



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Διπλωματική εργασία

Μελέτη

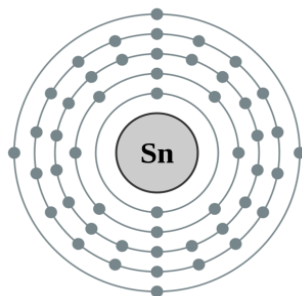
Χημικής Απόθεσης από Ατμό

Υμενίων Διοξειδίου του

Κασσιτέρου

50: Tin

2,8,18,18,4



Πελωριάδη Κωνσταντίνα

Επιβλέπων Καθηγητής

Ανδρέας Γ. Μπουντουβής

Αθήνα, 2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο <<Μελέτη Χημικής Απόθεσης από Ατμό υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου>> πραγματοποιήθηκε υπό τη καθοδήγηση του καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, Α. Μπουντουβή. Το σύνολο των πειραμάτων διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», υπό την καθοδήγηση του Δρα Δ. Δαβάζογλου, Δ/ντη Ερευνών και του Δρα Ι. Αβιζιώτη.

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική μου θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα ορισμένους ανθρώπους που είχαν καταλυτικό ρόλο στην πραγματοποίηση της.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον καθηγητή, κ. Ανδρέα Μπουντουβή, επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, για τη συνεχή υποστήριξη και βοήθεια του. Με τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και την συνεχή καθοδήγηση του, αποτελεί για μένα μέντορα και πρότυπο καθηγητή.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρα. Δ. Δαβάζογλου για την καθοριστική βοήθεια του στο πρώτο μου ερευνητικό βήμα. Χάρης στις κατευθυντήριες οδηγίες και τις επιστημονικές του συμβουλές ανακάλυψα το ενδιαφέρον μου στον τομέα των λεπτών υμενίων. Παράλληλα, ο χρόνος και οι γνώσεις που μου αφιέρωσε συνέβαλαν σημαντικά στην ολοκλήρωση της εργασίας μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρα Ι. Αβιζιώτη, για το ενδιαφέρον και την πολύτιμη βοήθεια του. Καθώς επίσης, τον ευχαριστώ που μοιράστηκε μαζί μου την ερευνητική του εμπειρία και γνώση.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τους ερευνητές του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας για τη βοήθεια και την υποστήριξή τους στην εκτέλεση των πειραμάτων. Συγκεκριμένα τον κ. Γιώργο Παπαδημητρόπουλο, τον κ. Νικόλαο Βούρδα, την Αναστασία Σουλτάτη, την Ερμιόνη Πολυδώρου, την Χριστίνα, αλλά και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη φιλική και συμβουλευτική τους διάθεση.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την άνευ όρων στήριξη και αγάπη που μου προσφέρουν σε κάθε βήμα της ζωής μου.

Περίληψη

Η διαρκής επιστημονική έρευνα πάνω στις ιδιότητες και τη συμπεριφορά των υλικών επικάλυψης, οδήγησε προοδευτικά στην ανάπτυξη νέων καινοτόμων υλικών, τα οποία με τη μορφή λεπτών υμενίων παρουσιάζουν ξεχωριστές, εξαιρετικά χρήσιμες ιδιότητες που συνεχώς αποκαλύπτονται και αξιοποιούνται στη σύγχρονη τεχνολογία.

Από την επισταμένη μελέτη και τη ραγδαία εξέλιξη του τομέα των λεπτών υμενίων και των μεθόδων κατασκευής τους, έχουν προκύψει πολυάριθμες εφαρμογές σε ποικίλους τομείς, όπως στη μικροηλεκτρονική, την οπτοηλεκτρονική, τα φωτοβολταϊκά, τις τηλεπικοινωνίες, τους αισθητήρες, την τεχνολογία για την προστασία του περιβάλλοντος κ.α.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η απόθεση λεπτών υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου (SnO_2), με και χωρίς εμπλουτισμό με οξείδιο του ερβίου (Er_2O_3), πάνω σε επιλεγμένα υποστρώματα με την μέθοδο της Χημικής Απόθεσης από Ατμό (ΧΑΑ). Παράλληλα, μελετάται η μορφή της απόθεσης αποκλειστικά οξειδίου του ερβίου.

