνωση των πρόδρομων ενώσεων, είτε σε μείωση του GPC λόγω της χαμηλής αντιδραστικότητας λόγω ενός περιορισμένου επιπέδου θερμικής ενέργειας, εμποδίζοντας τον κορεσμό των αντιδράσεων της επιφάνειας. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι χημικές ουσίες μπορούν να αποσυντεθούν οδηγώντας στην αυξημένη ανάπτυξη του υμενίου, ή το ίδιο το υμένιο ή οι ίδιες δραστικές ομάδες της επιφάνειας που εμπλέκονται, μπορεί να εκροφηθούν οδηγώντας σε μείωση του ρυθμού ανάπτυξης του φιλμ [73].

Εκτός του παραθύρου αυτού, η ανάπτυξη των υμενίων περιορίζεται από φαινόμενα συμπύκνωσης, διάσπασης των μορίων ή ακόμα και από τη μη πλήρη αντίδραση της πρόδρομης ένωσης με το οξειδωτικό μέσο.



**Σχήμα 3.4:** Απεικόνιση του (α) «Παραθύρου ALD» και (β-ε) των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα εκτός του εύρους του: (β) συμπύκνωση πρόδρομων ενώσεων (γ) μη επαρκείς αντιδράσεις σχηματισμού του υμενίου, (δ) διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων και (ε) μη επαρκής προσρόφηση πρόδρομων ενώσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος.

### 3.4 «Επιλογή Πρόδρομων Ενώσεων»

Με σκοπό τη μείωση των παραπροϊόντων των αντιδράσεων μέσα στο θάλαμο αντίδρασης και την καλύτερη ποιότητα των υμενίων, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς διάφορες ενώσεις ως πρόδρομες. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υλικά, πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις [43,52,73,74]. Για την επιλογή τους, βασικό και πρωταρχικό ρόλο παίζει η Χημεία των ενώσεων αυτών. Κάποιες από τις βασικές απαιτήσεις και ιδιότητες, που θα πρέπει να πληρούν οι πρόδρομες ενώσεις, είναι οι ακόλουθες :

- ***Η δυνατότητα διάσπασης ή αντίδρασης των ενώσεων αυτών στις συνθήκες- θερμοκρασίες της εναπόθεσης.***

Γενικά προτιμώνται οι πρόδρομες ενώσεις σε αέρια φάση, έτσι ώστε οι ποσότητες οι οποίες δε συμμετέχουν τελικά στις αντιδράσεις να απομακρύνονται ευκολότερα από το αέριο-μεταφορέα. Οι πρόδρομες ενώσεις σε στερεά κατάσταση, δημιουργούν προβλήματα που σχετίζονται τόσο με την ποσότητα η οποία περιλαμβάνεται στο δοχείο (απαιτείται συχνή αντικατάσταση) όσο και με το γεγονός ότι απαιτείται θέρμανση του δοχείου πριν την έναρξη της εναπόθεσης.

- ***Η μη αποσύνθεση-διάσπαση των μορίων της ένωσης στις θερμοκρασίες εναπόθεσης.***

Επειδή οι περισσότερες πρόδρομες ενώσεις, που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη των υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, είναι οργανικές ενώσεις, θα πρέπει να διασφαλιστεί ότι τα μόρια τους δεν διασπώνται στις συνθήκες-θερμοκρασίες εναπόθεσης και κατ' επέκταση, δεν μολύνουν το δείγμα με ανεπιθύμητες προσμίξεις.

- ***Τα μόρια των πρόδρομων ενώσεων θα πρέπει να προσροφώνται και να αντιδρούν εύκολα με την επιφάνεια του υποστρώματος.***

Προκειμένου να αναπτύσσεται ομοιόμορφα το υμένιο, τα μόρια της πρόδρομης ένωσης θα πρέπει να προσροφώνται εύκολα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Με τον τρόπο αυτό, το υπόστρωμα καλύπτεται γρήγορα και εύκολα με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι χημικές αντιδράσεις σε αυτό.

- ***Η εύκολη και έντονη χημική τους αντίδραση με τις άλλες πρόδρομες ενώσεις, όπως για παράδειγμα το νερό (H<sub>2</sub>O).***

Η χημική αντίδραση μεταξύ των δύο πρόδρομων ενώσεων θα πρέπει να πραγματοποιείται γρήγορα, ώστε να μειωθεί ο χρόνος της εναπόθεσης και με την όσο το δυνατόν ελάχιστη παραγωγή παραπροϊόντων. Επιπλέον, τα παραγόμενα παραπροϊόντα θα πρέπει να είναι χημικά ανενεργά, ώστε να μην δημιουργούν προβλήματα διάβρωσης στον αντιδραστήρα και στα υπόλοιπα μέρη του συστήματος.

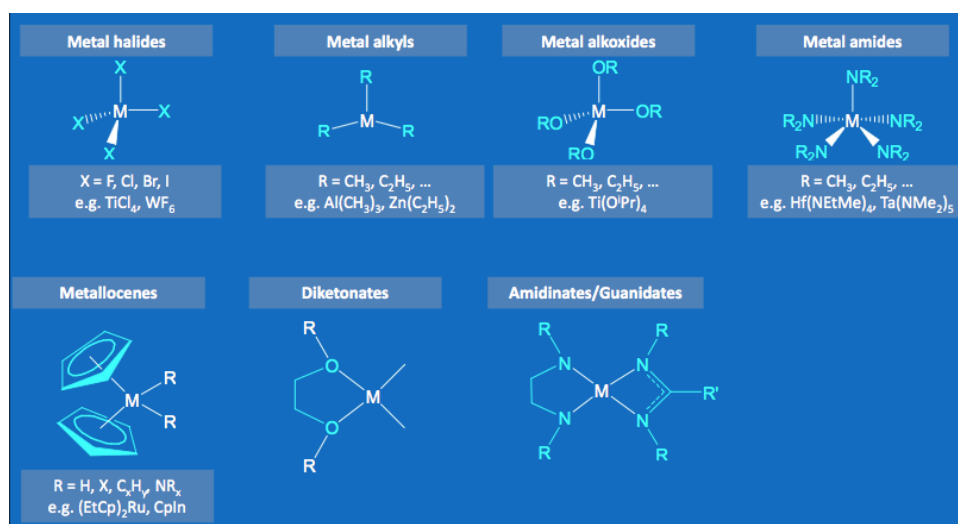
- ***Να είναι άμεσα διαθέσιμο και σε λογικό κόστος.***

- ***Να είναι όσο το δυνατόν πιο ασφαλές στον χειρισμό του και αν είναι δυνατόν να μην είναι τοξικό.***

Η τελευταία απαίτηση σχετίζεται με την ασφάλεια του χειριστή-ερευνητή του ALD. Επειδή συχνά απαιτείται αλλαγή των δοχείων ή ακόμα και ανανέωση του υλικού που περιέχουν, καλό θα είναι οι πρόδρομες ενώσεις να είναι ασφαλή υλικά, προς αποφυγή ατυχημάτων. Στην περίπτωση που το πρόδρομο υλικό είναι επικίνδυνο απαιτούνται περισσότερα μέτρα προστασίας.

Όπως έχουμε αναφέρει σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα υλικά που μπορούν να αναπτυχθούν με τη μέθοδο του ALD είναι οξειδία, νιτρίδια, σουλφίδια, σεληνιούχα, τελλουριούχα και καθαρά στοιχεία. Για την περίπτωση της παρασκευής μεταλλικών οξειδίων, μεταλλικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην τεχνική του ALD μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες, σε ανόργανα και σε μεταλλοργανικά. Αυτές μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε στοιχεία και αλογονίδια (ανόργανα) αλλά και σε αλκύλια, κυκλοπενταδιενύλια, αλκοξειδία, β-δικετονικά, αμίδια και μίδια, φωσφίνες, σιλύλια (μεταλλοργανικά) κ.α., όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.5 [43,52,74]. Κάθε τύπος αντιδραστηρίου έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα όσων αφορά την αντιδραστικότητα, τη σταθερότητα, τα αερια υποπροϊόντα, και τις προσμίξεις που αφήνουν στα φιλμ.

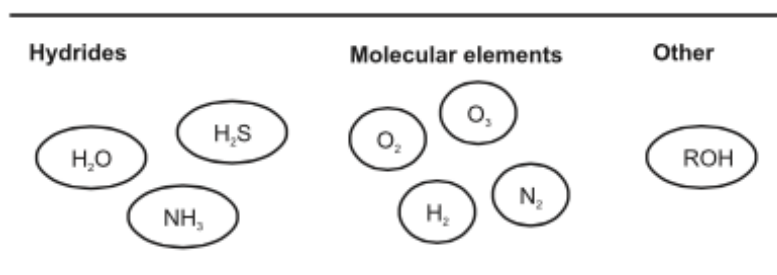
Για παράδειγμα, τα αλκύλια, τα οποία είναι οργανομεταλλικά αντιδραστήρια εμπεριέχουν έναν άμεσο δεσμό μετάλλου-άνθρακα, είναι γενικά πολύ αντιδραστικά, ωστόσο σταθερά αλκύλια δεν είναι διαθέσιμα για πολλά μέταλλα και οι θερμοκρασίες εναπόθεσης είναι περιορισμένες λόγω της αποσύνθεσης των αντιδρώντων.



**Σχήμα 3.5:** Διαθέσιμες ομάδες μεταλλικών αντιδραστηρίων για την ανάπτυξη μεταλλικών οξειδίων με τη μέθοδο ALD [75].

Η ποικιλία σε μη μεταλλικά αντιδραστήρια είναι κάπως μικρότερη από αυτήν των μεταλλικών αντιδραστηρίων (Σχήμα 3.6). Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι τύποι μη μεταλλικών αντιδραστηρίων σε ALD είναι τα υδρίδια των μη μεταλλικών στοιχείων: νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ), αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), και υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), κλπ, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη οξειδίων, νιτρίδιων, και σουλφιδίων, αντίστοιχα [43,52,74]. Το πλεονέκτημα αυτών των τύπων αντιδραστηρίων είναι η γενικά υψηλή σταθερότητα και δραστηριότητά τους σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, συμπεριλαμβανομένων και των υψηλών θερμοκρασιών. Το όζον χρησιμοποιείται συχνά για την εναπόθεση οξειδίων ιδιαίτερα από ενώσεις που έχουν ογκώδη σύμπλοκα τα οποία δεν είναι δραστικά με το νερό. Το μειονέκτημα του όζοντος είναι ότι μπορεί να οξειδώσει

επίσης την επιφάνεια του υποκείμενου υποστρώματος. Το όζον είναι επίσης ασταθές, και η αποσύνθεσή του μπορεί να καταλυθεί από το ίδιο το φιλμ. Σε τέτοιες περιπτώσεις προκύπτουν περιορισμοί για την ομοιομορφία μεγάλων waffer και παρτίδων, καθώς και στην ομοιογένεια μεγάλων διαστάσεων 3D δομών [52].



**Σχήμα 3.6:** Διαθέσιμες ομάδες μη μεταλλικών αντιδραστηρίων για την ανάπτυξη μεταλλικών οξειδίων με τη μέθοδο ALD [52].

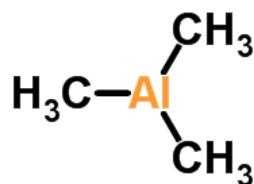
Συγκεκριμένα προτιμάται το  $H_2O$  για την παρασκευή μεταλλικών οξειδίων, αν και είναι λιγότερο δραστικό από τα υπόλοιπα αντιδραστήρια. Το νερό μπορεί να αντέξει σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης χωρίς να αποσυντεθεί και λόγω του ότι επικαλύπτει την επιφάνεια του υποστρώματος πολυ ομαλά και ομοιόμορφα [74].

Το οξείδιο του Αλουμινίου είναι το πιο μελετημένο και χρησιμοποιούμενο υλικό στην τεχνική του ALD όπως έχουμε προαναφέρει. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική για την εναπόθεση υμενίων Αλουμίνιας στους αισθητήρες παραμόρφωσης πυριτίου, ήταν Trimethyl Aluminum, TMA ( $Al(CH_3)_3$ ) και  $H_2O$ . Η χρήση των συγκεκριμένων αυτών πρόδρομων ενώσεων, παρέχει τη δυνατότητα για μία αυτοπεριοριζόμενη διαδικασία ALD (self-limiting) και θεωρείται ως το μοντέλο του συστήματος της εναπόθεσης με τη μέθοδο του ALD. Και άλλες πρόδρομες ενώσεις αλουμινίου έχουν μελετηθεί για την εναπόθεση  $Al_2O_3$ -ALD, όπως χλωρίδια, βρομίδια, διαφορετικά αλκοξείδια κ.α, ωστόσο το TMA ως ένα υγρό υψηλής πίεσης ατμών έχει περισσότερα πλεονεκτήματα συγκριτικά με τις υπόλοιπες πρόδρομες ενώσεις [52].

Η διαδικασία TMA- $H_2O$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες από  $30^\circ C$  έως  $300^\circ C$ . Η θερμοκρασία των  $300^\circ C$  είναι ένα κοινό ανώτατο όριο για όλες τις οργανομεταλλικές προδρόμες ενώσεις του αλουμινίου, ωστόσο υπάρχουν αναφορές για θερμοκρασίες υψηλότερες που έχουν χρησιμοποιηθεί και φτάνουν έως τους  $500^\circ C$ . Όλα τα φιλμ οξειδίου του αλουμινίου που αναπτύσσονται κάτω από  $600^\circ C$  είναι άμορφα ανεξάρτητα από τον τύπο του υποστρώματος. Η κρυστάλλωση του διηλεκτρικού ALD- $Al_2O_3$  μετά από ανόπτηση έχει μελετηθεί ώστε να αυξηθεί η διηλεκτρική σταθερά [52].

Στο επόμενο Υποκεφάλαιο 3.5, αναγράφεται αναλυτικά η διαδικασία παρασκευής του οξειδίου του Αλουμινίου ( $Al_2O_3$ ) με το TMA και το νερό.



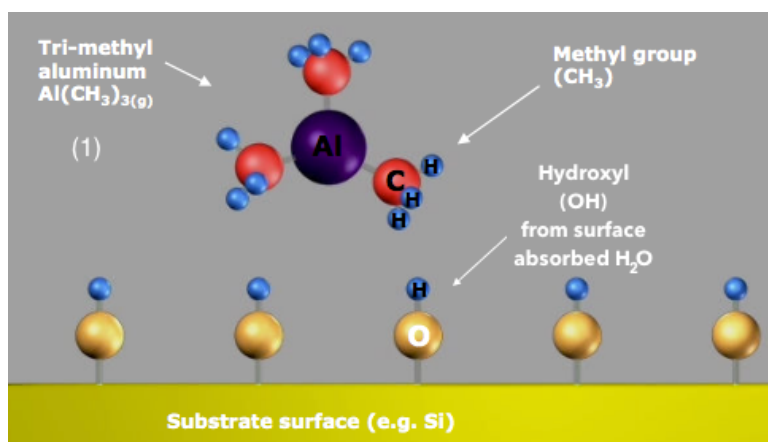


Σχήμα 3.7: Συντακτικός τύπος της ένωσης Al (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

### 3.5 «Εναπόθεση Υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τη Μέθοδο ALD»

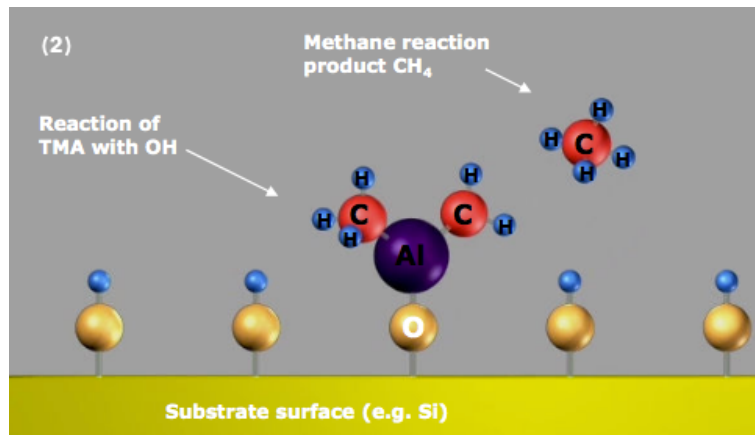
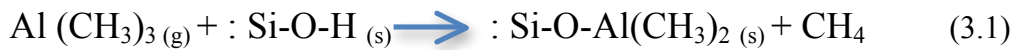
Για την εναπόθεση των υμενίων Αλουμίνας στους αισθητήρες παραμόρφωσης υποστρωμάτων Πυριτίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του ALD όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη και παρασκευή του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι η οργανική ένωση **Trimethyl Aluminum (TMA)** και το **νερό (H<sub>2</sub>O)**. Παρακάτω, περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία παρασκευής του οξειδίου. Επίσης στα παρακάτω Σχήματα 3.8 - 3.12, απεικονίζονται γραφικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο των αντιδράσεων για το σχηματισμό των υμενίων [73,75].

Κατά το πρώτο στάδιο του πρώτου κύκλου (Σχήμα 3.8) ανάπτυξης των υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, εισάγεται στο θάλαμο των αντιδράσεων το οξειδωτικό μέσο. Το H<sub>2</sub>O προσροφάται από το υπόστρωμα Si και έτσι δημιουργούνται ελεύθερες ομάδες OH<sup>-</sup>, οι οποίες σχηματίζουν Si-O-H(s). Ακολουθεί η είσοδος της δεύτερης πρόδρομης ένωσης, TMA.



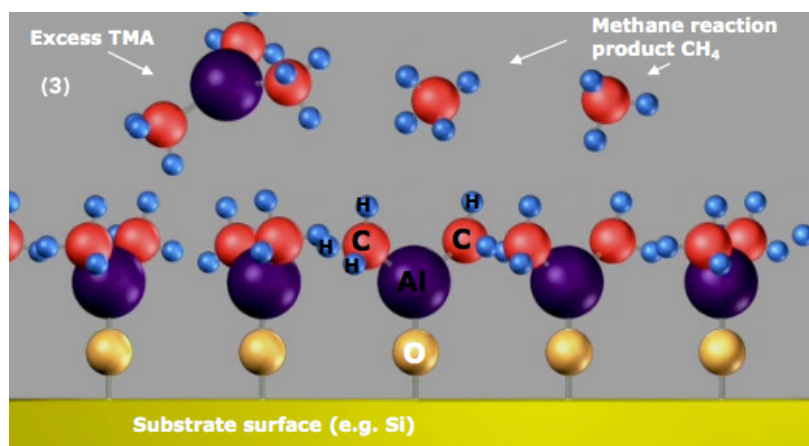
Σχήμα 3.8: Το πρώτο στάδιο, του πρώτου κύκλου εναπόθεσης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Στο δεύτερο στάδιο της εναπόθεσης (Σχήμα 3.9), τα μόρια του TMA αντιδρούν με τις ρίζες -OH<sup>-</sup>, οι οποίες έχουν δεσμευθεί από τα άτομα Si σύμφωνα με τη χημική Αντίδραση 3.1, κατά την οποία παράγεται ως υποπροϊόν μεθάνιο (CH<sub>4</sub>).



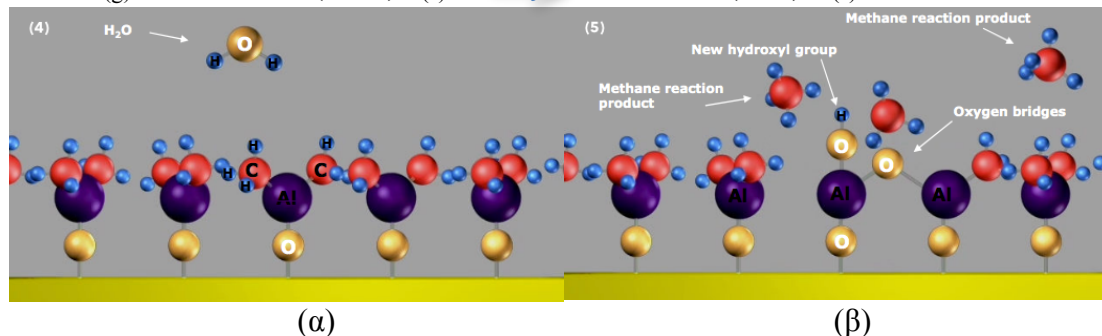
Σχήμα 3.9: Το δεύτερο στάδιο, του πρώτου κύκλου εναπόθεσης  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Η αντίδραση αυτή συνεχίζεται έως ότου η επιφάνεια του υποστρώματος καλυφθεί πλήρως με μόρια  $\text{Si-O-Al}(\text{CH}_3)_2 (\text{s})$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10. Τα μόρια του TMA δεν αντιδρούν μεταξύ τους και έτσι εξασφαλίζεται η μονοστρωματική ανάπτυξη του υλικού σε κάθε επαναλαμβανόμενο κύκλο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εξαιρετική ομοιομορφία του φιλμ. Η περίσσεια του TMA, καθώς επίσης και τα παραγόμενα μόρια  $\text{CH}_4$  (παραπροϊόντα), απομακρύνονται από το θάλαμο με τη βοήθεια ροής αζώτου (αέριο-μεταφορέας). Η ροή αζώτου στο θάλαμο των αντιδράσεων, σε όλες τις εναποθέσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ορίστηκε στα 300scm. Η χρονική διάρκεια μεταξύ των παλμών της πρόδρομης ένωσης και του οξειδωτικού μέσου καθορίζεται από τη θερμοκρασία εναπόθεσης [75].



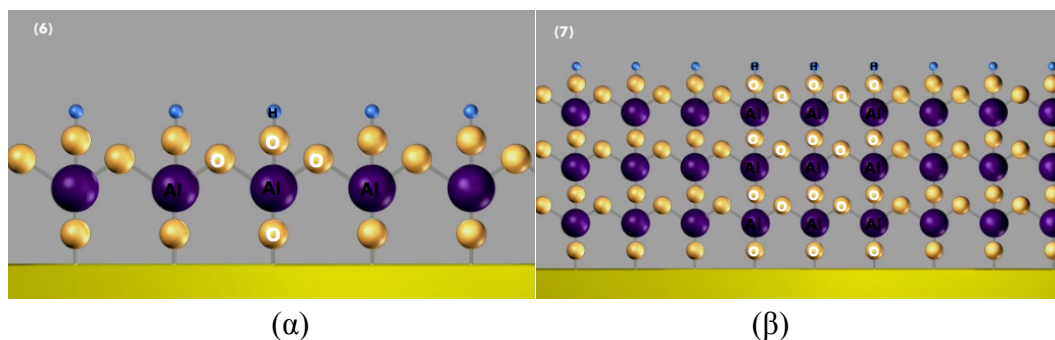
Σχήμα 3.10: Το τρίτο στάδιο, του πρώτου κύκλου εναπόθεσης  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου εναπόθεσης, εισάγεται στο θάλαμο, για δεύτερη φορά, ποσότητα  $\text{H}_2\text{O}$ , Σχήμα 3.11α). Τα μόρια του  $\text{H}_2\text{O}$  αντιδρούν με τη νέα επιφάνεια σύμφωνα με την Αντίδραση 3.2, σχηματίζοντας πλέον δεσμούς  $\text{Al-O}$  και ομάδες  $\text{OH}^-$  ‘‘αναμένοντας’’ την εισαγωγή του 2<sup>ου</sup> παλμού TMA, (Σχήμα 3.11β)). Και πάλι το μεθάνιο είναι το υποπροϊόν της Αντίδρασης 3.2:



Σχήμα 3.11: Δεύτερος κύκλος εναπόθεσης για την ανάπτυξη  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Η περίσσεια ποσότητα του TMA όπως επίσης και το παραγόμενο, από την Αντίδραση 3.2,  $\text{CH}_4$  απομακρύνονται από το θάλαμο των αντιδράσεων με την είσοδο του αερίου-μεταφορέα. Η εικόνα μέσα στο θάλαμο των αντιδράσεων μετά την απομάκρυνση των παραπροϊόντων περιγράφεται μέσω του σχήματος 3.12(α). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται κατά τον ίδιο τρόπο, τόσες φορές όσα ατομικά στρώματα υλικού πρόκειται να εναποτεθούν (κύκλοι εναπόθεσης). Η τελική εικόνα ανάπτυξης του υμενίου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.12(β).



Σχήμα 3.12: (α) Εικόνα μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου εναπόθεσης (β) Σταδιακή ανάπτυξη του διηλεκτρικού σε περισσότερους κύκλους εναπόθεσης.

### Κομμάτι πειραματικής διαδικασίας

Με την παραπάνω διαδικασία, παρασκευάστηκαν υμένια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με πάχη 3nm, 6nm, 10nm, 15nm σε θερμοκρασία  $80^\circ\text{C}$  για τους αισθητήρες παραμόρφωσης που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα εργασία. Πρίν την εναπόθεση η πίεση του θαλάμου ήταν 10mbar (με ροή αζώτου στο θάλαμο 200sccm). Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης η πίεση του θαλάμου ήταν 11-12 mbar (με ροή αζώτου 300sccm στο θάλαμο). Για τις πρόδρομες ενώσεις, οι συνθήκες που χρησιμοποιήσαμε για τις εναποθέσεις ALD σε όλους τους αισθητήρες ήταν οι εξής :

TMA: pulse time: 0.1s, purge time: 20s, ροή αζώτου στη γραμμή του TMA=150sccm

$\text{H}_2\text{O}$ : pulse time: 0.1s, purge time: 30s, ροή αζώτου στη γραμμή του  $\text{H}_2\text{O}$ =200sccm

Χρονική διάρκεια ανάλογα με τον αριθμό των κύκλων.

### 3.6 «Πλεονεκτήματα & Περιορισμοί της Τεχνικής ALD»

Η μέθοδος ALD έχει επικρατήσει έναντι άλλων μεθόδων εναπόθεσης κυρίως λόγω κάποιων βασικών πλεονεκτημάτων που εμφανίζει. Τα πλεονεκτήματα αυτά προκύπτουν από την ίδια τη φύση και την κινητική της εναπόθεσης (layer by layer deposition). Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα που εμφανίζει η μέθοδος ALD είναι ο απόλυτος έλεγχος ανάπτυξης υμενίου, συγκεκριμένου πάχους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το πάχος, όπως έχει αναφερθεί, καθορίζεται μέσω των κύκλων εναπόθεσης. Επομένως, ο έλεγχος του πάχους επιτυγχάνεται ακόμα και σε τάξη ατομικού στρώματος. Η μέθοδος παρέχει επίσης τη δυνατότητα ανάπτυξης ομοιόμορφων υμενίων, σε υποστρώματα μεγάλης επιφάνειας ή ακόμα και σε περισσότερα του ενός υποστρώματα – όχι απαραίτητα ίδιων- την ίδια χρονική στιγμή. Αυτό επιτυγχάνεται λόγω: (1) των υδρόφιλων επιφανειών που εισάγονται στο θάλαμο εναποθέσεων και (2) του γεγονότος ότι οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα πάνω στις επιφάνειες των υποστρωμάτων και όχι στο περιβάλλον του θαλάμου [73,75].

Επιπλέον, ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα εναπόθεσης υμενίων σε πολύ χαμηλές, συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους, θερμοκρασίες εναπόθεσης (πχ. 80°C). Το τελευταίο δίνει τη δυνατότητα εναπόθεσης υμενίων ακόμα και σε οργανικά υποστρώματα -τα οποία εμφανίζουν χαμηλά σημεία τήξεως- η εναπόθεση στα οποία ή ήταν απαγορευτική ή δημιουργούσε κίνδυνο μόλυνσης του συστήματος εναπόθεσης. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα δημιουργίας πολυστρωματικών δομών, η παρασκευή συνεκτικών υμενίων καθώς και η εξάλειψη των παρασιτικών αντιδράσεων της αέριας φάσης.

Η μέθοδος του ALD παρουσιάζει όμως και κάποια μειονεκτήματα. Μερικά από αυτά είναι: (1) ο χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο οποίος καθιστά την εναπόθεση μεγάλου πάχους υμενίων απαγορευτική, (2) η δημιουργία κρυσταλλικών περιοχών στον όγκο του διηλεκτρικού κατά την ανάπτυξη του και (3) η εύρεση κοινής θερμοκρασίας εναπόθεσης υλικών, η οποία να βρίσκεται μέσα στο θερμοκρασιακό εύρος του «παραθύρου ALD» [75].

Τα μειονεκτήματα που εμφανίζονται, είναι περιορισμένα και ήδη γίνονται προσπάθειες εύρεσης πρόδρομων ενώσεων οι οποίες να αντιδρούν χημικά σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Επιπλέον, η τάση της Μικροηλεκτρονικής και των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων για ολοένα και μικρότερες διατάξεις, οδηγεί στη σμίκρυνση των διαστάσεων όλων των υλικών, επομένως ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου παύει να θεωρείται μειονέκτημα [73,75].

*Πίνακας 3.2:* Συγκριτικός πίνακας μεθόδων εναπόθεσης [75].

Method	ALD	MBE	CVD	Sputter	Evapor	PLD
Thickness Uniformity	good	fair	good	good	fair	fair
Film Density	good	good	good	good	fair	good
Step Coverage	good	poor	varies	poor	poor	poor
Interface Quality	good	good	varies	poor	good	varies
Low Temp. Deposition	good	good	varies	good	good	good
Deposition Rate	fair	fair	good	good	good	good
Industrial Applicability	varies	varies	good	good	good	poor

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°

### «Αποτελέσματα Μετρήσεων & Συμπεράσματα»

#### 4.1 «Εισαγωγή»

Ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια χρυσού με διάκενα ίσα με 2μm/ 5μm/ 10μm/ 30μm κατασκευάστηκαν όπως περιγράφηκαν στα Υποκεφάλαια 2.1.1-2.1.3 μέσω οπτικής λιθογραφίας, επιμετάλλωσης με χρυσό και τιτάνιο συνολικού πάχους περίπου 30 nm και του lift off επί οξειδωμένων δισκίων πυριτίου (πάχος οξειδίου περίπου 1μm). Νανοδομημένα πλατίνια εναποτέθηκαν επί των διαμορφωμένων με ηλεκτρόδια υποστρωμάτων μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής (βλέπε Υποκεφ. 1.2.4.3). Έπειτα χρησιμοποιώντας την τεχνική του ALD (βλέπε Υποκεφ. 3.5), εναποτέθηκαν προστατευτικά υμένα  $Al_2O_3$  πάνω στους αισθητήρες παραμόρφωσης με πάχη 3nm/ 6nm/ 10nm/ 15nm με σκοπό την δημιουργία σταθερών αισθητήρων με την πάροδο του χρόνου και προστατευμένων από την υγρασία (και άλλους εξωτερικούς παράγοντες).

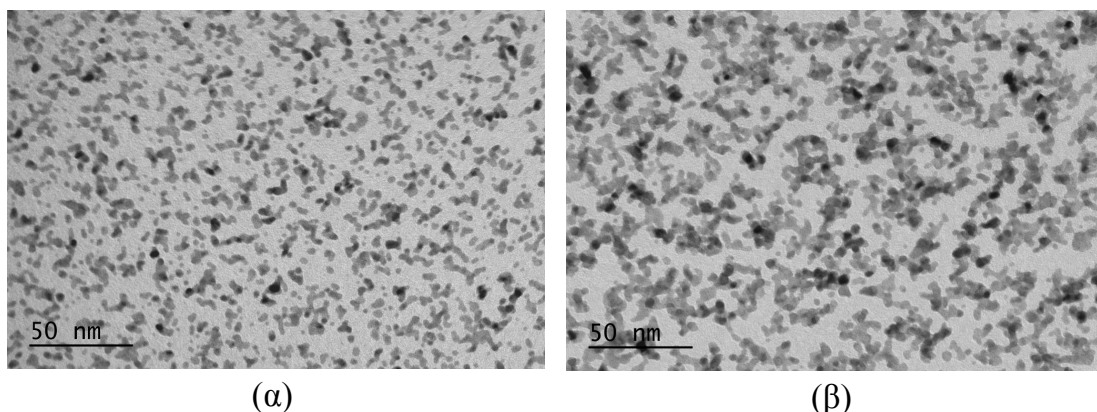
Στη συνέχεια πάρθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις (χαρακτηριστικές I-V, για εύρος τάσης από -1 έως 1Volt, και ρεύμα  $I=1mA$ ) με χρήση του μετρητικού Keithley 2400 για τον υπολογισμό των αντιστάσεων και κατά συνέπεια του παράγοντα ευαισθησίας των αισθητήρων παραμόρφωσης πριν και μετά την εφαρμογή παραμόρφωσης (βλέπε Υποκεφ. 2.4). Η παραμόρφωση που εφαρμόστηκε περιοριζόταν από 0μm έως το πολύ 90μm (παραμορφώσεις  $\geq 90\mu m$  είχαν ως αποτέλεσμα το σπάσιμο των αισθητήρων παραμόρφωσης Si).

Αρχικά οι μετρήσεις που ελήφθησαν και ο υπολογισμός του παράγοντα ευαισθησίας, αφορούσαν τους αισθητήρες παραμόρφωσης χωρίς την επικάλυψη από τα υμένα της Αλουμίνιας. Στη συνέχεια ακολούθησαν οι μετρήσεις των αισθητήρων και η διεξαγωγή των συμπερασμάτων έχοντας εφαρμόσει σε κάποιους από αυτούς τα μονωτικά-προστατευτικά υμένα  $Al_2O_3$ .

## 4.2 «Μετρήσεις - Συμπεράσματα»

Συνολικά κατασκευάστηκαν 39 αισθητήρες παραμόρφωσης οι οποίοι αποτελούνταν ο καθένας από 4 ηλεκτρόδια. Αρχικά οι αισθητήρες όπως αναφέραμε και προηγουμένως δεν ήταν επικαλυμμένοι με υμένα ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ενώ στη συνέχεια 17 δείγματα-αισθητήρες επικαλύφθηκαν με την προστατευτική αλουμίνα.

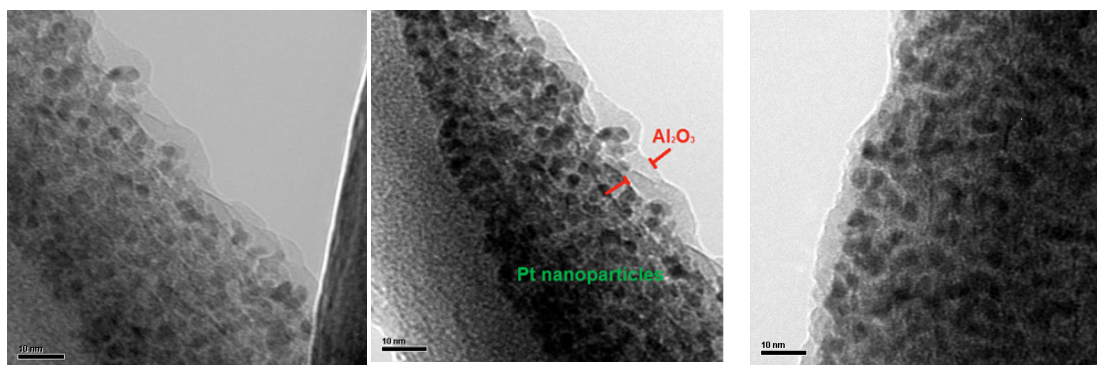
Αρχικά, πάρθηκαν εικόνες TEM (από το Κέντρο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, Μικροανάλυσης και Δομικού Χαρακτηρισμού Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π), για τα δείγματα χωρίς την εναπόθεση ALD που αφορούν τα νανοσωματίδια Pt, ώστε να γνωρίζουμε περίπου τι μέγεθος νανοσωματιδίων παράγουμε με το Magnetron Sputtering (βλέπε Υποκεφ 1.2.4.3) καθώς και την πυκνότητα που αυτά είναι αγώγιμα.



**Εικόνα 3:** Εικόνες TEM για (α) αραιή εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt και (β) για πυκνή εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt.

Για την περίπτωση της **αραιής εναπόθεσης** νανοσωματιδίων Pt βρέθηκε: μία μέση επιφανειακή κάλυψη:  $32.8 \pm 1.8 \%$  (τα ηλεκτρόδια έχουν ακόμη άπειρη αντίσταση) και η μέση ακτίνα σωματιδίων:  $r=1.6 \pm 0.6\text{nm}$  (ακτίνες κυμαίνονται χοντρικά από 1-3nm) για θέση στόχου νανοσωματιδίων  $D=20\text{cm}$ . Για την περίπτωση της πυκνής εναπόθεσης, η μέση επιφανειακή κάλυψη βρέθηκε:  $54.3\% \pm 5\%$  (τα ηλεκτρόδια  $5\mu\text{m}$  και  $2\mu\text{m}$  δίπλα στο TEM grid είχαν αντιστάσεις 200-400k $\Omega$ ).

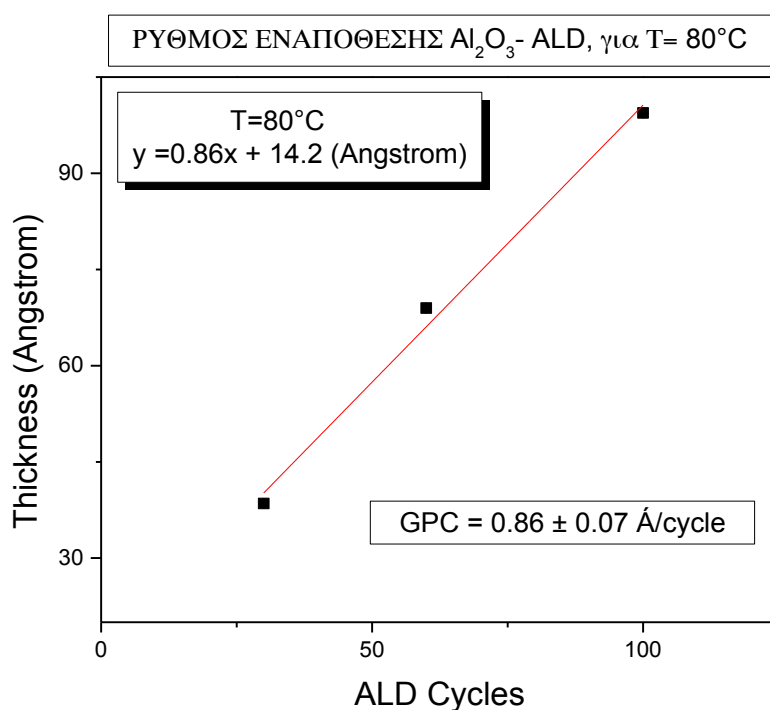
Ακόμα, οι επόμενες τρεις εικόνες TEM, πάρθηκαν στο Δημόκριτο (Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας,) και απεικονίζουν ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα με την επικάλυψη 60 κύκλων ALD –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , για την περίπτωση της αραιής εναπόθεσης νανοσωματιδίων Pt (με μέση επιφανειακή κάλυψη  $32.8 \pm 1.8 \%$ ).



**Εικόνα 4:** Εικόνες TEM για δείγμα αραϊής εναπόθεσης νανοσωματιδίων, με την επικάλυψη 60 κύκλων ALD –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Από την **Εικόνα 4** του TEM, μπορεί να παρατηρήσει κανείς τα νανοσωματίδια Pt και την εναπόθεση ενός πολύ λεπτού φιλμ αλουμίνας πάνω και γύρω από αυτά.