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», υπό την καθοδήγηση του Δρα Δ. Δαβάζογλου, Δ/ντή Ερευνών και του Δρα Ι. Αβιζιώτη.

Ο λόγος που αποφασίσθηκε να χρησιμοποιηθεί για τον εμπλουτισμό το Er_2O_3 , είναι τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά φωτοφωταύγιας (photoluminescence) που παρουσιάζουν οι νανοκρύσταλλοι του στο ορατό φάσμα, με την επανεκπομπή ακτινοβολίας στην υπέρυθρη περιοχή και ειδικότερα στα 1500 nm, γεγονός που φαίνεται να μπορεί να αξιοποιηθεί επωφελώς στην λειτουργία των φωτοβολταϊκών.

Διερευνήθηκαν σε σημαντικό βαθμό οι επιδράσεις της θερμοκρασίας και του χρόνου απόθεσης σε σημαντικές ιδιότητες, όπως η διαπερατότητα των υμενίων στην ευρύτερη περιοχή του ορατού φωτός και η αγωγιμότητα του υμενίου SnO_2 πριν και μετά τον εμπλουτισμό του με έρβιο.

Ειδικότερα, στο πρώτο κεφάλαιο πραγματοποιείται μία σύντομη εισαγωγή στις μεθόδους και τις τεχνικές απόθεσης, με αναλυτικότερη αναφορά στη Χημική Απόθεση από Ατμό.

Στη συνέχεια, στο δεύτερο κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της μελέτης σχετικά με τον φυσικό, χημικό και δομικό χαρακτηρισμό των υμενίων.

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στα υλικά, πρόδρομες ενώσεις, που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των υμενίων, στις ιδιότητες των ημιαγωγών και στις εφαρμογές του SnO_2 .

Το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει μια αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διάταξης, του εξοπλισμού και της διαδικασίας που ακολουθήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται, αναλύονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο αναφέρονται συμπεράσματα και προτάσεις για ενδεχόμενη περαιτέρω έρευνα.

Η διαπίστωση της δυνατότητας εμπλουτισμού του ημιαγωγίμου SnO_2 με Er_2O_3 για τη δημιουργία λεπτών διαφανών υμενίων με τη μέθοδο ΧΑΑ, οδηγεί σε νέα δεδομένα και αποτελεί γόνιμο έδαφος για περαιτέρω διερεύνηση των ιδιοτήτων τους, ιδιαίτερα για χρήση σε φωτοβολταϊκές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

DIPLOMA THESIS

By K. Peloriadi

A study on the Chemical Vapor Deposition (CVD) of tin oxide thin films

Abstract

Continuous scientific research into the properties and behavior of materials has progressively led to the development of new innovative materials, which, in the form of thin films, have distinct, extremely useful properties that are constantly revealed and exploited in modern technology.

From the in-depth study and the rapid development in the area of thin films and their manufacturing methods, numerous applications have emerged in a variety of fields, such as microelectronics, optoelectronics, photovoltaics, telecommunication, sensors, environmental protection technology, etc.

This study investigates the deposition of thin films of tin oxide (SnO_2), undoped or Erbium-doped on selected substrates by the method of Chemical Vapor Deposition (CVD). At the same time, the deposition of erbium oxide (Er_2O_3) alone is studied.

All experiments were carried out at the Institute of Nanoscience and Nanotechnology of NCSR "Demokritos", under the direction of Dr. D. Davazoglou, Research Director and Dr. I. Aviziotis.

The reason for using Er_2O_3 for doping, is the photoluminescence characteristic of its nanocrystals in the visible spectrum, resulting to radiation re-emission in the infrared region and especially at 1500 nm, which appears to be beneficial in the operation of photovoltaics.

The effects of temperature and deposition time were extensively investigated on important properties such as the transmittance in the wider field of visible light and the conductivity of the SnO_2 film before and after the Erbium-doping.

In particular, the first chapter includes a brief introduction to the thin films, to the methods and techniques for their deposition and a more detailed reference to Chemical Vapor Deposition.

The second chapter presents the operating principles and characteristics of the methods used in this study regarding the physical, chemical and structural characterization of the films.

The third chapter deals with the materials (precursors) used for the production of thin films, the properties of semiconductors and the various applications of SnO₂.

The fourth chapter analyzes the experimental layout, the equipment and the procedure followed in conducting the experiments.

In the fifth chapter, the measurements results are presented, analyzed and commented.

Finally, the sixth chapter includes conclusions and suggestions for further research.

The ascertainment of the possibility to produce Er-doped SnO₂ thin transparent films with the CVD method creates new data and deserves further investigation of their properties, in particular for use in photovoltaic and optoelectronic applications.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Abstract	iv

Κεφάλαιο 1 : Λεπτά υμένια

1.1 Ορισμός-Εφαρμογές	8
1.2 Παράμετροι.....	9
1.3 Μέθοδοι και τεχνικές απόθεσης.....	9
1.3.1 Φυσικές μέθοδοι Απόθεσης από Ατμό – ΦΑΑ (Physical Vapor Deposition- PVD)	10
1.3.1.1 Εξάχνωση υπό κενό.....	10
1.3.1.2 Θρυμματισμός	10
1.3.2 Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ) – Chemical Vapor Deposition (CVD)	11
1.3.2.1 Στάδια ανάπτυξης υμενίων	11
1.3.2.2 Μέρη ενός συστήματος ΧΑΑ.....	12
1.3.2.3 Τύποι αντιδραστήρων	13
1.3.2.4 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της ΧΑΑ	14

Κεφάλαιο 2 : Μέθοδοι χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

2.1 Εισαγωγή.....	16
2.2 Μέθοδοι και όργανα χαρακτηρισμού των υμενίων.....	17
2.2.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης –ΗΜΣ (SEM)	17
2.2.2 Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV-Vis)	19
2.2.3 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	22
2.2.4 Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία.....	25
2.2.5 Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier (FT- IR)	27

Κεφάλαιο 3 : Υμένια Διοξειδίου του κασσιτέρου

3.1	Η πρόδρομη ένωση Τετραχλωριούχου Κασσιτέρου (SnCl_4)	29
3.1.1	Πλεονεκτήματα του SnCl_4 ως προδρόμου υλικού.....	30
3.1.2	Αντιδράσεις για την απόθεση SnO_2 με πρόδρομο υλικό SnCl_4	30
3.1.3	Υδρόλυση SnCl_4	30
3.2	Χρήση Ερβίου (Er)	31
3.3	Διοξείδιο του κασσιτέρου.....	32
3.3.1	Κρυσταλλική δομή.....	32
3.3.2	Το SnO_2 ως ημιαγωγός.....	32
3.3.3	Εφαρμογές SnO_2	34

Κεφάλαιο 4 : Πειραματική διάταξη και διαδικασία

4.1	Το σύστημα.....	35
4.1.1	Αντιδραστήρας (πρωτότυπο σύστημα, περιγραφή)	36
4.1.2	Σύστημα παραγωγής και παροχής αερίων (φιάλες O_2 και N_2 , πηγές ατμών, σύστημα σωληνώσεων)	39
4.1.3	Απαγωγή αερίων από τον αντιδραστήρα	44
4.1.4	Εισαγωγή των υποστρωμάτων στον αντιδραστήρα.....	44
4.1.5	Παράμετροι της αντίδρασης (θερμοκρασία, ρύθμιση ροών, παροχές).....	45
4.2	Προετοιμασία των υποστρωμάτων.....	48
4.3	Πειραματική διαδικασία (Πριν την έναρξη, κατά τη διεξαγωγή και μετά το πέρας του πειράματος)	48
4.4	Κανόνες ασφαλείας (Πρωτόκολλο ασφαλείας).....	51

Κεφάλαιο 5 : Ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων

5.1	Κύκλοι πειραμάτων (A, B, Γ).....	53
5.2	Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	56
5.2.1	Οπτικές μετρήσεις (UV-Vis, FT-IR)	56
5.2.2	Μετρήσεις ελλειψομετρίας.....	65
5.2.3	Μετρήσεις με το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM).....	69
5.2.4	Χαρακτηρισμός με το Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD).....	77
5.2.5	Μετρήσεις έντασης- τάσεις (IV).....	82

Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα 84 |

Βιβλιογραφία..... 88 |

Κεφάλαιο 1

Λεπτά υμένια

1.1 Ορισμός – Εφαρμογές

Γενικά

Η δημιουργία λεπτών υμενίων αποτελεί μία από τις αρχαιότερες τέχνες και ταυτόχρονα μία από τις πιο καινοτόμες επιστήμες.