Το επόμενο **Διάγραμμα 1**, απεικονίζει το πάχος των υμενίων αλουμίνας που μετρήθηκαν με την μέθοδο της ελλεισομετρίας στον Δημόκριτο για εναποθέσεις ALD σε “γυμνό” πυρίτιο, συναρτήσει τον ρυθμό εναπόθεσης των διαφορετικών παχών υμενίων αλουμίνας - ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Thickness – ALD cycles).



**Διάγραμμα 1:** Διάγραμμα πάχους των υμενίων αλουμίνας που έχουν εναποτεθεί σε γυμνό wafer Si, σε  $T=80^\circ\text{C}$ , συναρτήσει τον αριθμό των κύκλων εναπόθεσης με τις εξής συνθήκες ALD: για TMA pulse time: 0.1s, purge time: 20s, ροή  $\text{N}_2=150\text{sccm}$  και για  $\text{H}_2\text{O}$  pulse time: 0.1s, purge time: 30s, ροή  $\text{N}_2=200\text{sccm}$ .

Από το παραπάνω διάγραμμα, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το πάχος των υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD, αυξάνεται γραμμικά ως συνάρτηση των κύκλων εναπόθεσης πράγμα που έρχεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [72,79,80,81]. Ο ρυθμός



ανάπτυξης (GPC, Growth per Cycle) υπολογίστηκε από την κλίση αυτού του διαγράμματος και βρέθηκε ίση με  $(0.086 \pm 0.007)$  nm/κύκλο ή  $(0.86 \pm 0.07)$  Å/κύκλο. Το GPC βρέθηκε μικρότερο του 1Å/κύκλο όπως αναμενόταν από τη βιβλιογραφία και αυτό διότι για χαμηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης υμενίων αλουμίνας ( $\sim T < 150^\circ\text{C}$ ) οι αντιδράσεις του ALD δεν είναι κορεσμένες πλήρως [81,82,84]. Η πιθανή αιτία της μειωμένης τιμής του GPC για τη διεργασία του ALD με βάση το  $\text{H}_2\text{O}$ , είναι η έλλειψη αντιδραστικότητας του συν-αντιδραστηρίου (δηλαδή του  $\text{H}_2\text{O}$ ) σε χαμηλές θερμοκρασίες γεγονός που οδηγεί στην μη αποτελεσματική απομάκρυνση όλων των μεθυλομάδων ( $-\text{CH}_3$ ) από την επιφάνεια. Η ύπαρξη αυτών των “επίμονων” μεθυλομάδων στην επιφάνεια περιορίζουν την πρόσληψη/προσρόφηση του TMA και επομένως επιφέρουν μείωση στην τιμή του GPC [84].

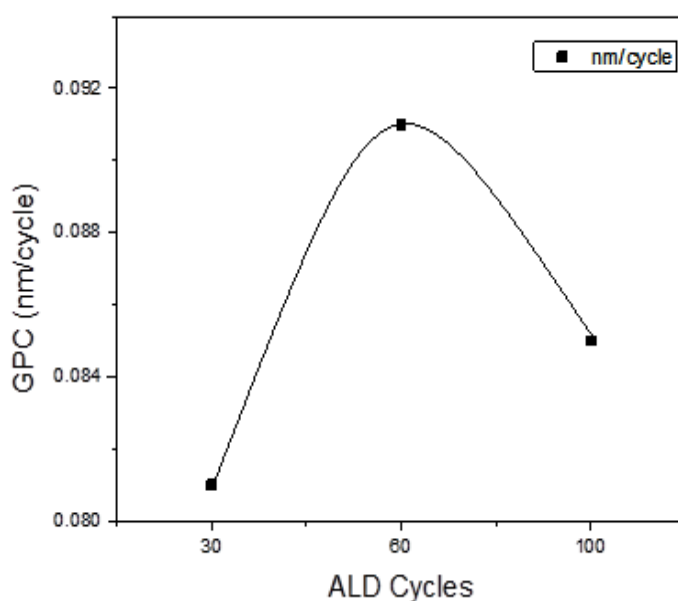
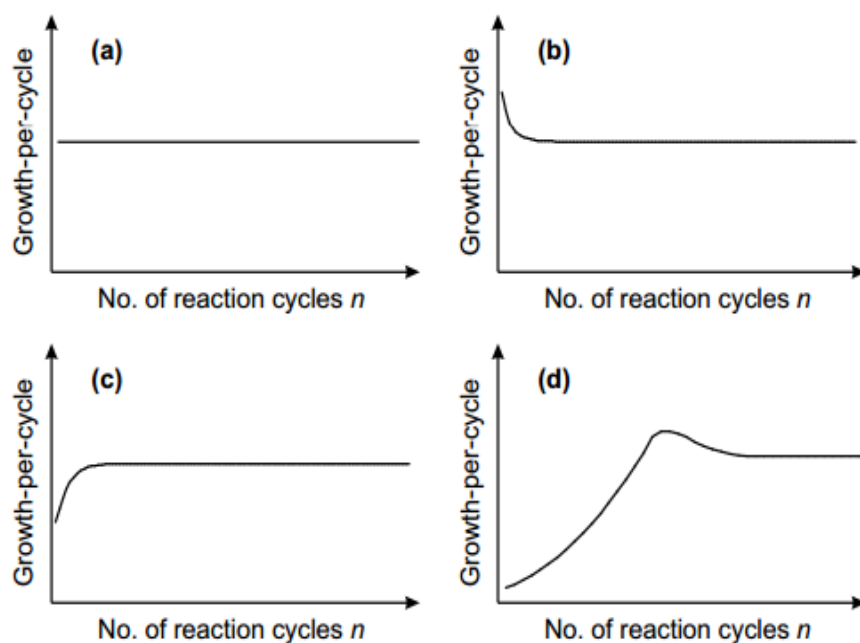
Ακόμα, η διατομή του βρέθηκε ίση με 1.42 nm πράγμα που υποδηλώνει και επιβεβαιώνει την παρουσία του φυσικού οξειδίου  $\text{SiO}_2$  στην επιφάνεια του Si. Επομένως, το πάχος που μετρά το ελλειψόμετρο περιλαμβάνει και το πάχος του φυσικού οξειδίου  $\text{SiO}_2$ . Αν θεωρήσουμε ότι το φυσικό οξείδιο έχει πάχος ίσο με 1.42nm, τότε το πάχος της αλουμίνας είναι συνεπώς μικρότερο από αυτό που μετρά το ελλειψόμετρο π.χ οι 60 κύκλοι εναπόθεσης  $\text{Al}_2\text{O}_3$  βρέθηκε ότι αντιστοιχούν σε πάχος 6.898nm επομένως  $6.898 - 1.42 = 5.48\text{nm}$  Αλουμίνας.

**Πίνακας 4.1:** Συνοπτικός πίνακας των μετρήσεων, της αντιστοιχίας των κύκλων εναπόθεσης με το πάχος των υμενίων αλουμίνας για θερμοκρασία εναποθέσεων  $T=80^\circ\text{C}$ .

Αριθμός Κύκλων ALD	Πάχος από ελλειγομετρία (nm)	Πάχος $\text{Al}_2\text{O}_3$ (nm)	GPC (nm/κύκλο)
<b>30</b>	$3.850 \pm 0.006$	2.43	0.081
<b>60</b>	$6.898 \pm 0.006$	5.48	0.091
<b>100</b>	$9.940 \pm 0.006$	8.52	0.085

Είναι εμφανές από τον παραπάνω πίνακα αλλά και από το **Διάγραμμα 2**, ότι οι τιμές του GPC αυξομειώνονται. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι η τιμή του GPC για τους πρώτους κύκλους εναποθέσεων ( $\sim 30$ κύκλοι), είναι μικρότερη συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές που αποκτά το GPC, όσο οι κύκλοι του ALD αυξάνονται. Επίσης, όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 2**, όσο οι κύκλοι εναπόθεσης αυξάνονται ( $\sim 60$ κύκλοι), αυξάνεται και το GPC φτάνοντας σε ένα μέγιστο σημείο και από κει και έπειτα ( $\sim 100$ κύκλοι) ακολουθεί η μείωση της τιμής του GPC. Από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε πως πρόκειται για την περίπτωση της “μη ενισχυμένης/περιορισμένης ανάπτυξης” υμενίων αλουμίνας στα υποστρώματα πυριτίου, όπου ο αριθμός των αντιδρώντων του υποστρώματος (reactive sites) είναι μικρότερος από αυτόν του εναποτιθέμενου ALD υλικού [43]. Επίσης, στην περίπτωση αυτή παρατηρείται η ανάπτυξη νησίδων. Τέλος, αναμένεται από τη βιβλιογραφία και από το **Διάγραμμα 2**

για όλες τις περιπτώσεις ανάπτυξης υμενίων αλουμίνας σε υποστρώματα Si, ότι περισσότεροι κύκλοι εναπόθεσης σταθεροποιούν την τιμή του GPC [43].

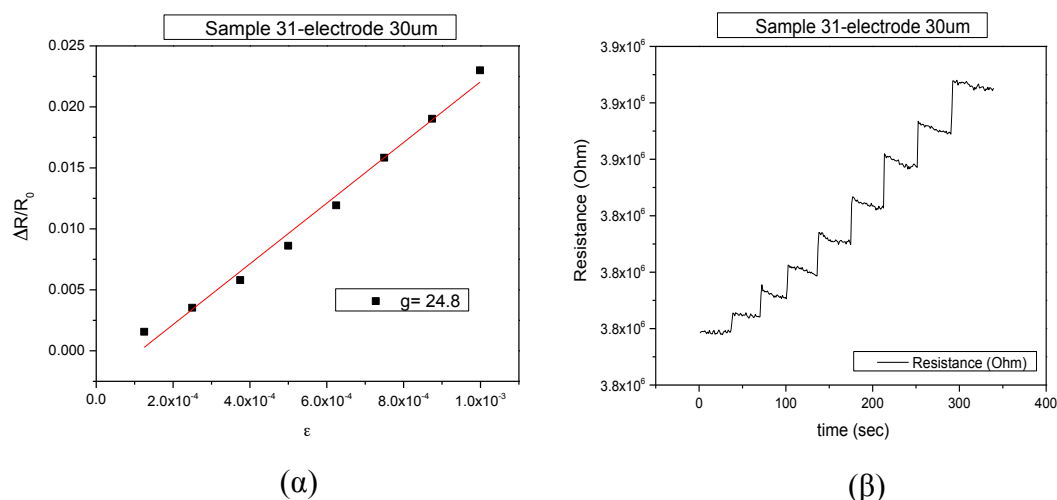


**Διάγραμμα 2: Πάνω:** Εξάρτηση του GPC από τον αριθμό των κύκλων της αντίδρασης σε διαφορετικούς τύπους διεργασιών-ALD [43]: (α) γραμμική ανάπτυξη, (β) ενισχυμένη ανάπτυξη υποστρώματος, (γ) περιορισμένη ανάπτυξη υποστρώματος Τύπου 1, και (δ) περιορισμένη ανάπτυξη υποστρώματος Τύπου 2. **Κάτω:** Διάγραμμα GPC συναρτήσεως τους κύκλους εναπόθεσης ALD –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με αλληλλουχία παλμών TMA &  $\text{H}_2\text{O}$  (0.1s)/(20s)-(0.1s)/(30s) για θερμοκρασία εναποθέσεων  $T=80^\circ\text{C}$

Ακόμα από παλαιότερες έρευνες [81] έχει μελετηθεί και η επίδραση της θερμοκρασίας στο GPC και έχει βρεθεί πως αύξηση της θερμοκρασίας (μέχρι μία τιμή  $T \leq 125^\circ\text{C}$ ) των εναποθέσεων οδηγεί σε μικρή αύξηση του GPC (με μέγιστη τιμή

του  $GPC=0,13\text{nm}/\text{κύκλος}$  από  $100^{\circ}\text{C}$  έως  $125^{\circ}\text{C}$ ) ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε ελαφριά μείωση του GPC ( $125^{\circ}\text{C} \leq T \leq 200^{\circ}\text{C}$ ) και στη σταδιακή σταθεροποίησή του γύρω από μια τιμή [43,80,81]. Το μέγιστο στο οποίο αντιστοιχεί το GPC για  $T=125^{\circ}\text{C}$ , εξηγήθηκε από το γεγονός ότι η αντίδραση του TMA είναι θερμικά ενεργοποιούμενη και δεν μπορεί να ολοκληρωθεί για μικρότερες θερμοκρασίες ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρείτε η μείωση των επιφανειακών ομάδων  $\text{AlOH}^*$  και  $\text{AlCH}_3^*$ . Ο ρυθμός ανάπτυξης καθορίζεται από την κινητική των αντιδράσεων και τα απαραίτητα επιφανειακά είδη [81]. Υπάρχουν υψηλότερες επιφανειακές καλύψεις σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά πιο αργές αντιδράσεις λόγω του φραγμού της θερμικής ενεργοποίησης. Η αντίδραση είναι πιο γρήγορη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αλλά ο ρυθμός ανάπτυξης περιορίζεται από τις χαμηλότερες επιφανειακές καλύψεις [80,81]. Τέλος, έχει αναφερθεί πως για χρόνο έκθεσης,  $t < 0.33\text{s}$ , των δειγμάτων στις πρόδρομες ενώσεις το πάχος των υμενίων ALD - αλουμίνας αυξάνεται ραγδαία. Για χρόνους  $t \leq 0.33\text{s}$ , οι αντιδράσεις δεν προλαβαίνουν να προκαλέσουν κορεσμό στην επιφάνεια και ο ρυθμός ανάπτυξης είναι πολύ ευαίσθητος σχετικά με τον χρόνο έκθεσης των αντιδραστηρίων. Αντίθετα, για χρόνους  $t \geq 0.33\text{s}$ , ο ρυθμός ανάπτυξης μετά από 250 κύκλους ALD, δεν επηρεάζεται από τον χρόνο έκθεσης των δειγμάτων στις πρόδρομες ενώσεις. Αυτό υποδεικνύει πως οι αντιδράσεις είναι κορεσμένες από τα 0.33s και μετά [80,81].

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται παρακάτω ένα ενδεικτικό διάγραμμα (*Διάγραμμα 3*) της σχετικής μεταβολής της αντίστασης για ένα ηλεκτρόδιο ενός αισθητήρα (π.χ για το ηλεκτρόδιο με διάκενο  $30\mu\text{m}$ ) συναρτήσει της παραμόρφωσης ( $\Delta R/R_0 - \epsilon$ ). Από το γραμμικό κομμάτι της κλίσης αυτού, λαμβάνει κανείς πληροφορία για την τιμή του παράγοντα ευαισθησίας,  $g_{\text{factor}}$ , όπως άλλωστε είναι εμφανές και από τη Σχέση 41 (βλέπε Υποκεφ. 2.3).



*Διάγραμμα 3:* α) Διάγραμμα σχετικής μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει της αύξησης της παραμόρφωσης ( $\Delta R/R_0 - \epsilon$ ) και β) διάγραμμα αντίστασης – χρόνου ( $R-t$ ).

Θα ανέμενε κανείς πως ο παράγοντας ευαισθησίας θα παρουσιάζε εκθετική εξάρτηση από τις όποιες αλλαγές στην αντίσταση των αισθητήρων. Μια και η

κλίμακα μέτρησης του  $\varepsilon$  όμως είναι περιορισμένη (μετρούνται παραμορφώσεις έως και  $1,05 \times 10^{-3}$ ) η εκθετική εξάρτηση δεν γίνεται φανερή.

Τα νανοσωματίδια τώρα, λόγω των πολύ μικρών τους διαστάσεων μπορούν να φιλοξενήσουν πολύ μικρές χωρητικότητες φορτίου (πολύ λίγα  $e^-$ ). Από προηγούμενες μελέτες [76] έχει παρατηρηθεί μια δυσκολία μετάβασης των ηλεκτρονίων σε ήδη φορτισμένα σωματίδια κάτω από κάποια τιμή της θερμοκρασίας, όπως και χαμηλότερα από την τιμή αυτή γίνεται η μετάβαση των  $e^-$  στα νανοσωματίδια αδύνατη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται Φράγμα Coulomb (Coulomb blockade) και οι βασικότερες παράμετροι που παίζουν ρόλο στη χωρητικότητα είναι:

$$C = 2\pi\epsilon\epsilon_0(2r)$$

όπου  $r$  η ακτίνα ενός σφαιρικού νανοσωματιδίου.

Η ενέργεια που χρειάζεται το  $e^-$  να εισέλθει σε ένα φορτισμένο νανοσωματίδιο είναι:

$$E_{Cb} = e^2/2C.$$

Παρατηρούμε ότι όσο μικρότερη είναι η διάμετρος του νανοσωματιδίου τόσο μεγαλύτερη ενέργεια χρειάζεται ώστε να εισέλθει στο εσωτερικό του (βλέπε Υποκεφ. 1.2.4). Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του Φραγμού Coulomb και κατ' επέκταση την αύξηση της πιθανότητας διέλευσης των  $e^-$ . Βάση του θερμικά ενεργοποιημένου μοντέλου σήραγγας παρατηρούμε ότι με την αύξηση του όγκου των συσσωματωμάτων η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται οπότε η αγωγιμότητα των συσσωματωμάτων αυξάνεται (και η αντίσταση αντίστοιχα μειώνεται). Η πιθανότητα μετάβασης μέσω φαινομένου σήραγγας γίνεται μεγαλύτερη, λόγω της μείωσης της μεταξύ τους απόστασης. Αναμενόταν σε προηγούμενες αναφορές [77] πως η συσσωμάτωση νανοσωματιδίων θα αύξανε τον παράγοντα  $g$  κάτι το οποίο ισχύει στην περίπτωσή μας και ειδικά για χαμηλές και μέτριες επιφανειακές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Αξίζει να σημειωθεί πως ο βαθμός της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων και άρα και του ορίου στο οποίο συνυπάρχουν ταυτόχρονα πολλά παράλληλα ή και διαπλεγμένα αγωγία μονοπάτια (percolation threshold) εξειδικεύεται και εν γένει διαφοροποιείται από εναπόθεση σε εναπόθεση.

Ειδικότερα, παρουσιάζεται παρακάτω το **Διάγραμμα 4**, το οποίο απεικονίζει την εξέλιξη του παράγοντα ευαισθησίας συναρτήσει της αντίστασης ( $g_{\text{factor}}$  – Resistance) για όλα τα δείγματα-αισθητήρες, πριν την εναπόθεση των υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές για το  $g_{\text{factor}}$  είναι αποτέλεσμα υπολογισμού της μέσης τιμής του παράγοντα ευαισθησίας για τις διαφορετικές περιοχές των αντιστάσεων των αισθητήρων. Συγκεκριμένα, για την περιοχή των  $\Omega$  λήφθηκαν υπόψη 4 ηλεκτρόδια, για την περιοχή από  $\sim 10\text{k}\Omega$  έως  $\sim 2.5\text{M}\Omega$  32 ηλεκτρόδια, για την περιοχή από  $\sim 2.5\text{M}\Omega$  έως  $\sim 50\text{M}\Omega$  10 ηλεκτρόδια ενώ στην περιοχή των  $\text{G}\Omega$  κανένα. Τα σφάλματα αποτελούν σφάλματα μέσω των τιμών.



**Διάγραμμα 4:** Διάγραμμα εξέλιξης του παράγοντα ευαισθησίας όλων των αισθητήρων συναρτήσει της αντίστασης, πριν την εναπόθεση των υμενίων  $Al_2O_3$  – ALD.