Από την προϊστορία και συγκεκριμένα από την περίοδο του χαλκού χρονολογούνται οι προσπάθειες κατασκευής υμενίων, κυρίως μέσω της κατεργασίας χρυσού. Η μεγάλη ελατότητα του χρυσού επέτρεπε να σφυρηλατηθεί σε φύλλα εξαιρετικής λεπτότητας, τα οποία, χάρις στην ομορφιά και την αντοχή τους στην χημική αποικοδόμηση, θεωρούνταν κατάλληλα για τη διακόσμηση και την προστασία αντικειμένων. Με την πάροδο των αιώνων η κατασκευή των υμενίων εξελίχθηκε ως προς τα χρησιμοποιούμενα υλικά, τις μεθόδους, την τεχνολογία κατασκευής και τις εφαρμογές τους και συνεχίζει να εξελίσσεται μέχρι σήμερα.

Οι ιδιότητες τους τα καθιστούν ιδανικά για πλήθος εφαρμογών, ενώ παράλληλα αποτελούν το βασικό αντικείμενο μελετών και πειραμάτων στην επιστήμη της μικροηλεκτρονικής.

Η χρήση τους αποδεικνύεται πολύτιμη σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως οι εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, τα φωτοβολταϊκά, οι επίπεδες οθόνες απεικόνισης, οι αισθητήρες, οι τηλεπικοινωνίες, η οπτική, η προστασία του περιβάλλοντος, η προστασία υλικών από τη διάβρωση, η διακοσμητική κ.α.

Η συνεχιζόμενη έρευνα πάνω στις ιδιότητες των λεπτών υμενίων και των χρησιμοποιούμενων υλικών αποδεικνύει ότι υπάρχουν ακόμη πολλά περιθώρια εξέλιξης των εφαρμογών τους στο μέλλον. [1]

Ορισμός

Με τον όρο λεπτό υμένιο περιγράφεται η μικροδομή που δημιουργείται από την απόθεση ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (υπόστρωμα) σχηματίζοντας ένα ή περισσότερα στρώματα με πάχος που κυμαίνεται από λίγα nm έως μερικά μm. Οι ιδιότητες των υμενίων είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των αντίστοιχων στερεών υλικών, ιδίως όταν τα πάχη των υμενίων είναι όσο το δυνατόν μικρότερα. Στις περισσότερες τεχνικές απόθεσης οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες είναι πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξης του υποστρώματος, ενώ η δημιουργία του υμενίου λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες πολύ μακριά από την θερμοδυναμική ισορροπία. [2]

1.2 Παράμετροι

Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των υμενίων επηρεάζονται από διάφορες παραμέτρους που αφορούν κυρίως το είδος και τις ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις, το πάχος των υμενίων, το είδος και τις ιδιότητες του υποστρώματος στο οποίο αποτίθενται, τις συνθήκες απόθεσης, αλλά και τα χαρακτηριστικά της τεχνολογίας, της μεθόδου και των τεχνικών απόθεσης που εφαρμόζονται

Σημαντικές παράμετροι θεωρούνται, επίσης, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συνολικού συστήματος, που μαζί με τις άλλες παραμέτρους καθορίζουν την κρυσταλλικότητα, τον προσανατολισμό και όλες τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υμενίων. Με γνώμονα το σύνολο των παραμέτρων και του επιθυμητού προϊόντος γίνεται η επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής απόθεσης.

1.3 Μέθοδοι και τεχνικές απόθεσης

Για τη δημιουργία λεπτών υμενίων έχουν ανακαλυφθεί και συνεχώς εξελίσσονται διάφορες τεχνικές απόθεσης, που εξαρτώνται κυρίως από τα χαρακτηριστικά και τις επιθυμητές ιδιότητες των υμενίων, αλλά και από τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των εφαρμοζόμενων τεχνικών. Οι πιο διαδεδομένες που αναπτύσσονται παρακάτω είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν για τη δημιουργία των υμενίων πρόδρομα υλικά που βρίσκονται σε αέρια φάση.

Οι μέθοδοι διακρίνονται σε **Φυσική Απόθεση από Ατμό (ΦΑΑ)**, όπου γίνεται φυσική μεταφορά και απόθεση πάνω στο υπόστρωμα και λαμβάνει χώρα μόνο

μετατροπή φάσης και σε **Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ)**, όπου το υμένιο διαμορφώνεται πάνω στο υπόστρωμα, λόγω των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση μέσα στον αντιδραστήρα.

1.3.1 Φυσική Απόθεση από Ατμό (ΦΑΑ) –

Physical Vapor Deposition (PVD)

Από τις μεθόδους ΦΑΑ οι πιο διαδεδομένες τεχνικές είναι η Εξάχνωση και ο Θρυμματισμός, που θα παρουσιαστούν συνοπτικά παρακάτω.

1.3.1.1 Εξάχνωση υπό κενό (Vacuum Evaporation)

Αρχικά, το προς απόθεση υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού του. Το παραγόμενο αέριο προσπίπτει στο ψυχρό υπόστρωμα, σε συνθήκες υψηλού κενού και με την μετάπτωση σε στερεά φάση δημιουργείται λεπτό υμένιο.

Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ο υψηλός ρυθμός απόθεσης, που προσεγγίζει τα 100 μm /λεπτό.

Μειονεκτεί όμως ως προς την ομοιομορφία του υμενίου, καθώς η απόθεση είναι δύσκολο να επιτευχθεί ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Η εξάχνωση χρησιμοποιείται σε οπτικές και διακοσμητικές εφαρμογές για την απόθεση μετάλλων. Η απλή τεχνική δεν υπερτερεί πάντα σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, όπως ο θρυμματισμός (sputtering) και η ΧΑΑ. Παρόλα αυτά, υπάρχουν δύο ιδιαιτέρως ανταγωνιστικές τεχνικές, οι οποίες βασίζονται στην εξάχνωση και είναι η απόθεση με παλμικό laser (PLD) και η επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy). [3]

1.3.1.2 Θρυμματισμός (Sputtering)

Ο Θρυμματισμός χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ημιαγωγών και επικάλυψης εργαλείων και μαζί με την χημική απόθεση από ατμό αποτελεί κυρίαρχη τεχνική στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων. Κατά την πειραματική διαδικασία μια πηγή βομβαρδίζεται, σε κενό 10^{-2} - 10^{-1} Torr, με ιόντα αερίου, συνήθως Ar⁺, τα οποία έχουν επιταχυνθεί από υψηλή τάση, παράγοντας εκκένωση αίγλης ή plasma. Ακολουθως, πλήθος μορίων εκτινάσσονται λόγω μεταφοράς ορμής και καταλήγουν στο υπόστρωμα μέσα στο θάλαμο του αντιδραστήρα.

Ο Θρυμματισμός χρησιμοποιείται συχνά στην απόθεση νιτριδίων και καρβιδίων. Κυριότερο πλεονέκτημά του θεωρείται ο αξιόπιστος έλεγχος της σύστασης του αποτιθέμενου στρώματος χωρίς την απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών. [4]

1.3.2 Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ),

Chemical Vapor Deposition (CVD)

Η ΧΑΑ αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας υλικών κυρίως για τη σύνθεση λεπτών φιλμ. Η μέθοδος έχει αναδείξει την χρησιμότητα της στη βιομηχανία, καθώς προσφέρει εύκολη προσαρμογή των συνθηκών παραγωγής στις εκάστοτε απαιτήσεις.