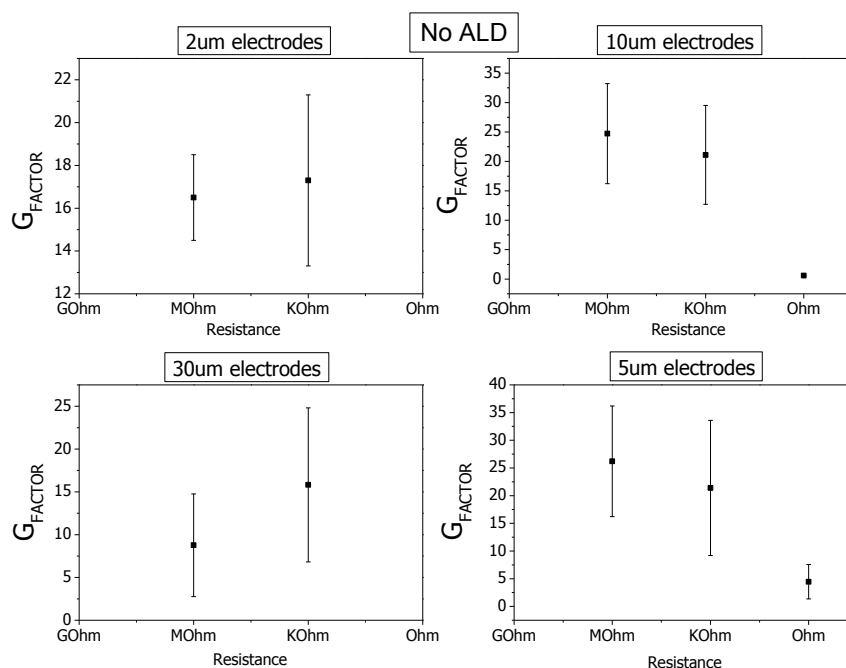
Εύκολα από το παραπάνω **Διάγραμμα 4**, μπορεί κανείς να παρατηρήσει, ότι η υψηλότερη τιμή της ευαισθησίας των αισθητήρων παραμόρφωσης, επιτεύχθηκε για αισθητήρες με τιμές αντιστάσεων που ορίζονται στην περιοχή από λιγα kOhm έως μερικά MOhm (συγκεκριμένα από 10kOhm - 2.5Mohm). Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες [7,26,28].

- Για αισθητήρες με αντίσταση της τάξης των εκατοντάδων MΩ ή της τάξης των GΩ (χαμηλές επιφανειακές πυκνότητες), ο αριθμός των αγωγίμων μονοπατιών είναι περιορισμένος και η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την μεταφορά φορτίου ανάμεσα σε δυο γειτονικά νανοσωματίδια (ή συμπλέγματα νανοσωματιδίων) είναι απαγορευτική (υπερβολικά μεγάλη). Ειδικότερα, για την περιοχή αντιστάσεων  $\geq 2,5$  MΩ, αρχίζουν να εμφανίζονται τα πρώτα συσσωματώματα. Το φαινόμενο σήραγγας αρχίζει να γίνεται εντονότερο αφού η ενέργεια ενεργοποίησης αρχίζει σιγά σιγά να μειώνεται. Ωστόσο οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων παραμένουν σχεδόν ίδιες και συνεπώς η πιθανότητα μετάβασης παραμένει σχεδόν αμετάβλητη.
- Ενδιάμεσες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων, που έχουν δηλαδή αντίσταση της τάξης των εκατοντάδων kΩ ή μερικών MΩ, παράγουν αισθητήρες με αυξημένη απόδοση. Αυτή η βέλτιστη απόδοση των αισθητήρων συνδέεται με την επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων και με τον αριθμό των αγωγίμων μονοπατιών που δημιουργούνται διαμέσου του φιλμ των νανοσωματιδίων. Όσο τα συσσωματώματα αυξάνουν σε μέγεθος (αύξηση διαμέτρου νανοσωματιδίων), διευρύνονται, και οι μεταξύ τους αποστάσεις αρχίζουν να μειώνονται. Εδώ η ενέργεια ενεργοποίησης γίνεται μικρότερη λόγω της αύξησης του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Η πιθανότητα διέλευσης

αρχίζει λοιπόν να αυξάνεται λόγω της μείωσης της μεταξύ τους απόστασης. Η εφαρμογή παραμόρφωσης μεταβάλλει την απόσταση άρα και την πιθανότητα διέλευσης.

- Από την άλλη ένας αισθητήρας που παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση (λίγα  $\Omega$ ) είναι λογικό να υποθεθεί πως διατρέχεται από πολυάριθμα αγωγίμα μονοπάτια νανοσωματιδίων (τα οποία μάλιστα σχηματίζουν ένα φιλμ το οποίο φαίνεται να προσπερνά την δισδιάστατη του φύση και να μετακινείται προς μία τρισδιάστατη χωροταξικά δομή) και συνεπώς εμφανίζει μειωμένη απόκριση. Σε αυτήν την περιοχή, δηλαδή σε ακόμα μεγαλύτερες επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων, παρουσιάζεται η μικρότερη αντίσταση των αισθητήρων που οφείλεται στην ύπαρξη μεγαλύτερων νησίδων αλλά και σε πολύ μικρότερες μεταξύ τους αποστάσεις. Με την εφαρμογή παραμόρφωσης οι μεταξύ τους αποστάσεις μεταβάλλονται αλλά εξαιτίας της πολύ πολύ μικρότερης ενέργειας ενεργοποίησης που χρειάζονται και την ύπαρξη περισσότερων αγωγίμων μονοπατιών που έχουν σχηματιστεί, η μεταβολή της πιθανότητας διέλευσης δεν συμβάλλει τόσο πολύ στη μεταφορά φορτίου καθώς τα  $e^-$  βρίσκουν άλλα ήδη υπάρχοντα διαθέσιμα αγωγίμα μονοπάτια. Το γεγονός πως το φιλμ των νανοσωματιδίων συμπεριφέρεται οριακά σαν μεταλλικό φιλμ σημαίνει πως χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα χαμηλό περιορισμό και εντοπισμό ηλεκτρονίων (electron confinement) και η "καταστροφή" ορισμένων αγωγίμων μονοπατιών εξαιτίας της παραμόρφωσης του νανοσωματιδιακού φιλμ μπορεί να αντικατασταθεί από έναν ουσιαστικά απεριόριστο αριθμό άλλων. Αν αυξηθεί και άλλο το μέγεθος των συσσωματωμάτων (δηλ της διαμέτρου τους) τότε αποκτούν μεταλλικό χαρακτήρα [7,26,28].
- Επομένως, όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 4 ενδιάμεσες πυκνότητες νανοσωματιδίων (περιοχή μερικά  $k\Omega$  έως μερικά  $M\Omega$ ) φάνηκαν να υπερτερούν ως προς την ευαισθησία τους σε παραμόρφωση σε σχέση τόσο με υψηλότερες όσο και με χαμηλότερες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων, και αυτός αποτελεί έναν λόγο για τον οποίο προτιμήθηκαν αισθητήρες με τιμές αντιστάσεων σε αυτό το εύρος τιμών.

Στο ακόλουθο **Διάγραμμα 5** παρουσιάζεται το διάγραμμα του παράγοντα ευαισθησίας συναρτήσει της αντίστασης ( $g_{\text{factor}} - \text{Resistance}$ ) για κάθε διάκενο των ηλεκτροδίων. Είναι ξεκάθαρο πως η αύξηση της απόστασης των δακτύλων των ηλεκτροδίων οδηγεί σε αύξηση της πειραματικά μετρούμενης αντίστασης όπως φαίνεται και από τον τύπο της Σχέση 33 (βλέπε Υποκεφ. 2.3). Αυτό αναμένεται καθώς αυξάνεται το μήκος της διαδρομής που πρέπει να διανύσει το ηλεκτρικό φορτίο αλλά και επειδή ίσως ο σχηματισμός αγωγίμων μονοπατιών για αυξημένη απόσταση να καθίσταται πιο δυσχερές.



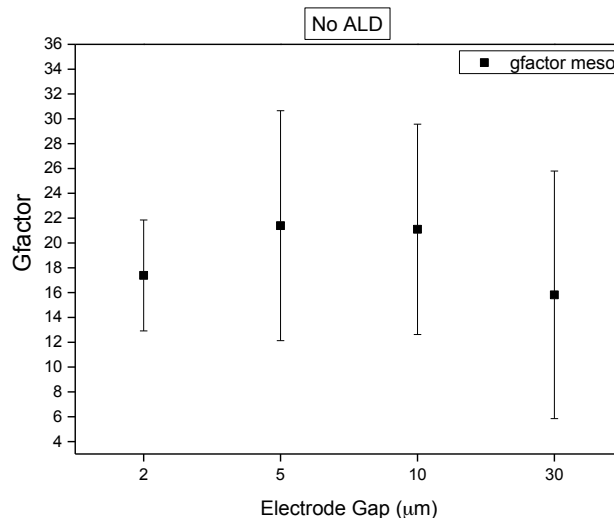
**Διάγραμμα 5:** Διάγραμμα του  $g_{\text{factor}}$  συναρτήσει της αντίστασης για τα διαφορετικά διάκενα ηλεκτροδίων (2μm/5μm/10μm/30μm) όλων των αισθητήρων παραμόρφωσης, πριν την εναπόθεση υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ALD.

Είναι εμφανές από το **Διάγραμμα 5** ότι ηλεκτρόδια με διάκενο 5μm και 10μm εμφάνισαν τον μεγαλύτερο παράγοντα ευαισθησίας συγκριτικά με τα ηλεκτρόδια που είχαν διάκενο 2μm και 30μm. Επίσης, παρουσιάζουν την υψηλότερη τιμή του  $g_{\text{factor}}$  στην περιοχή που ορίζεται από λίγα kΩ έως μερικά MΩ (συγκεκριμένα από ~10kΩ έως ~2.5MΩ). Αντίθετα, στην περιοχή των υψηλών επιφανειακών πυκνοτήτων (περιοχή λίγων Ω) ο παράγοντας ευαισθησίας είναι σημαντικά μικρότερος και παρατηρείται η μεταλλική συμπεριφορά όπως ήταν αναμενόμενο ( $g \sim 5$ ).

Από την άλλη, ηλεκτρόδια με διάκενο 2μm και 30μm εμφανίζουν την αντίθετη συμπεριφορά, παρουσιάζουν υψηλότερη τιμή του παράγοντα ευαισθησίας στην περιοχή των kΩ (από ~10kΩ έως ~2.5MΩ) ενώ μικρότερη τιμή του παράγοντα ευαισθησίας στην περιοχή των MΩ και πάνω (από ~2.5MΩ έως ~50MΩ). Για τα ηλεκτρόδια με διάκενο 2μm και 30μm, δεν μετρήθηκαν/βρέθηκαν τιμές αντιστάσεων στην περιοχή των λίγων Ω και για αυτό δεν υπάρχουν δεδομένα στα διαγράμματα για την περιοχή αυτή των αντιστάσεων. Το ίδιο ισχύει και για την περιοχή των GΩ.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν μια αυξημένη ευαισθησία στην περίπτωση της μικρότερης απόστασης μεταξύ των δακτύλων των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων (για διάκενο 5μm και 10μm) που έρχεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [78]. Αυτός είναι και ο λόγος άλλωστε για τον οποίο προτιμήθηκαν να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα αισθητήρων με μειωμένο διάκενο ηλεκτροδίων δηλαδή 5μm και 10μm.

Παρακάτω παρουσιάζεται το **Διάγραμμα 6** στο οποίο απεικονίζεται ο παράγοντας ευαισθησίας συναρτήσει το διάκενο των ηλεκτροδίων. Αυτό το διάγραμμα αφορά ηλεκτρόδια με κοινές αντιστάσεις. Δηλαδή επιλέχθηκαν ηλεκτρόδια των οποίων οι αντιστάσεις κυμαίνονταν στην περιοχή από μερικά kΩ έως μερικά MΩ (συγκεκριμένα από ~10kΩ έως ~2.5MΩ).



**Διάγραμμα 6:** Διάγραμμα του  $g_{factor}$  συναρτήσει το διάκενο των ηλεκτροδίων, για αισθητήρες με κοινές αντιστάσεις ηλεκτροδίων.

\* Θα πρέπει και πάλι να σημειωθεί πως οι τιμές για τα  $g_{factor}$  είναι αποτέλεσμα υπολογισμών των μέσων τιμών των  $g_{factor}$  για τα διαφορετικά διάκενα ηλεκτροδίων στην κοινή περιοχή αντιστάσεων. Για διάκενο 2μm χρησιμοποιήθηκαν 6 ηλεκτρόδια, για 5μm -7 ηλεκτρόδια, για διάκενο 10μm - 12 ηλεκτρόδια και για 30μm διάκενο - 6 ηλεκτρόδια. Τα σφάλματα αποτελούν σφάλματα μέσης τιμής

Μπορεί να παρατηρήσει κανείς από το παραπάνω **Διάγραμμα 6**, ότι όσο το διάκενο των ηλεκτροδίων αυξάνεται, αυξάνεται και ο παράγοντας ευαισθησίας με την υψηλότερη τιμή να βρίσκεται για τα ηλεκτρόδια με διάκενο κυρίως 5μm και 10μm. Είναι εμφανές από την Σχέση 33 (Υποκεφάλαιο 2.3) ότι αν αυξήσουμε το διάκενο των ηλεκτροδίων, αυξάνεται και η αντίσταση. Όταν το διάκενο των ηλεκτροδίων είναι πολύ μεγάλο (π.χ 30μm) οι αντιστάσεις που μετριοούνται είναι επίσης πολύ μεγάλες λόγω της αρκετά μεγάλης απόστασης που έχει να διασχίσει το ηλεκτρικό φορτίο, και επομένως ο αριθμός των αγωγίμων μονοπατιών είναι πολύ πολύ μικρός. Αντίθετα, όταν το διάκενο των ηλεκτροδίων είναι πολύ μικρό (π.χ 2μm) οι αντιστάσεις που μετριοούνται είναι πολύ μικρές και επομένως υπάρχουν πάρα πολλά διαθέσιμα αγωγά μονοπάτια. Λαμβάνοντας υπόψιν το **Διάγραμμα 4**, παρατηρούμε πως το επιθυμητό “παράθυρο” των αρχικών αντιστάσεων των αισθητήρων μας εκτείνεται από λίγα MΩ έως δεκάδες kΩ. Ως εκ τούτου ηλεκτρόδια με διάκενο 30μm μας δίνουν αντιστάσεις μεγαλύτερες των MΩ ενώ ηλεκτρόδια με διάκενο 2μm μας δίνουν αντιστάσεις της τάξης εκατοντάδων Ω, όπου αυτές οι αντιστάσεις παρουσιάζουν μειωμένη ευαισθησία. Από άλλες αναφορές [7,78] βρέθηκε επίσης πως ηλεκτρόδια με πολύ μεγάλο ή πολύ μικρό διάκενο (2μm & 30μm) παρουσίασαν την μικρότερη ευαισθησία. Γίνεται κατανοητό πως ο συνδιασμός της μειωμένης απόστασης των



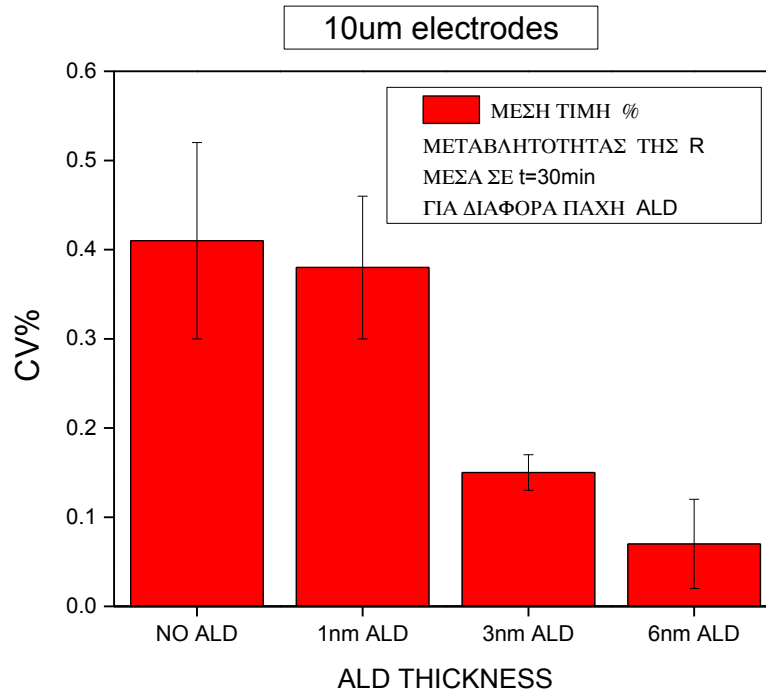
ηλεκτροδίων μαζί με τη σταθερή επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματίδιων που εναποθέταμε μας δημιουργούσαν αγώγιμα ηλεκτρόδια

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τις αντιστάσεις των ηλεκτροδίων των αισθητήρων παραμόρφωσης κατά την πάροδο του χρόνου. Επιλέχθηκαν να μετρηθούν κάποιοι αισθητήρες χωρίς την επίστρωση των προστατευτικών υμενίων  $Al_2O_3 - ALD$  και κάποιοι άλλοι με την επικάλυψη των υμενίων  $Al_2O_3 - ALD$ , ώστε να μπορέσουμε να διαπιστώσουμε εάν η επίστρωση των υμενίων αυτών προάγει τη σταθερότητα των αισθητήρων. Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν μέσα σε χρόνο 30 λεπτών οι αντιστάσεις των ηλεκτροδίων με διάκενα 30 $\mu m$  και 10 $\mu m$  για :

- 3 αισθητήρες στους οποίους είχαν εναποτεθεί 1nm  $Al_2O_3 - ALD$ ,
- 2 αισθητήρες με επικάλυψη 3nm  $Al_2O_3 - ALD$ ,
- 4 αισθητήρες με επικάλυψη 6nm  $Al_2O_3 - ALD$  και
- 7 αισθητήρες στους οποίους δεν πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση των υμενίων Αλουμίνας.

Οι μετρήσεις που πάρθηκαν ήταν μετρήσεις Αντίστασης – χρόνου (R-t) με χρήση του μετρητικού Keithley 2400 για τιμές τάσεων από 1 έως -1 V και τιμή ρεύματος  $I=1mA$ . Από τις μετρήσεις αυτές υπολογίστηκε η μεταβλητότητα της τιμής της αντίστασης για το κάθε διάκενο, με κάθε πάχος υμενίου που εναποτέθηκε ή όχι.

Σκοπός της μελέτης αυτής λοιπόν ήταν, να παρατηρήσουμε την μεταβολή της τιμής των αντιστάσεων των ηλεκτροδίων των αισθητήρων μέσα σε μισή ώρα, για τα δείγματα με και χωρίς την εναπόθεση των υμενίων ALD. Ηλεκτρόδια με διάκενο 10 $\mu m$  εμφάνισαν μικρότερες μεταβλητότητες/ διακυμάνσεις και τυπικές αποκλίσεις, στην τιμή των αντιστάσεων μέσα σε χρόνο μισής ώρας, συγκριτικά με τα ηλεκτρόδια που είχαν 30 $\mu m$  διάκενο, και για αυτό επιλέχθηκαν και παρουσιάζονται παρακάτω στο **Διάγραμμα 7**.



**Διάγραμμα 7:** Διάγραμμα της μέσης τιμής της μεταβλητότητας επί τοις % των αντιστάσεων των ηλεκτροδίων με 10μm διάκενο, συναρτήσει των διαφορετικών παχών υμενίων Αλουμίνας - ALD (CV% - ALD Thickness).