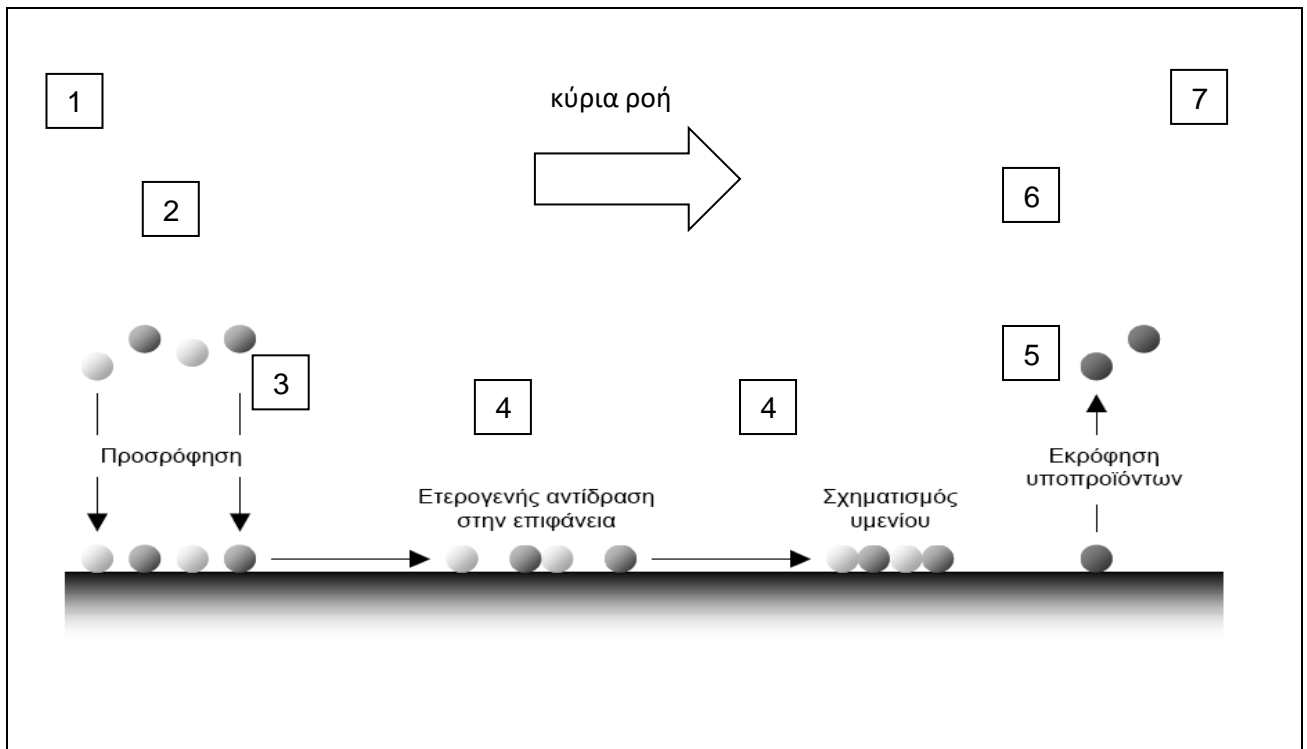
Η πλειονότητα των εφαρμογών της ΧΑΑ αφορούν την επικάλυψη επιφανειών, π.χ. για την κατασκευή σύγχρονων τσιπ υπολογιστών, εργαλείων κοπής μετάλλων και για επικάλυψη υάλινων επιφανειών. Παράλληλα όμως χρησιμοποιείται και για την παραγωγή προϊόντων υψηλής καθαρότητας και σύνθετων υλικών.

Για τη διεργασία χρησιμοποιείται αντιδραστήρας στο εσωτερικό του οποίου πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση ανάμεσα στην πτητική ένωση του προς απόθεση υλικού και σε άλλα αέρια (ομογενείς αντιδράσεις), καθώς και αντιδράσεις των αερίων στην επιφάνεια του θερμαινόμενου υποστρώματος (ετερογενείς αντιδράσεις) με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός σταθερού στερεού υμενίου πάνω στο υπόστρωμα.[1],[5]

1.3.2.1 Στάδια ανάπτυξης υμενίων

Ο σχηματισμός ενός υμενίου από κλασική Χημική Απόθεση από Ατμό είναι μία ετερογενής χημική αντίδραση. Τα κινητικά βήματα τα οποία λαμβάνουν χώρα είναι κοινά σε κάθε διαδικασία ΧΑΑ και συνοψίζονται [6]:

- (1) Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων πάνω από την περιοχή απόθεσης
- (2) Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων με διάχυση από την κύρια ροή των αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος
- (3) Προσρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος
- (4) Επιφανειακή διάχυση και αντίδραση των αντιδρώντων με τη στερεά επιφάνεια και σχηματισμό του υμενίου.
- (5) Εκρόφηση από την επιφάνεια του υποστρώματος των υποπροϊόντων της αντίδρασης.
- (6) Μεταφορά των υποπροϊόντων στην κύρια ροή των αερίων
- (7) Απομάκρυνσή τους από το χώρο του αντιδραστήρα



Εικόνα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων ανάπτυξης υμενίων στη ΧΑΑ.