Από το παραπάνω **Διάγραμμα 7** συμπεραίνουμε εύκολα, ότι όσο το πάχος των υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD αυξάνεται, τόσο η μεταβλητότητα των τιμών των αντιστάσεων μειώνεται, πράγμα που υποδηλώνει ότι η χρήση των υμενίων αλουμίνας βοηθά στη σταθερότητα των αισθητήρων με την πάροδο του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι τα δείγματα τα οποία δεν είχαν επικαλυφθεί με υμένιο αλουμίνας εμφάνισαν την υψηλότερη μεταβλητότητα στην τιμή της αντίστασης (CV% ~ 0.41%) μέσα σε χρόνο 30 λεπτών. Αυτό ήταν επίσης εμφανές και από τις επί τόπου μετρήσεις της αντίστασης-χρόνου, καθώς τα δείγματα χωρίς τα προστατευτικά υμένια αλουμίνας παρουσίασαν έντονο drift (ολίσθηση) της αντίστασης (κυρίως μείωση της αντίστασης κατά την διάρκεια των 30 λεπτών) καθώς επίσης και ‘‘θόρυβο’’, καθιστώντας σχεδόν αδύνατη τη γνώση της πραγματικής τιμής της αντίστασης. Αντίθετα, δείγματα με επικάλυψη από  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD παρουσίασαν εμφανώς καλύτερη σταθερότητα στην τιμή των αντιστάσεων. Πιο συγκεκριμένα, δείγματα με 6nm ALD εμφάνισαν την μικρότερη μεταβλητότητα από όλα τα υπόλοιπα πάχη υμενίων αλουμίνας που εναποτέθηκαν. Συμπεραίνουμε πως όσο πιο παχύ είναι το υμένιο τόσο καλύτερη σταθερότητα αποκτά ο αισθητήρας.

**Πίνακας 4.2:** Μέση τιμή επί % της μεταβλητότητας των αισθητήρων με διάκενο ηλεκτροδίου 10μm, για τα διαφορετικά πάχη υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD.

ALD Thickness	CV%
NO ALD	0.41%

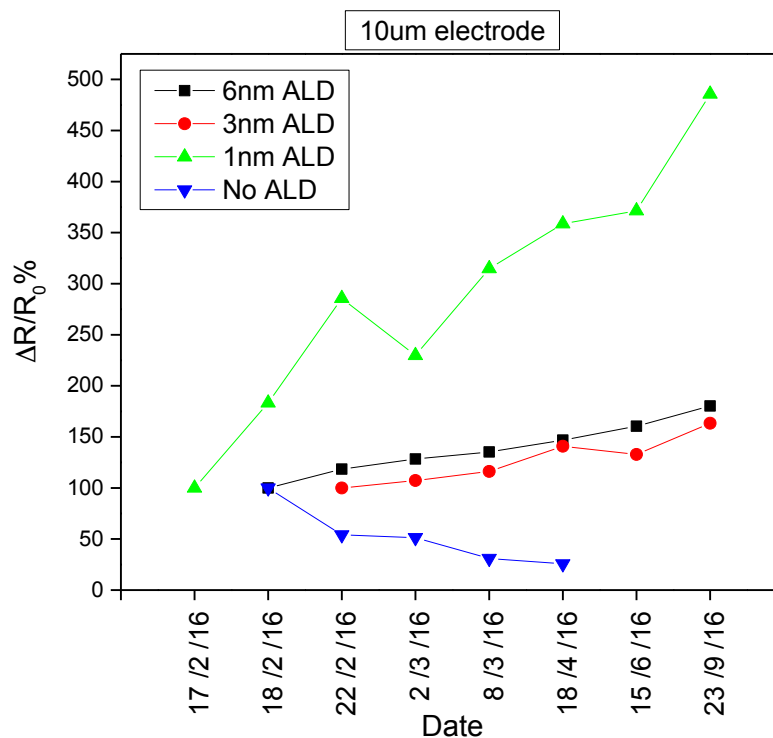
1nm ALD	0.38%
3nm ALD	0.15%
6nm ALD	0.07%

Εκτός από τις μετρήσεις που πάρθηκαν παραπάνω για τη μεταβλητότητα των αισθητήρων παραμόρφωσης μέσα σε χρόνο 30 λεπτών, μελετήθηκε επίσης και η μακροπρόθεσμη συμπεριφορά των αισθητήρων. Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν οι αντιστάσεις των αισθητήρων μέσα σε χρονικό διάστημα 8 μηνών. Και πάλι, από τους αισθητήρες που μετρήθηκαν, μερικοί δεν είχαν την επικάλυψη από υμένια  $Al_2O_3$ -ALD, ενώ άλλοι ήταν επικαλυμμένοι με υμένια διαφορετικού πάχους. Ειδικότερα, μετρήθηκαν κατά την πάροδο 8 μηνών:

- 11 αισθητήρες χωρίς την εναπόθεση υμενίων  $Al_2O_3$  – ALD,
- 2 αισθητήρες με την εναπόθεση 1nm  $Al_2O_3$  – ALD,
- 2 αισθητήρες με την εναπόθεση 3nm  $Al_2O_3$  – ALD και
- 4 αισθητήρες με την εναπόθεση 6nm  $Al_2O_3$  – ALD.

Και πάλι για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε το μετρητικό Keithley 2400 για εύρος τάσης από -1 έως 1 V και τιμή ρεύματος  $I=1mA$ .

Παρακάτω στο **Διάγραμμα 8**, παρουσιάζεται, για τα διαφορετικά πάχη οξειδίου του αλουμινίου που εναποτέθηκαν, η επί τοις % μεταβολή της αντίστασης των αισθητήρων παραμόρφωσης ( $\Delta R/R_0\%$ ) συναρτήσει το χρονικό διάστημα των 8 μηνών που παρεμβλήθηκε. Επιλέχθηκαν και παρουσιάζονται ηλεκτρόδια με διάκενο 10 $\mu m$  καθώς επέδειξαν τη μεγαλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα κατά το χρονικό αυτό διάστημα των μετρήσεων.

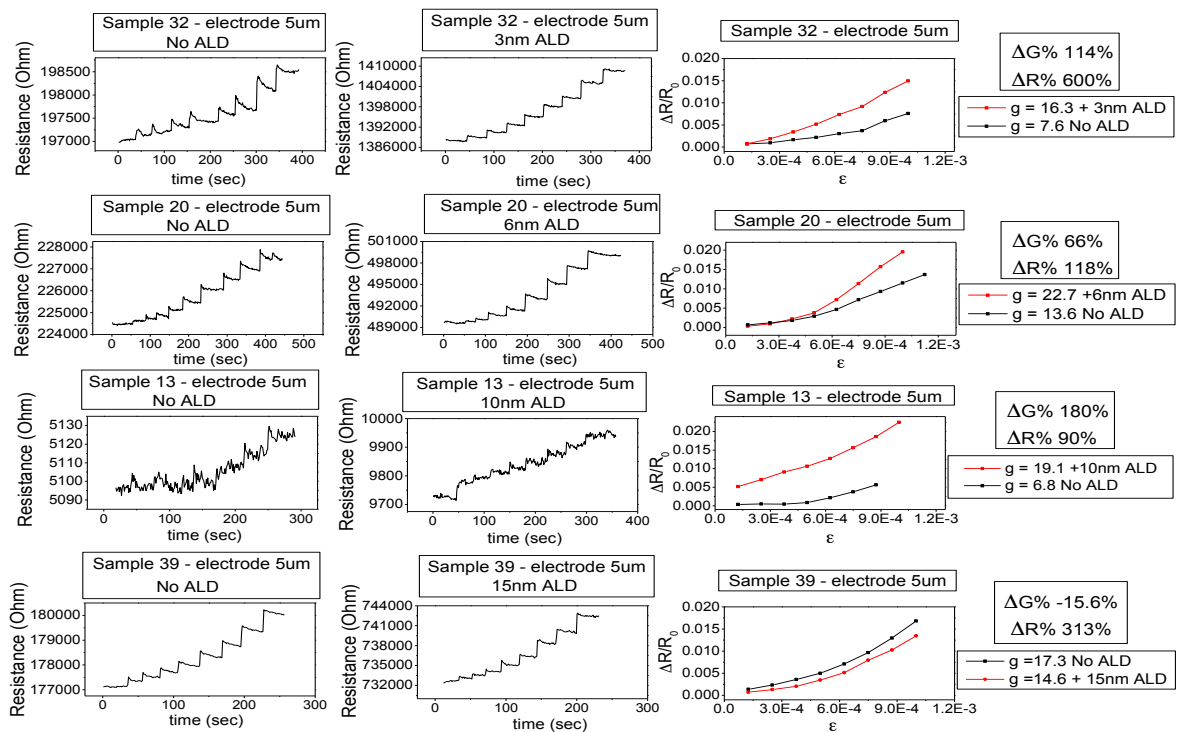


**Διάγραμμα 8:** Διάγραμμα επί τοις % μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, για αισθητήρες με διάκενο ηλεκτροδίου 10μm, με και χωρίς την εναπόθεση υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD ( $\Delta R/R_0\%$  - Date).

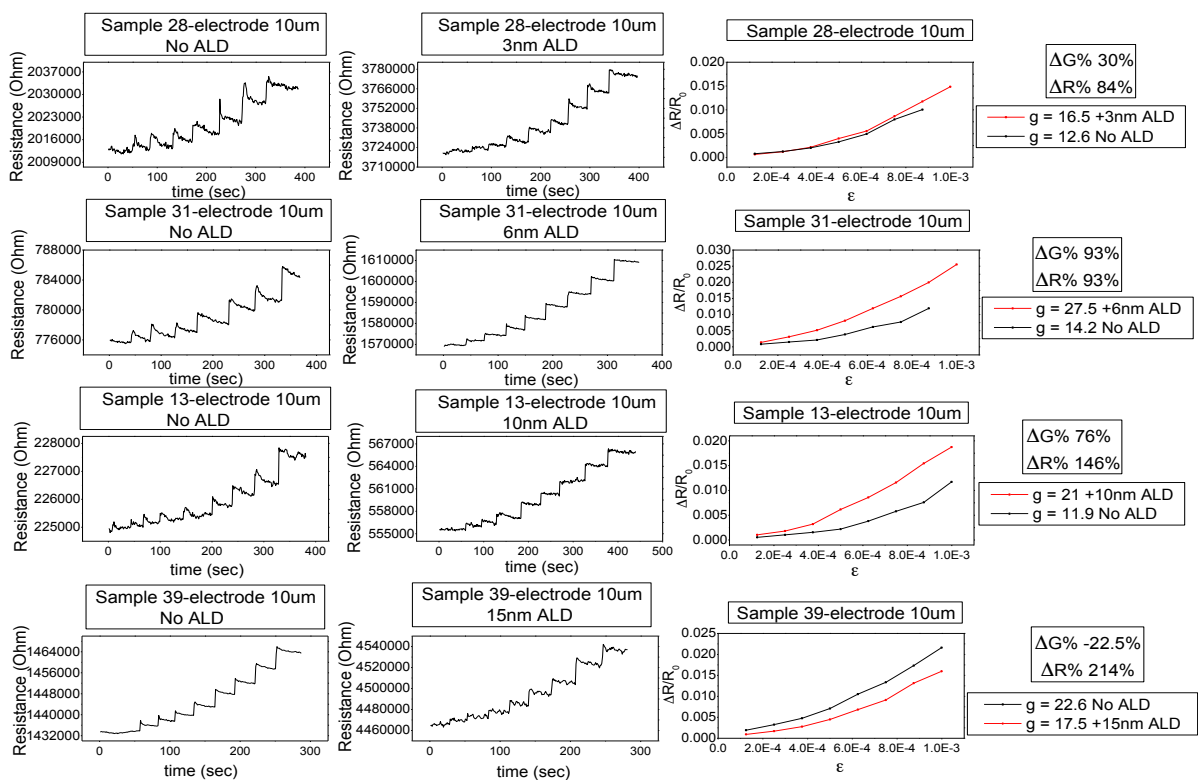
\* Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι οι τιμές στον άξονα y, για την επί τοις % μεταβολή της αντίστασης ( $\Delta R/R_0\%$ ) είναι αποτέλεσμα κανονικοποίησης των μετρήσεων με το 100, και αυτό διότι οι τιμές των αντιστάσεων κατά την πάροδο του χρόνου μειώνονταν.

Από το **Διάγραμμα 8**, διακρίνεται εύκολα πως οι σταθερότεροι αισθητήρες μέσα σε διάστημα 8 μηνών, ήταν αυτοί στους οποίους εναποτέθηκαν 3nm ALD –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ανάλογη σταθερή συμπεριφορά επέδειξαν και οι αισθητήρες με υμένια 6nm ALD –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Αισθητήρες παραμόρφωσης με 1nm ALD δεν είχαν καλή σταθερότητα και μάλιστα παρουσίασαν μια μεγάλη αυξητική τάση στην τιμή της αντίστασης. Αισθητήρες χωρίς την εναπόθεση υμενίων αλουμίνας, υστερούσαν στη σταθερότητα συγκριτικά με τους υπόλοιπους που είχαν 3nm και 6nm υμένια ALD -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Και από το διάγραμμα αυτό, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα υμένια αλουμίνας έχουν μια θετική επίδραση στη σταθερότητα των αισθητήρων παραμόρφωσης κατά την πάροδο του χρόνου.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται παρακάτω στα **Διαγράμματα 9 & 10**, τα πιο αντιπροσωπευτικά και καλύτερα, από άποψης σταθερότητας και gauge factor, από όλα τα δείγματα-αισθητήρες, που μετρήθηκαν στην παρούσα διπλωματική σε παραμόρφωση, πριν και μετά την εναπόθεση διαφορετικών παχών υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD. Συγκεκριμένα όπως αναφέραμε και προηγουμένως, επιλέχθηκαν και παρουσιάζονται αισθητήρες με διάκενα ηλεκτροδίων 5μm και 10μm καθώς εμφάνισαν την υψηλότερη ευαισθησία ( $g_{\text{factor}}$ ) κατά την παραμόρφωση.



**Διάγραμμα 9:** Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα ( $R - t$ ) και  $(\Delta R/R_0 - \epsilon)$  αισθητήρων παραμόρφωσης με διάκενο ηλεκτροδίων 5μm, πριν και μετά την εναπόθεση διαφορετικών παχών υμενίων  $Al_2O_3 - ALD$  (3nm/6nm/10nm/15nm).



**Διάγραμμα 10:** Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα αισθητήρων παραμόρφωσης με διάκενο ηλεκτροδίων 10μm, πριν και μετά την εναπόθεση διαφορετικών παχών υμενίων  $Al_2O_3 - ALD$  (3nm/6nm/10nm/15nm).

Γίνεται εύκολα αντιληπτό και από τα δύο παραπάνω διαγράμματα, ότι η εφαρμογή λεπτών υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD στους αισθητήρες παραμόρφωσης, επέδρασε κυρίως θετικά ως προς την ευαισθησία και τη σταθερότητα των αισθητήρων.

Κατά τις μετρήσεις αντίστασης-χρόνου ( $R - t$ ) για τους αισθητήρες πριν την εναπόθεση υμενίων αλουμίνας, παρατηρείται μια έντονη ολίσθηση στις τιμές των αντιστάσεων (drift της αντίστασης προς τα κάτω) καθώς και η ύπαρξη αρκετού θορύβου. Μετά την εναπόθεση των προστατευτικών υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD, παρατηρείται η έντονη βελτίωση του drift των σκαλοπατιών της αντίστασης κατά ην παραμόρφωση καθώς και του έντονου “θορύβου” των μετρήσεων των αισθητήρων. Από τα παραπάνω μπορεί να καταλάβει κανείς, πως οι αισθητήρες μετά την εναπόθεση των υμενίων, καθίστανται πιο “αναίσθητοι” σε εξωτερικούς παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν τις real-time μετρήσεις όπως π.χ ο αέρας, η υγρασία, η θερμοκρασία.

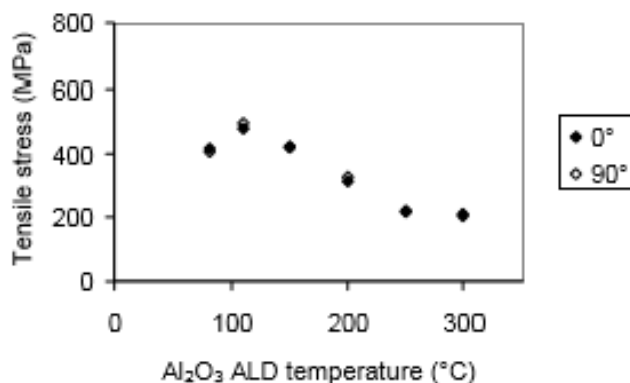
Γενικά, ο παράγοντας ευαισθησίας των αισθητήρων πριν την εναπόθεση των υμενίων Αλουμίνας μετρήθηκε κατά πολύ μικρότερος από τον παράγοντα ευαισθησίας που είχαν οι αισθητήρες παραμόρφωσης μετά την εφαρμογή των υμενίων όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα ( $\Delta R/R_0 - \epsilon$ ). Παρατηρείται ότι οι περισσότεροι αισθητήρες παραμόρφωσης, με διάκενο είτε 5 $\mu\text{m}$  είτε 10 $\mu\text{m}$ , εμφάνισαν μεγαλύτερη/αυξημένη ευαισθησία μετά την εναπόθεση προστατευτικών υμενίων Αλουμίνας – ALD πάχους 3nm/6nm & 10nm. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση της επίστρωσης των 15nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD, αφού όπως φαίνεται και στα δύο παραπάνω διαγράμματα, η επίδραση αυτού του πάχους υμενίων αλουμίνας στους αισθητήρες παραμόρφωσης είχε ως αποτέλεσμα την μείωση του παράγοντα ευαισθησίας. Ίσως τελικά να πρέπει αναφερόμαστε σε ένα οριακό πάχος (~ 6nm-10nm) πάνω από το οποίο η επίδραση των υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD περιορίζει την ευαισθησία του αισθητήρα ενώ ίσα περίπου με αυτή την βελτιώνει. Η μείωση του παράγοντα ευαισθησίας μετά την επίστρωση 15nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD υποδεικνύει την ύπαρξη βραχυκυκλωμάτων στους αισθητήρες νανοσωματιδίων, που οφείλονται είτε στην όχι και τόσο καλή προσαρμογή των υμενίων αλουμίνας ALD επάνω στα νανοσωματίδια είτε στην παρουσία ελαττωμάτων (defects) στα ίδια τα υμενία  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , τα οποία λειτουργούν ως αγωγίμοι δρόμοι για τα  $e^-$  μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων [83].

Η αυξημένη ευαισθησία που επέδειξαν αισθητήρες με επιστρώσεις κυρίως 6nm & 10nm ALD, ίσως να οφείλεται στην υψηλή κάλυψη της επιφάνειας των αισθητήρων, από εναπομείνουσες υδροξυλομάδες, γεγονός που θα μπορούσε να εξηγηθεί από την χαμηλή θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε για τις εναποθέσεις του ALD ( $T=80^\circ\text{C}$ ). Παρατηρήθηκε συγκεκριμένα σε προηγούμενη μελέτη από τους *Groner et al* [81], η ύπαρξη υψηλής συγκέντρωσης υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) στις εναποθέσεις υμενίων αλουμίνας σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $33^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ ). Βρέθηκε πως όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία της εναπόθεσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση μορίων υδρογόνου που εμπεριέχουν τα υμενία ALD. Αυτή η αυξημένη συγκέντρωση υδρογόνου σχετίζεται άμεσα με την χαμηλή πυκνότητα των υμενίων αλουμίνας ALD

που εναποτίθενται σε χαμηλές θερμοκρασίες εναποθέσεων [81]. Συνεπώς όπως αναφέραμε, σε χαμηλές θερμοκρασίες εναποθέσεων ALD η κάλυψη της επιφάνειας από υδροξυλομάδες είναι υψηλή. Επιπροσθέτα, η αντίδραση του TMA με τις επιφανειακές ομάδες Al-OH δεν μπορεί να ολοκληρωθεί πλήρως σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως γνωρίζουμε και από τη βιβλιογραφία. Κατά τη διάρκεια δηλαδή των εναποθέσεων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD οι διάφορες υδροξυλομάδες (Al-OH) μπορεί να συγκεντρωθούν/συσσωρευθούν στο αναπτυσσόμενο υμένιο και να επιφέρουν αλλαγές στα νανοσωματίδια (αλλαγή απόστασης/μεγέθους). Επομένως δηλαδή μπορεί να χρειάζεται είτε μεγαλύτερη θερμοκρασία εναπόθεσης είτε κάποια περαιτέρω ξήρανση ώστε να απομακρυνθούν επιτυχώς οι επιπλέον αυτές υδροξυλομάδες [81]. Έτσι, ο αυξημένος  $\alpha_{\text{FACTOR}}$  των αισθητήρων μετά την εναπόθεση των υμενίων αλουμίνας, ίσως να οφείλεται στη επιπλέον “διόγκωση” των νανοσωματιδίων Pt που προκαλείται από την ίδια την διαδικασία του ALD. Δεν έχει βρεθεί σχετική βιβλιογραφία επί του θέματος, και για αυτό χρήζει περαιτέρω μελέτη η επίδραση του πάχους των υμενίων αλουμίνας-ALD στον παράγοντα ευαισθησίας των αισθητήρων παραμόρφωσης.

Ένας άλλος παράγοντας που θα μπορούσε να συμβάλει στην αυξημένη ευαισθησία των αισθητήρων είναι οι εναπομείνουσες τάσεις (residual stress) που επιφέρει η διαδικασία της εναπόθεσης των υμενίων. Οι εναπομείνουσες τάσεις μπορεί να είναι είτε εφελκυστικές είτε συμπιεστικές πράγμα που εξαρτάται από την μέθοδο εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε (CVD, sputtering, ALD κ.α) αλλά και από τις συνθήκες της (θερμοκρασία, πίεση). Το εναπομείναν στρες που έχει θερμική προέλευση, οφείλεται στην ασυμμετρία της θερμικής διαστολής (thermal mismatch) μεταξύ του υποστρώματος και της εναποτιθέμενης λεπτής μεμβράνης. Οι εναποθέσεις που γίνονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την θερμοκρασία δωματίου προκαλούν αλλαγές στον όγκο του υλικού. Επίσης, το στρες που προκαλείται από την διαδικασία ανάπτυξης πολυκρυσταλλικών υμενίων οφείλεται σε μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές της σύνθεσης π.χ λόγω της συμπύκνωσης του φιλμ. Για τα άμορφα υμένια παρατηρείται συχνά υπολειμματικό στρες, αλλά η προέλευσή του δεν είναι γενικά κατανοητή. Έχει αναφερθεί σε παλαιότερες έρευνες ότι κατά τις εναποθέσεις υμενίων αλουμίνας ALD (καθώς και TiO<sub>2</sub>) δημιουργούνται ενδογενείς τάσεις στο πλέγμα πράγμα που μπορεί να επηρεάσει τη χρησιμότητα των υμενίων αυτών [79,82]. Συγκεκριμένα, τα φιλμ αλουμίνας κατά το στάδιο της εναπόθεσης με τη μέθοδο του ALD, υπόκεινται εφελκυστική τάση/παραμόρφωση (tensile stress) και το στρες στο οποίο υπόβάλλονται έχει τυχαία κατεύθυνση [79,82]. Επίσης, βρέθηκε πως η τιμή της εφελκυστικής τάσης που επιφέρει η διαδικασία του ALD, για εναποθέσεις σε θερμοκρασία T=300<sup>0</sup>C, είναι λογική και ίση με 200 MPa, ενώ για εναποθέσεις υμενίων αλουμίνας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερη όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 5**, γεγονός που πρέπει να ληφθεί υπόψη για τον σχεδιασμό και την κατασκευή των αισθητήρων [82]. Όπως ανέφερα και παραπάνω, το στρες δεν είναι αποτέλεσμα μόνο θερμικής προέλευσης αλλά υπάρχει επιπρόσθετο στρες στις στρώσεις του ALD που προέρχονται από ολόκληρη τη διαδικασία ανάπτυξης ALD: αν το στρες ήταν καθαρά θερμικό αποτέλεσμα, θα

έπρεπε να πάρει την τιμή μηδέν σε θερμοκρασία δωματίου. Θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε συνεπώς, πως η αύξηση του παράγοντα ευαισθησίας για αισθητήρες επικαλυμένους με πολύ λεπτά υμενία αλουμίνας, οφείλεται στο υψηλό εναπομείναν εφελκυστικό στρες που επιφέρει η διαδικασία του ALD για χαμηλές θερμοκρασίες εναποθέσεων ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ) σε συνδιασμό με την ύπαρξη ρωγμών (cracks) που δημιουργούνται κατά την εφαρμογή παραμόρφωσης στους αισθητήρες με φιλμ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD. Υπάρχουν πολύ λίγες αναφορές στη βιβλιογραφία για το εναπομείναν στρες των υμενίων αλουμίνας και περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελλοντικά για την κατανόησή του.

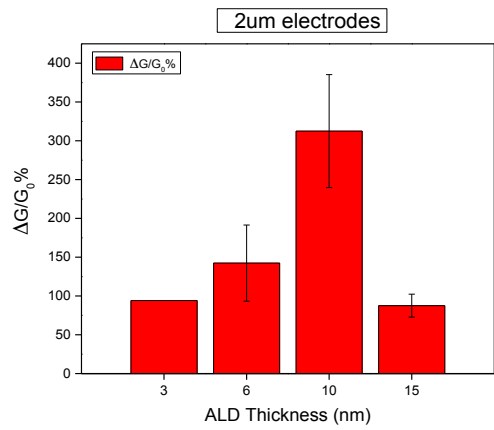


**Εικόνα 5:** Διάγραμμα εφελκυστικής τάσης (tensile stress) του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD συναρτήσει τις θερμοκρασίες εναποθέσεων ALD από άλλη μελέτη [82].

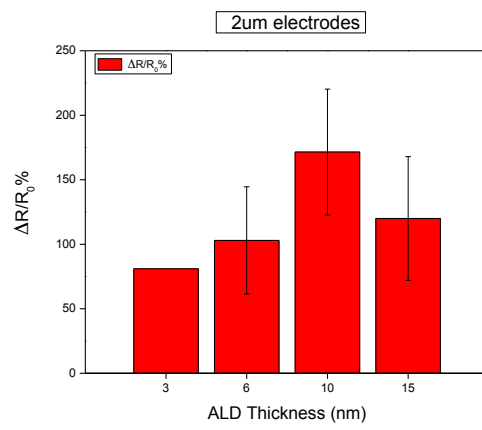
Επίσης, δεν θα μπορούσαμε να παραβλέψουμε την μεγάλη αύξηση των αντιστάσεων των αισθητήρων παραμόρφωσης, μετά την εφαρμογή των υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD ανεξαρτήτως πάχους. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς το οξείδιο του αλουμινίου είναι ένα ηλεκτρικά μονωτικό υλικό με υψηλή ειδική αντίσταση, προσφέροντας υψηλή αντοχή/αντίσταση στην αγωγιμότητα του ηλεκτρισμού. Αυτή η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση μετά την εφαρμογή υμενίων αλουμίνας υποδεικνύει ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων πιθανότατα να περιορίζεται (στις συνδέσεις/junctions) μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων Pt, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη υψηλών αντιστάσεων επαφής και/ή υψηλές αντιστάσεις σήραγγος ( $R_{\text{TUNNELING}}$ ) μεταξύ των νανοσωματιδίων [83].

Στο επόμενο **Διαγράμμα 11 (i)-(viii)** απεικονίζεται η μεταβολή του  $g_{\text{factor}}$  ( $\Delta g/g_0\%$ ) και της αντίστασης ( $\Delta R/R_0\%$ ) συναρτήσει των διαφορετικών παχών υμενίων αλουμίνας (3nm/6nm/10nm & 15nm) που εναποτέθηκαν στους αισθητήρες παραμόρφωσης με διάκενα ηλεκτροδίων 2μm/5μm/10μm και 30μm.

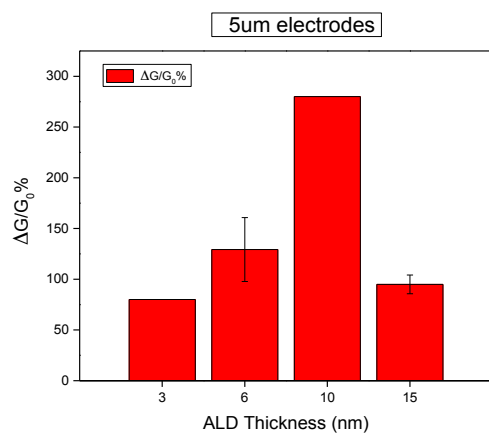




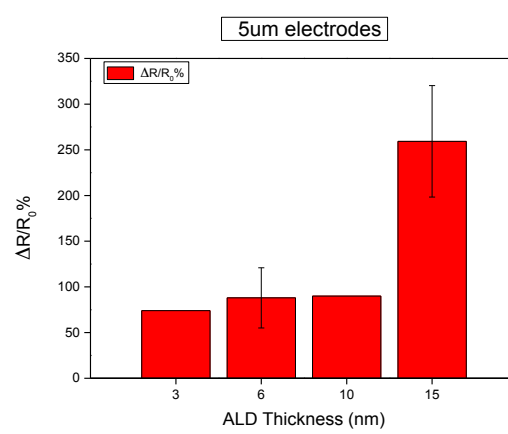
(i)



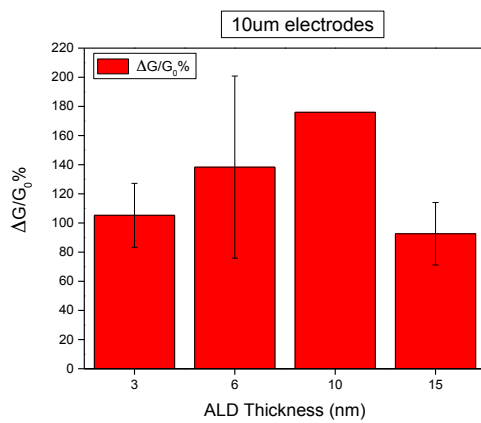
(ii)



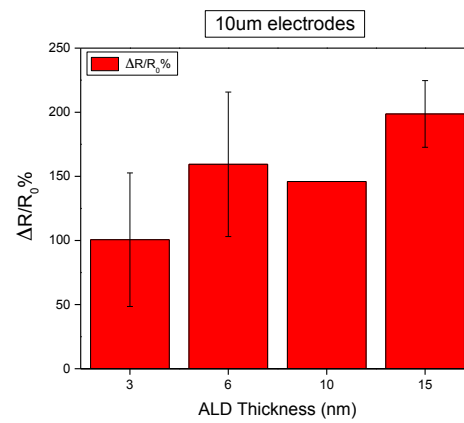
(iii)



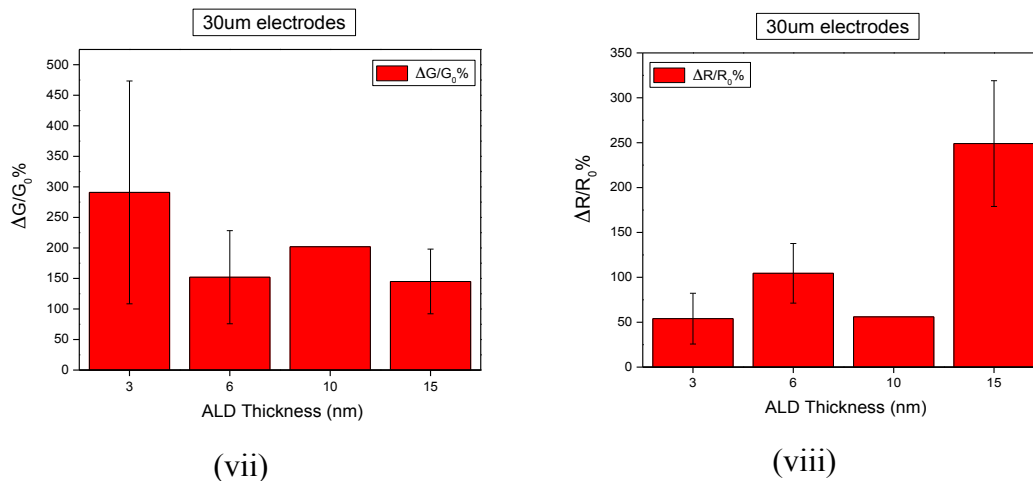
(iv)



(v)



(vi)



**Διάγραμμα 11:** Διάγραμμα της κανονικοποιημένης επί τοις % μεταβολής του παράγοντα ευαισθησίας και της αντίστασης συναρτήσει των διαφορετικών παχών υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD ( $\Delta g/g_0\%$ ,  $\Delta R/R_0\%$  - ALD Thickness) για (i)-(ii) ηλεκτρόδια με διάκενο 2 $\mu\text{m}$ , (iii)-(iv) ηλεκτρόδια με διάκενο 5 $\mu\text{m}$ , (v)-(vi) ηλεκτρόδια με διάκενο 10 $\mu\text{m}$  και (vii)-(viii) ηλεκτρόδια με διάκενο 30 $\mu\text{m}$ .

Παρατηρώντας το **Διάγραμμα 11**, και κυρίως τα διαγράμματα (i), (iii) & (v) που αφορούν ηλεκτρόδια με 2 $\mu\text{m}$ /5 $\mu\text{m}$  και 10 $\mu\text{m}$  διάκενο, μπορεί να καταλάβει κανείς, ότι όσο το πάχος των υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD αυξάνεται, μεγαλώνει η επί τοις % μεταβολή του παράγοντα ευαισθησίας αλλά και της αντίστασης. Αυτή η αυξητική μεταβολή του  $g_{\text{factor}}$  είναι έντονη μέχρι και την εναπόθεση υμενίων αλουμίνας πάχους 10nm, ενώ πάνω από το πάχος αυτό, δηλαδή στα 15nm αλουμίνας, παρατηρείται κυρίως μείωση της αυξητικής αυτής μεταβολής, του  $g_{\text{factor}}$ . Ακόμη, από τα διαγράμματα (iv), (vi) φαίνεται ξεκάθαρα η σταδιακή αύξηση της μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει των διάφορων παχών υμενίων αλουμίνας. Το διαγράμμα του παράγοντα ευαισθησίας (vii), που αφορά ηλεκτρόδια με διάκενο 30 $\mu\text{m}$ , δεν παρουσίασε παρόμοια αυξητική συμπεριφορά για τα διάφορα πάχη υμενίων αλουμίνας – ALD συγκριτικά με τα υπόλοιπα διάκενα.

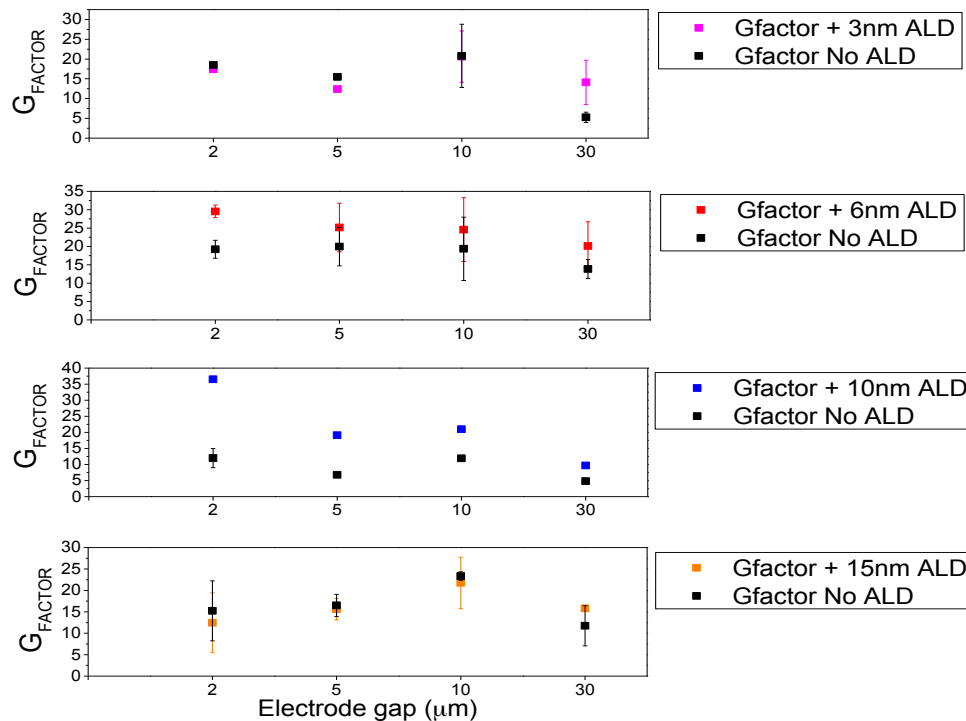
Τα παραπάνω διαγράμματα αφορούν τα πιο αξιόπιστα δείγματα που μετρήθηκαν σε παραμόρφωση πριν και μετά την εναπόθεση των υμενίων αλουμίνας. Από τους συνολικά 39 αισθητήρες παραμόρφωσης που κατασκευάστηκαν, οι 17 θεωρήθηκαν ως πιο αξιόπιστοι για τον υπολογισμό του  $g_{\text{factor}}$ . Από αυτούς, θεωρήσαμε πιο αξιόπιστα:

- 8 ηλεκτρόδια με διάκενο 2 $\mu\text{m}$ ,
- 9 ηλεκτρόδια με διάκενο 5 $\mu\text{m}$ ,
- 11 ηλεκτρόδια με διάκενο 10 $\mu\text{m}$  &
- 7 ηλεκτρόδια με διάκενο 30 $\mu\text{m}$ .

Συνολικά δηλαδή 35 ηλεκτρόδια μπορέσαμε να εμπιστευθούμε για να εξάγουμε τα συμπεράσματά μας. Από αυτά, 12 ηλεκτρόδια παρουσίασαν πτώση στον παράγοντα ευαισθησίας μετά την εναπόθεση υμενίων αλουμίνας με πάχη 3nm αλλά κυρίως 15nm. Για το λόγο αυτό οι τιμές για τις μεταβολές  $\Delta g/g_0\%$  εμφανίζονται

κανονικοποιημένες στα παραπάνω διαγράμματα. Επομένως, το 34% των ηλεκτροδίων των αισθητήρων εμφάνισαν μειωμένη ευαισθησία ενώ το 65% αυξημένη. Η μείωση του παράγοντα ευαισθησίας για αυτά τα πάχη οξειδίου του αλουμινίου χρήζει περαιτέρω μελέτης και έρευνας.

Παρακάτω το **Διάγραμμα 12**, το οποίο απεικονίζει την επίδραση των διαφορετικών παχών υμενίων  $Al_2O_3 - ALD$  στον παράγοντα ευαισθησίας των αισθητήρων παραμόρφωσης, για το κάθε διάκενο ηλεκτροδίου.



**Διάγραμμα 12:** Συγκριτικό διάγραμμα μέσω των τιμών του παράγοντα ευαισθησίας συναρτήσει το κάθε διάκενο ηλεκτροδίου (2μm/5μm/10μm & 30μm) των αισθητήρων παραμόρφωσης, πριν και μετά την εναπόθεση διαφορετικών παχών υμενίων  $Al_2O_3 - ALD$  (3nm/6nm/10nm & 15nm).

Θα πρέπει και εδώ να αναφερθεί, ότι στο παραπάνω διάγραμμα οι τιμές των  $g_{factor}$  των αξόνων y των διαγραμμάτων, αποτελούν μετρήσεις μέσω των τιμών των  $g_{factor}$  για κάθε διάκενο ηλεκτροδίου πριν και μετά την εναπόθεση των διαφορετικών παχών υμενίων αλουμίνιας. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν 7 ηλεκτρόδια με 3nm  $Al_2O_3 - ALD$ , 14 ηλεκτρόδια με 6nm  $Al_2O_3 - ALD$ , 5 ηλεκτρόδια με 10nm  $Al_2O_3 - ALD$  και 9 ηλεκτρόδια με 15nm  $Al_2O_3 - ALD$ . Τα σφάλματα είναι σφάλματα μέσω των τιμών.

Η εναπόθεση 3nm & κυρίως 15nm υμενίων  $Al_2O_3 - ALD$  στους αισθητήρες παραμόρφωσης, επέδειξαν μειωμένη ευαισθησία για τα περισσότερα διάκενα ηλεκτροδίων, συγκριτικά με την τιμή του παράγοντα ευαισθησίας των αισθητήρων πριν την εναπόθεση των υμενίων αλουμίνιας.

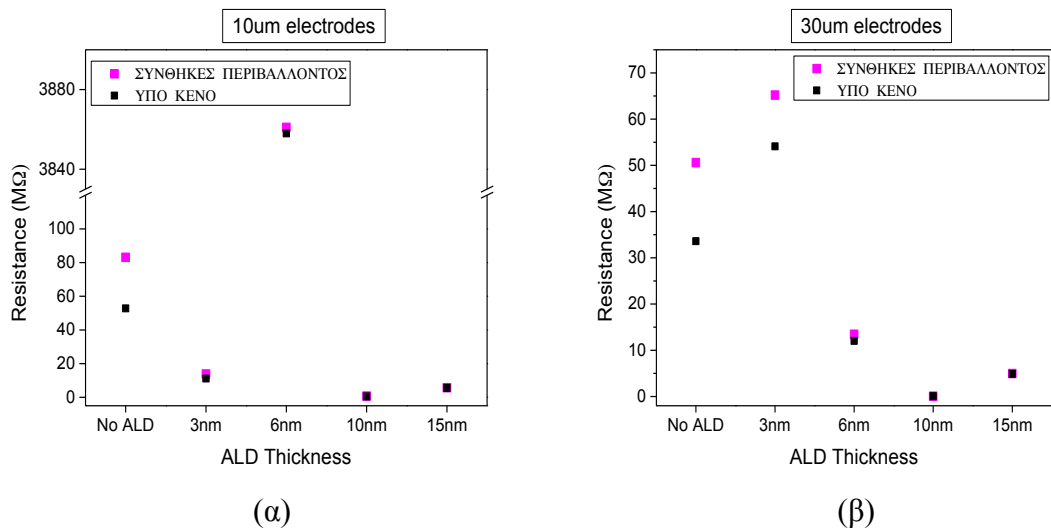
Αντίθετα, σημειώνονται μεγαλύτερες τιμές του παράγοντα ευαισθησίας για όλα τα διάκενα ηλεκτροδίων των αισθητήρων, μετά την εναπόθεση υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ALD με πάχη είτε 6nm είτε 10nm, συγκριτικά με τις τιμές του παράγοντα ευαισθησίας που αποκτήθηκε πριν τις εναποθέσεις.

Τέλος, πάρθηκαν μετρήσεις (I-V) για ηλεκτρόδια με διάκενο 10 $\mu\text{m}$  και 30 $\mu\text{m}$  σε θερμοκρασία δωματίου, για δείγματα-αισθητήρες με 3nm, 6nm, 10nm, 15nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αλλά και χωρίς την επίστρωση υμενίων αλουμίνας – ALD. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θάλαμο κενού και οι μετρήσεις πάρθηκαν αρχικά σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (δηλαδή “με κάποια ποσοστά υγρασίας”) ενώ στη συνέχεια υπό κενό (“με λιγότερα ποσοστά υγρασίας” αν θεωρήσουμε πως το κενό λειτουργεί ως ξηραντήρας). Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι αντιστάσεις τους. Τα δείγματα για την περίπτωση των μετρήσεων υπό κενό, αφέθηκαν στο κενό για 2 ώρες προτού ξεκινήσουν οι μετρήσεις.

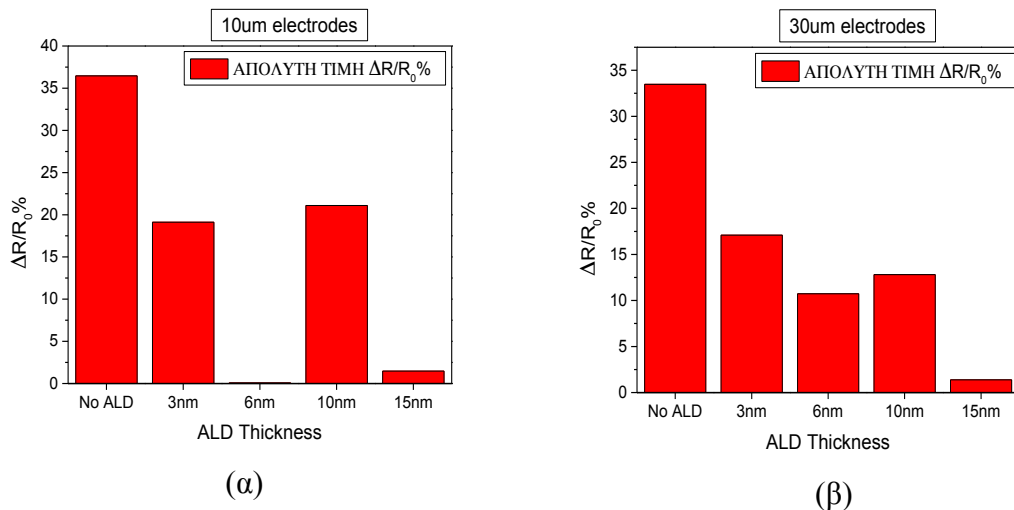
Όπως φαίνεται παρακάτω από το *Διάγραμμα 13*, γενικά, οι αντιστάσεις των αισθητήρων και για τα 2 διάκενα ηλεκτροδίων ανεξάρτητα του πάχους των υμενίων αλουμίνας, σε συνθήκες κενού, είναι χαμηλότερες από τις αντιστάσεις που υπολογίστηκαν για τους αισθητήρες σε κανονικές συνθήκες. Ειδικότερα, ο αισθητήρας χωρίς την επίστρωση προστατευτικού υμενίου αλουμίνας (No ALD), παρουσίασε υψηλότερη αντίσταση σε συνθήκες περιβάλλοντος (μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας) από ότι σε συνθήκες κενού (λιγότερα ποσοστά υγρασίας), πράγμα που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία για αισθητήρες υγρασίας-παραμόρφωσης νανοσωματιδίων (humidity strain sensors) [69]. Αναφέρεται συγκεκριμένα για δείγματα χωρίς την επικάλυψη ALD, ότι όταν η σχετική υγρασία αυξάνεται από 0% σε 60%, αυξάνεται και η αρχική αντίσταση των αισθητήρων (χωρίς παραμόρφωση) περίπου κατά 20% [69]. Όταν η σχετική υγρασία αυξάνεται, τότε αυξάνονται οι αποστάσεις των κέντρων των νανοσωματιδίων και οι ενδοσωματιδιακές αποστάσεις τους (λόγω της απορρόφησης των μορίων νερού) και συνεπώς αυξάνεται και η αντίσταση. Αυτό υποστηρίζει ότι η άυξηση της αντίστασης οφείλεται στο “πρήξιμο ή swelling” των νανοσωματιδίων, όταν οι αισθητήρες παραμόρφωσης εκτίθενται από συνθήκες κενού σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος δηλαδή όταν η σχετική υγρασία αυξάνεται. Ακόμα, θα ανέμενε κανείς από τη βιβλιογραφία πως ο παράγοντας ευαισθησίας για το δείγμα χωρίς την επίστρωση ALD θα είναι μεγαλύτερος σε συνθήκες περιβάλλοντος (περισσότερα ποσοστά υγρασίας) από ότι σε συνθήκες κενού (λιγότερα ποσοστά υγρασίας) [69].

Είναι αξιοπρόσεκτο επίσης από το *Διάγραμμα 13 & 14*, πως όσο το πάχος των υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μεγαλώνει, μικραίνει η διαφορά των τιμών των αντιστάσεων των αισθητήρων, για τις 2 συνθήκες (κενού και συνθήκες περιβάλλοντος). Καταλαβαίνουμε πως η παρουσία των υμενίων αλουμίνας και συνεπώς η αύξηση του πάχους τους (~6nm–15nm), ενισχύει τη σταθερότητα των αισθητήρων ως προς την αντίσταση, καθώς οι μεταβολές  $\Delta R/R_0\%$  στις 2 συνθήκες (κενού και περιβάλλοντος)

είναι πολύ μικρές συγκριτικά με αυτές που αφορούν δείγματα κυρίως χωρίς επίστρωση ALD (No ALD) και με 3nm ALD.



**Διάγραμμα 13:** Διαγράμματα αντίστασης - πάχους υμενίων ALD (R-ALD Thickness), σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος και σε συνθήκες κενού για δείγματα με επίστρωση υμενίων αλουμίνας ALD πάχους 0nm/3nm/6nm/10nm/15nm για ηλεκτρόδια με (α) 10μm και (β) 30μm διάκενο. Όλες οι μετρήσεις πάρθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.



**Διάγραμμα 14:** Διαγράμματα της ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει του πάχους των υμενίων αλουμίνας ALD (0nm/3nm/6nm/10nm/15nm) για συνθήκες περιβάλλοντος και συνθήκες κενού για ηλεκτρόδια με διάκενο (α) 10μm και (β) 30μm. Το  $\Delta R/R_0\%$  υπολογίστηκε από τον τύπο  $\Delta R/R_0 = (R_{κενό} - R_{περιβ})/R_{περιβ}$ .

Επιπρόσθετα, παρατηρείται από το **Διαγράμμα 14**, πως το δείγμα χωρίς την επίστρωση προστατευτικού υμενίου αλουμίνας (No ALD), παρουσίασε τη μεγαλύτερη μεταβολή της αντίστασης (μείωση κατά ~35%) κατά τις μετρήσεις των δειγμάτων από κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος σε συνθήκες κενού. Αντίθετα, ο αισθητήρας με την επίστρωση 15nm  $Al_2O_3$ , παρουσίασε τη μικρότερη μεταβολή στην τιμή της αντίστασης (μείωση κατά ~1.4%) πράγμα που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [69]. Από τη βιβλιογραφία συγκεκριμένα βρέθηκε για αισθητήρες

παραμόρφωσης νανοσωματιδίων επικαλυμμένους με στρώσεις από PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KPT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (πάχος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50nm), πως όσο η σχετική υγρασία αυξάνεται (από 20% σε 60%) η μεταβολή της αντίστασης είναι μικρότερη από 1% [82]. Αυτή η πολύ μικρή αλλαγή της αντίστασης της τάξης του ~1%, για την περίπτωση κυρίως των 15nm ALD υποδεικνύει πως τα υμένια 15nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> λειτουργούν ως αποτελεσματικοί φραγμοί υγρασίας στους αισθητήρες παραμόρφωσης [82]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση των 6nm ALD όπου παρατηρείται μια ακόμα πιο μικρή μεταβολή των τιμών των αντιστάσεων, δηλαδή μείωση κατά ~0.08% (κυρίως για την περίπτωση (α) ηλεκτρόδια με 10μm διάκενο). Για τις μετρήσεις και την κατασκευή των παραπάνω διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 5 αισθητήρες, ένας για κάθε πάχος (0nm/3nm/6nm/10nm/15nm). Για το λόγο αυτόν και για να μπορούμε να εξάγουμε κάποιο συμπέρασμα με σιγουριά, περαιτέρω μετρήσεις χρειάζεται να παρθούν σε παραπάνω δείγματα.

## 4.2 «Συνοπτικά»

Από την μελέτη που έγινε για τους αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων πλατίνας, με και χωρίς την επικάλυψη υμενίων αλουμίνας ALD παρατηρήθηκαν τα εξής:

- ✓ Λιγότερο αγώγιμοι αισθητήρες είναι πιο ευαίσθητοι σε αυξομειώσεις των ενδο-αποστάσεων των νανοσωματιδίων λόγω λιγότερων αγώγιμων μονοπατιών διαμέσου του φιλμ.
- ✓ Τα λεπτά υμένια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζονται να παθητικοποιούν την επιφάνεια των νανοσωματιδίων από περιβαλλοντικούς παράγοντες (υγρασία, αέρας, αποθήκευση), προσφέροντας βραχυπρόθεσμη σταθερότητα στην απόδοση του αισθητήρα.
- ✓ Ο θόρυβος και η ολίσθηση της αντίστασης τείνει να μειώνεται μετά από τις εναποθέσεις υμενίων ALD.
- ✓ Η ευαισθησία των αισθητήρων φαίνεται πως επηρεάζεται από τις επιστρώσεις υμενίων ALD, συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση της ευαισθησίας μέχρι το πάχος των 10nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $g_{FACTOR} \sim 20-25$ ).
- ✓ Οι αντιστάσεις των αισθητήρων μετρήθηκαν υψηλότερες μετά την εφαρμογή των υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους αισθητήρες παραμόρφωσης.
- ✓ Η αύξηση του πάχους των υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> συντελεί στην αποτελεσματικότητά τους ως φραγμός της υγρασίας.
- ✓ Θα πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω πειράματα για τον προσδιορισμό της επίδρασης των υμενίων ALD στην ευαισθησία των αισθητήρων και στην παθητικοποίηση των εύκολα οξειδωμένων υλικών

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Fraden, J. (2010). *Handbook of modern sensors* (Vol. 3). New York: Springer.
- [2] Δ. Τσουκαλάς, *Μίκρο-Νάνο αισθητήρες*, Τομέας Φυσικής Σ.Ε.Μ.Φ.Ε, Ε.Μ.Π. 2010.
- [3] Binns, C., Blackman, J. A., & Blackman, J. A. (2009). *Metallic Nanoparticles*.
- [4] Ε.Ν Οικονομου, *Solid State Physics. Vol. II: Order, Disorder, Correlations*, Crete University Press, 2003.
- [5] Rao, C. N. R., Thomas, P. J., & Kulkarni, G. U. (2007). *Nanocrystals*. New Delhi, India: Springer.
- [6] Δ. Σπύρου (2016). Μελέτη αισθητήρων νανοσωματιδίων με χρήση υπολογιστικών μεθόδων.
- [7] Ε. Σκοτάδης (2014). Αυτο-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες.
- [8] Simmons, J. G. (1964). Generalized Thermal J-V Characteristic for the Electric Tunnel Effect. *Journal of Applied Physics*, 35(9), 2655-2658.
- [9] Simmons, J. G. (1963). Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of applied physics*, 34(6), 1793-1803.
- [10] Quinn, A. J., Beecher, P., Iacopino, D., Floyd, L., De Marzi, G., Shevchenko, E. V., ... & Redmond, G. (2005). Manipulating the charging energy of nanocrystal arrays. *Small*, 1(6), 613-618.
- [11] Quinn, A. J., & Redmond, G. (2005). Artificial atom solids based on metal nanocrystals: Formation and electrical properties. *Progress in solid state chemistry*, 33(2), 263-277.
- [12] Zabet-Khosousi, A., & Dhirani, A. A. (2008). Charge transport in nanoparticle assemblies. *Chemical reviews*, 108(10), 4072-4124.
- [13] Middleton, A. A., & Wingreen, N. S. (1993). Collective transport in arrays of small metallic dots. *Physical review letters*, 71(19), 3198.
- [14] Δ. Τσουκαλάς, *Μικροσυστήματα και Τεχνολογία: Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> Διαδικασίες Κατασκευής Μικροηλεκτρικών και Μικρομηχανικών Διατάξεων*, Τομέας Φυσικής Σ.Ε.Μ.Φ.Ε, Ε.Μ.Π.
- [15] “Τεχνικές για την εναπόθεση λεπτών υμενίων”, Σημειώσεις του μεταπτυχιακού μαθήματος “Εργαστηριακές τεχνικές και Νανοϋλικά”, Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε, ΕΜΠ
- [16] Note, A. (1998). 078," Strain Guage Measurement-A Tutorial. *National*

*Instrument Corporation. 341023C-01.*

- [17] I. Καλόμοιρος, Σ. Μπουλαδάκης, I. Πεταλάς, *Έλεγχος Κυκλωμάτων και Μετρήσεων με H/Y*, Αθήνα, Εκδόσεις Τζιόλα, 2002.
- [18] Barlian, A. A., Park, W. T., Mallon, J. R., Rastegar, A. J., & Pruitt, B. L. (2009). Review: Semiconductor piezoresistance for microsystems. *Proceedings of the IEEE*, 97(3), 513-552.
- [19] Wilson, J. S. (2004). *Sensor technology handbook*. Elsevier.
- [20] Smith, C. S. (1954). Piezoresistance effect in silicon and germanium. *Phys. Rev*, 94(1), 42-49.
- [21] He, R., & Yang, P. (2006). Giant piezoresistance effect in silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 1(1), 42-46.
- [22] Middelhoek, S. (1994). Quo vadis silicon sensors? *Sensors and Actuators A: Physical*, 41(1-3), 1-8.
- [23] Maune, H., & Bockrath, M. (2006). Elastomeric carbon nanotube circuits for local strain sensing. *Applied Physics Letters*, 89(17), 173131.
- [24] Chang, F. Y., Wang, R. H., Yang, H., Lin, Y. H., Chen, T. M., & Huang, S. J. (2010). Flexible strain sensors fabricated with carbon nano-tube and carbon nano-fiber composite thin films. *Thin Solid Films*, 518(24), 7343-7347.
- [25] Herrmann, J., Müller, K. H., Reda, T., Baxter, G. R., Raguse, B. D., De Groot, G. J. J. B., ... & Wieczorek, L. (2007). Nanoparticle films as sensitive strain gauges. *Applied Physics Letters*, 91(18), 183105.
- [26] Tanner, J. L., Mousadakos, D., Giannakopoulos, K., Skotadis, E., & Tsoukalas, D. (2012). High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles. *Nanotechnology*, 23(28), 285501.
- [27] Neugebauer, C. A., & Webb, M. B. (1962). Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films. *Journal of Applied Physics*, 33(1), 74-82.
- [28] Δ. Μουσαδάκος, (2011). *Αισθητήρες παραμόρφωσης αποτελούμενοι από σύνολα νανοσωματιδίων* (Master's thesis).
- [29] Müller, K. H., Herrmann, J., Raguse, B., Baxter, G., & Reda, T. (2002). Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules. *Physical Review B*, 66(7), 075417.
- [30] Sangeetha, N. M., Decorde, N., Viallet, B., Viau, G., & Ressler, L. (2013). Nanoparticle-based strain gauges fabricated by convective self assembly: Strain sensitivity and hysteresis with respect to nanoparticle sizes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(4), 1935-1940.
- [31] Moreira, H., Grisolia, J., Sangeetha, N. M., Decorde, N., Farcau, C., Viallet,



B., & Ressler, L. (2013). Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges. *Nanotechnology*, 24(9), 095701.

[32] Segev-Bar, M., Landman, A., Nir-Shapira, M., Shuster, G., & Haick, H. (2013). Tunable touch sensor and combined sensing platform: Toward nanoparticle-based electronic skin. *ACS applied materials & interfaces*, 5(12), 5531-5541.

[33] Dobie, W. B. & Isaac Peter, C. G. (1948) *Electric Resistance Strain Gauges*, English Universities Press Limited.

[34] Yamada, T., Hayamizu, Y., Yamamoto, Y., Yomogida, Y., Izadi-Najafabadi, A., Futaba, D. N., & Hata, K. (2011). A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nature nanotechnology*, 6(5), 296-301.

[35] Mattmann, C., Clemens, F., & Tröster, G. (2008). Sensor for measuring strain in textile. *Sensors*, 8(6), 3719-3732.

[36] Xiao, X., Yuan, L., Zhong, J., Ding, T., Liu, Y., Cai, Z., ... & Wang, Z. L. (2011). High-Strain Sensors Based on ZnO Nanowire/Polystyrene Hybridized Flexible Films. *Advanced materials*, 23(45), 5440-5444.

[37] Cao, J., Wang, Q., & Dai, H. (2003). Electromechanical properties of metallic, quasimetallic, and semiconducting carbon nanotubes under stretching. *Physical review letters*, 90(15), 157601.

[38] Li, X., Zhang, R., Yu, W., Wang, K., Wei, J., Wu, D., ... & Ruoff, R. S. (2012). Stretchable and highly sensitive graphene-on-polymer strain sensors. *Scientific reports*, 2, 870.

[39] Zhou, J., Gu, Y., Fei, P., Mai, W., Gao, Y., Yang, R., ... & Wang, Z. L. (2008). Flexible piezotronic strain sensor. *Nano letters*, 8(9), 3035-3040.

[40] Goustouridis, D., Tsoukalas, D., Normand, P., Kontos, A. G., Raptis, Y., & Anastassakis, E. (1999). Parameters influencing the flatness and stability of capacitive pressure sensors fabricated with wafer bonding. *Sensors and Actuators A: Physical*, 76(1), 403-408.

[41] Yin, J., Hu, P., Luo, J., Wang, L., Cohen, M. F., & Zhong, C. J. (2011). Molecularly mediated thin film assembly of nanoparticles on flexible devices: electrical conductivity versus device strains in different gas/vapor environment. *ACS nano*, 5(8), 6516-6526.

[42] T. Suntola and J. Antson, U.S. Patent No. 4 058 430 (15 November 1977).

[43] Puurunen, R. L. (2005). Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of applied physics*, 97(12), 9.

[44] Shevjakov, A. M., Kuznetsova, G. N., & Aleskovskii, V. B. (1965, November). Chemistry of high temperature materials. In *Proceedings of the second USSR conference on high-temperature chemistry of oxides, Leningrad, USSR* (pp. 26-29).

- [45] M. Ritala and M. Leskelä, in *Handbook of Thin Film Materials*, edited by H. S. Nalwa Academic, San Diego, 2002 , Vol. 1, pp. 103–159.
- [46] Hoivik, N. D., Elam, J. W., Linderman, R. J., Bright, V. M., George, S. M., & Lee, Y. C. (2003). Atomic layer deposited protective coatings for microelectromechanical systems. *Sensors and Actuators A: Physical*, 103(1), 100-108.
- [47] Miller, D. C., Herrmann, C. F., Maier, H. J., George, S. M., Stoldt, C. R., & Gall, K. (2005). Intrinsic stress development and microstructure evolution of Au/Cr/Si multilayer thin films subject to annealing. *Scripta materialia*, 52(9), 873-879.
- [48] Mayer, T. M., Elam, J. W., George, S. M., Kotula, P. G., & Goeke, R. S. (2003). Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for microelectromechanical devices. *Applied Physics Letters*, 82(17), 2883-2885.
- [49] Herrmann, C. F., DelRio, F. W., Bright, V. M., & George, S. M. (2005). Conformal hydrophobic coatings prepared using atomic layer deposition seed layers and non-chlorinated hydrophobic precursors. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(5), 984.
- [50] Tripp, M. K., Herrmann, C. F., George, S. M., & Bright, V. M. (2004). Ultra-thin multilayer nanomembranes for short wavelength deformable optics. In *Micro Electro Mechanical Systems, 2004. 17th IEEE International Conference on.(MEMS)* (pp. 77-80). IEEE.
- [51] Liu, L. L., Mukdadi, O. M., Tripp, M. K., Herrmann, C. F., Hertzberg, J. R., George, S. M., ... & Shandas, R. (2008). Atomic layer deposition for fabricating capacitive micromachined ultrasonic transducers: initial characterization. *Sensors Mater*, 20(1), 15-34.
- [52] Miikkulainen, V., Leskelä, M., Ritala, M., & Puurunen, R. L. (2013). Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics*, 113(2), 2.
- [53] R. Palai, Lecture note “*Thin Film Science Technology*” FISI 8992 course, University of Puerto Rico (2013).
- [54] Higashi, G. S., & Fleming, C. G. (1989). Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectrics. *Applied Physics Letters*, 55(19), 1963-1965.
- [55] Fan, J. F., Sugioka, K., & Toyoda, K. (1991). Low-temperature growth of thin films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sequential surface chemical reaction of trimethylaluminum and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Japanese journal of applied physics*, 30(6B), L1139.
- [56] George, S. M., Ott, A. W., & Klaus, J. W. (1996). Surface chemistry for atomic layer growth. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13121-13131.
- [57] Yun, S. J., Lee, K. H., Skarp, J., Kim, H. R., & Nam, K. S. (1997). Dependence of atomic layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films characteristics on growth temperature and Al precursors of Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and AlCl<sub>3</sub>. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(6), 2993-2997.

- [58] Gusev, E. P., Copel, M., Cartier, E., Baumvol, I. J. R., Krug, C., & Gribelyuk, M. A. (2000). High-resolution depth profiling in ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si. *Applied Physics Letters*, 76(2), 176-178.
- [59] Buchanan, D. A., Gusev, E. P., Cartier, E., Okorn-Schmidt, H., Rim, K., Gribelyuk, M. A., ... & Bojarczuk, N. (2000). IEEE Int. Electron Devices Meet. *Tech. Dig*, 223.
- [60] Kim, J. B., Kwon, D. R., Chakrabarti, K., Lee, C., Oh, K. Y., & Lee, J. H. (2002). Improvement in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric behavior by using ozone as an oxidant for the atomic layer deposition technique. *Journal of applied physics*, 92(11), 6739-6742.
- [61] Ferguson, J. D., Weimer, A. W., & George, S. M. (2004). Atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on polyethylene particles. *Chemistry of materials*, 16(26), 5602-5609.
- [62] Kim, S. K., Lee, S. W., Hwang, C. S., Min, Y. S., Won, J. Y., & Jeong, J. (2006). Low temperature (< 100 C) deposition of aluminum oxide thin films by ALD with O<sub>3</sub> as oxidant. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5), F69-F76.
- [63] Cooper, R., Upadhyaya, H. P., Minton, T. K., Berman, M. R., Du, X., & George, S. M. (2008). Protection of polymer from atomic-oxygen erosion using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition coatings. *Thin Solid Films*, 516(12), 4036-4039.
- [64] Finch, D. S., Oreskovic, T., Ramadurai, K., Herrmann, C. F., George, S. M., & Mahajan, R. L. (2008). Biocompatibility of atomic layer-deposited alumina thin films. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 87(1), 100-106.
- [65] Miller, D. C., Foster, R. R., Jen, S. H., Bertrand, J. A., Cunningham, S. J., Morris, A. S., ... & Dunn, M. L. (2010). Thermo-mechanical properties of alumina films created using the atomic layer deposition technique. *Sensors and Actuators A: Physical*, 164(1), 58-67.
- [66] Richter, A., Benick, J., Hermle, M., & Glunz, S. W. (2011). Excellent silicon surface passivation with 5 Å thin ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers: Influence of different thermal post-deposition treatments. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 5(5-6), 202-204.
- [67] Vermang, B., Rothschild, A., Racz, A., John, J., Poortmans, J., Mertens, R., ... & Roozeboom, F. (2011). Spatially separated atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a new option for high-throughput Si solar cell passivation. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(6), 733-739.
- [68] Lu, J., Liu, B., Greeley, J. P., Feng, Z., Libera, J. A., Lei, Y., ... & Elam, J. W. (2012). Porous alumina protective coatings on palladium nanoparticles by self-poisoned atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 24(11), 2047-2055.
- [69] Digianantonio, L., Gauvin, M., Alnasser, T., Babonneau, D., Viallet, B., Grisolia, J., ... & Ressler, L. (2016). Influence of the Humidity on Nanoparticle-Based Resistive Strain Gauges. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(10), 5848-5854.

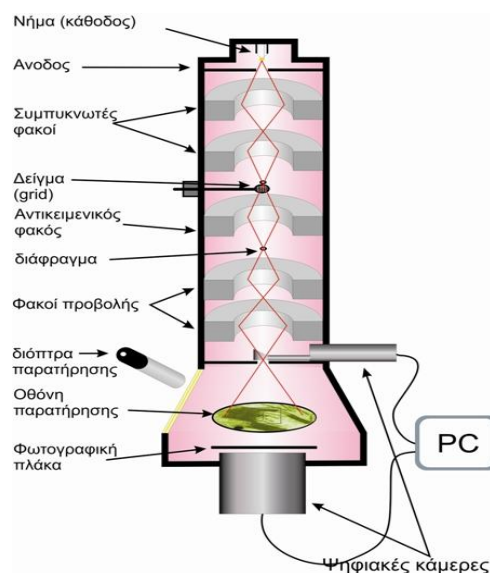
- [70] Tripp, M. K., Stampfer, C., Miller, D. C., Helbling, T., Herrmann, C. F., Hierold, C.,... & Bright, V. M. (2006). The mechanical properties of atomic layer deposited alumina for use in micro-and nano-electromechanical systems. *Sensors and Actuators A: Physical*, 130, 419-429.
- [71] Zhang, L., Jiang, H. C., Liu, C., Dong, J. W., & Chow, P. (2007). Annealing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by atomic layer deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(12), 3707.
- [72] Puurunen, R. L. (2003). Growth per cycle in atomic layer deposition: a theoretical model. *Chemical Vapor Deposition*, 9(5), 249-257.
- [73] Μποτζακάκη, Μ. (2015). *Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός οξειδίων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς σε διατάξεις MOS p-Ge* (Doctoral dissertation).
- [74] Johnson, R. W., Hultqvist, A., & Bent, S. F. (2014). A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials today*, 17(5), 236-246.
- [75] Atomic Layer Deposition, A tutorial by Cambridge Nanotech Inc.
- [76] Lambe, J., & Jaklevic, R. C. (1969). Charge-quantization studies using a tunnel capacitor. *Physical Review Letters*, 22(25), 1371.
- [77] Yang, J. S., Sung, J. H., & Beom-Hoan, O. (2010). Novel elastic scattering model for the understanding of the Anomalous transmittance for Au nanoparticle layer. *Optics express*, 18(13), 13418-13424.
- [78] Ancona, M. G., Snow, A. W., Foos, E. E., Kruppa, W., & Bass, R. (2006). Scaling properties of gold nanocluster chemiresistor sensors. *IEEE Sensors Journal*, 6(6), 1403-1414.
- [79] Ylivaara, O. M., Liu, X., Kilpi, L., Lyytinen, J., Schneider, D., Laitinen, M., ... & Haimi, E. (2014). Aluminum oxide from trimethylaluminum and water by atomic layer deposition: the temperature dependence of residual stress, elastic modulus, hardness and adhesion. *Thin Solid Films*, 552, 124-135.
- [80] Ott, A. W., Klaus, J. W., Johnson, J. M., & George, S. M. (1997). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film growth on Si (100) using binary reaction sequence chemistry. *Thin Solid Films*, 292(1), 135-144.
- [81] Groner, M. D., Fabreguette, F. H., Elam, J. W., & George, S. M. (2004). Low-temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 16(4), 639-645.
- [82] Puurunen, R. L., Saarilahti, J., & Kattelus, H. (2007). Implementing ALD layers in MEMS processing. *ECS Transactions*, 11(7), 3-14.
- [83] Puyoo, E., Malhaire, C., Thomas, D., Rafaël, R., R'Mili, M., Malchère, A., ... & Le Berre, M. (2017). Metallic nanoparticle-based strain sensors elaborated by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 110(12), 123103.
- [84] Vandalon, V., & Kessels, W. M. M. (2016). What is limiting low-temperature

atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ? A vibrational sum-frequency generation study. *Applied Physics Letters*, 108(1), 011607.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### A. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών. Στην συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, δέσμη ηλεκτρονίων, ομοιόμορφης κατανομής πυκνότητας ρεύματος, προερχόμενη από κάθοδο οδηγείται και προσπίπτει με την βοήθεια μαγνητικών φακών σε ένα λεπτό δισκίο δείγματος. Στη συνέχεια, τα διερχόμενα από το δείγμα ηλεκτρόνια κατευθύνονται και μετατρέπονται, μέσω συγκεντρωτικών φακών, σε εικόνα ή σε διάγραμμα περίθλασης πάνω σε οθόνη φθορισμού [1,3]. Παρακάτω, παρουσιάζεται σχηματικά η μορφή ενός μικροσκοπίου διέλευσης στο οποίο διακρίνονται τα κύρια μέρη του αλλά και η πορεία της ηλεκτρονικής δέσμης.



**Σχήμα A:** σχηματική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM)

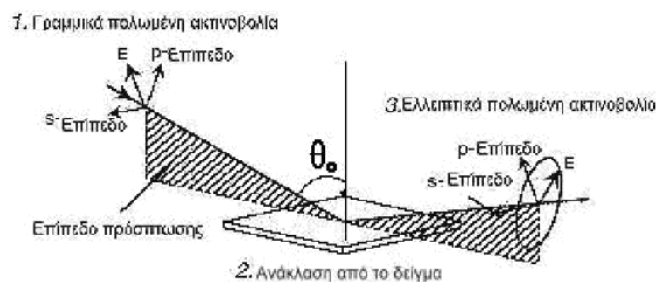
Τα διερχόμενα από το δείγμα ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται με σκοπό την τελική λήψη των εικόνων είτε δεν έχουν σκεδαστεί, είτε έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση. Τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία ικανοποιούν τον νόμο Bragg, παρουσιάζουν το φαινόμενο της περίθλασης. Στην περίπτωση όπου οι εικόνες οι οποίες λαμβάνονται βασίζονται μόνο στην παρουσία της μη σκεδαζόμενης διερχόμενης δέσμης αποτελούν τις εικόνες φωτεινού πεδίου, δείχνοντας τα διαπερατά σημεία του υλικού. Σε αυτή την περίπτωση οι περιθλώμενες δέσμες απομακρύνονται

μέσω αντικειμενικού διαφράγματος αποτρέποντας την συνεισφορά τους στην τελική φωτεινή εικόνα. Αντίθετα, οι εικόνες σκοτεινού πεδίου εμφανίζονται λόγω της παρουσίας των ισχυρά περιθλώμενων δεσμών, δείχνοντας τα σημεία υψηλής πυκνότητας [1,2,3]. Οι μεταβολές των εντάσεων των μη σκεδαζομένων διερχόμενων και περιθλώμενων δεσμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά της μικροδομής, επιφέρουν τελικά αντιθέσεις στις τελικές εικόνες. Οι αντιθέσεις χρώματος στις εικόνες φωτεινού πεδίου οφείλονται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων, όπου σκουρότερες εμφανίζονται οι περιοχές στις οποίες τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται περισσότερο. Από την άλλη πλευρά, στις εικόνες σκοτεινού πεδίου, στις οποίες συνεισφέρουν μόνο τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ως φωτεινότερα σημεία σημειώνονται εκείνα τα οποία ενισχύουν την περίθλαση της δέσμης. Εκτός από την συλλογή εικόνων σκοτεινού ή φωτεινού πεδίου είναι δυνατή και η λήψη διαγραμμάτων περίθλασης μίας επιλεγμένης περιοχής. Ο συνδυασμός της μελέτης των εικόνων με τα διαγράμματα περίθλασης παρέχουν τη δυνατότητα για πλήρη χαρακτηρισμό του κρυσταλλικού υλικού.

### B. Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry S.E.)

Η Φασματοσκοπική ελλειψομετρία είναι μια τεχνική κατά την οποία προσεγγίζονται και χαρακτηρίζονται το πάχος και οι οπτικές ενδείξεις όλων των τύπων των λεπτών στρωμάτων (thin films) που βρίσκονται στο γυαλί ή στο πλαστικό υπόστρωμα, διατάξεων που αποτελούνται από λεπτά στρώματα. Χρησιμοποιείται επίσης για τον χαρακτηρισμό των υλικών και των πολυστρωματικών επιπέδων (multilayer structures) των οργανικών υλικών όπως των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων [4].

Η αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας είναι ότι όταν μια πολωμένη δέσμη φωτός προσπίπτει υπό γωνία  $\theta_0$  στη επιφάνεια ενός υλικού μεταβάλλεται η πόλωσή της. Η πόλωση του φωτός περιγράφεται από δύο παραμέτρους: το σχετικό πλάτος των συνιστωσών του ηλεκτρικού πεδίου φωτός και τη σχετική τους φάση. Έτσι με την ελλειψομετρική τους μέτρηση προσδιορίζουμε δύο ανεξάρτητες μεταβλητές: τη μεταβολή του σχετικού πλάτους και τη μεταβολή της σχετικής φάσης.



**Σχήμα C:** Μεταβολή πόλωσης δέσμης φωτός κατά την πρόσπτωση της στην επιφάνεια κάποιου υλικού υπό γωνία  $\theta_0$ .

Η ελλειψομετρία είναι μια τεχνική που βασίζεται στη μέτρηση της μεταβολής

πόλωσης του φωτός και στη συνέχεια εξάγει πληροφορίες για τις οπτικές και όχι μόνο ιδιότητες των υλικών. Το γεγονός ότι μελετά την κατάσταση πόλωσης και όχι την ένταση του ανακλώμενου φωτός, την καθιστά ως μια τεχνική υψηλής ακρίβειας, σχετικά ανεπηρέαστη από σφάλματα που μπορεί να οφείλονται σε ανεπιθύμητες διακυμάνσεις των φωτεινών πηγών ή σε σκέδαση του φωτός.

Χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία γνωστής πόλωσης στην υπό μελέτη επιφάνεια και ανιχνεύει την κατάσταση πόλωσης της ανακλώμενης δέσμης. Συνήθως η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι γραμμικά πολωμένη ενώ η ανακλώμενη είναι ελλειπτικά πολωμένη. Δεδομένα φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας μπορούν να ληφθούν από το υπεριώδες ως το άπω υπέρυθρο.

Κατά τα τελευταία χρόνια η ελλειψομετρία έχει αναπτυχθεί σημαντικά και έχει εφαρμοστεί σε πληθώρα επιστημονικών, τεχνολογικών και βιομηχανικών περιοχών. Οι πιο πρόσφατες πρόοδοι περιλαμβάνουν τους διαμορφωτές φάσης και νέα πολωτικά στοιχεία που επιτρέπουν την πραγματοποίηση μετρήσεων σε πολύ μικρά διαστήματα, σε μεγαλύτερες ενεργειακές περιοχές καθώς και ισχυρότερη υπολογιστική δύναμη για πραγματοποίηση πολύπλοκων αναλύσεων σε πραγματικό χρόνο. Η εξέλιξη στα συστήματα ανάλυσης και μέτρησης καθιστά πλέον δυνατή την ανάλυση μη ιδανικών συστημάτων όπως ανισότροπα υλικά, πορώδη υλικά, τραχείες επιφάνειες, σύνθετα υλικά κ.α.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ**

- [1] Williams, D. B., Carter, C. B., & Veysiere, P. (1998). Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. *MRS Bulletin-Materials Research Society*, 23(5), 47.
- [2] Kirkland, E. J. (2010). *Advanced computing in electron microscopy*. Springer Science & Business Media.
- [3] Egerton, R. F. (2005). The scanning electron microscope. In *Physical principles of electron microscopy* (pp. 125-153). Springer US.
- [4] Παπαθανασίου Δ., Μπαλτζάκη, Θ. (2008). Σχεδιασμός και κατασκευή πρότυπης διάταξης εναπόθεσης λεπτών υμενίων για εφαρμογές σε οργανικά ηλεκτρονικά κυκλώματα.