1.3.2.2 Μέρη ενός συστήματος ΧΑΑ

Η μέθοδος ΧΑΑ υλοποιείται χρησιμοποιώντας διάφορων τύπων συστήματα αντιδραστήρων, τόσο σε πειραματικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Η ποικιλία αυτή έχει να κάνει τόσο με τα υλικά κατασκευής υμενίων, όσο και με τον μηχανολογικό εξοπλισμό υποστήριξης και τις διαδικασίες που ακολουθούνται.

Η διάρθρωση ενός συστήματος ΧΑΑ καθορίζεται από τις εξής παραμέτρους:

- α) Από τα αντιδρώντα αέρια καθώς και την χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μέσα στον αντιδραστήρα.
- β) Από τα διαθέσιμα τεχνικά μέσα, πρώτες ύλες, και επιστημονικά όργανα, καθώς και από τις συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η διαδικασία.
- γ) Από τις εκάστοτε απαιτήσεις και προδιαγραφές, ποσοτικές και ποιοτικές, που πρέπει να τηρηθούν τόσο για το υμένιο όσο και για τη διαδικασία ανάπτυξής του.

Έτσι ένα σύστημα Χημικής Απόθεσης από Ατμό (Χ.Α.Α.) αποτελείται από 5 κύρια μέρη :

- α) Τον αντιδραστήρα εντός του οποίου γίνεται η αντίδραση και ο οποίος είναι κατασκευασμένος από υλικό που αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες (χαλαζία ή ανοξείδωτο χάλυβα)

β) Το σύστημα παραγωγής και μεταφοράς των διαφόρων αερίων μέσω των γραμμών μεταφοράς, το οποίο είναι κατασκευασμένο ανάλογα με τις ιδιότητες των πρόδρομων υλικών

γ) Το σύστημα φόρτωσης – εκφόρτωσης των δειγμάτων

δ) Το σύστημα εξόδου των αερίων,

1.3.2.3 Τύποι αντιδραστήρων

Το σύστημα απόθεσης, που περιλαμβάνει τον αντιδραστήρα και όλο το σχετικό εξοπλισμό για την ΧΑΑ, πρέπει να παρέχει διάφορες βασικές λειτουργίες που είναι κοινές σε όλους τους τύπους συστημάτων. Οι κυριότερες είναι ότι πρέπει να παρέχει κατάλληλη ενέργεια ενεργοποίησης στα αντιδρώντα, μέσω θέρμανσης, ακτινοβολίας, πλάσματος, κλπ., να διαθέτει αξιόπιστα συστήματα ελέγχου πίεσης και θερμοκρασίας και να επιτρέπει την απομάκρυνση των υποπροϊόντων της αντίδρασης. Αυτές οι λειτουργίες πρέπει να υλοποιηθούν με επαρκή έλεγχο, μέγιστη αποτελεσματικότητα, και πλήρη ασφάλεια.

Η κυριότερη κατηγοριοποίηση αντιδραστήρων στη ΧΑΑ γίνεται με βάση τις θερμοκρασίες των τοιχωμάτων του συστήματος.

Διακρίνουμε δύο κύριες κατηγορίες αντιδραστήρων, των θερμών και ψυχρών τοιχωμάτων.

Οι θερμών τοιχωμάτων έχουν το πλεονέκτημα της απλής λειτουργίας και μπορούν να δεχτούν διαφόρου είδους υποστρώματα. Υπό ορισμένες συνθήκες πίεσης, ροής αερίων και θερμοκρασίας επιτυγχάνεται ομοιόμορφη απόθεση των υμενίων.

Το κυριότερο μειονέκτημα, ωστόσο, αναφορικά με τα συστήματα θερμών τοιχωμάτων είναι το επισφαλές της ομοιομορφίας σε περίπτωση που οι συνθήκες λειτουργίας ξεφύγουν.

Οι αντιδραστήρες ψυχρών τοιχωμάτων χρησιμοποιούνται ευρέως σε εργαστηριακό επίπεδο αλλά και στη βιομηχανία. Προτιμούνται για διάφορες ερευνητικές εφαρμογές επειδή επιτρέπουν καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας απόθεσης, καθώς τα τοιχώματα του θαλάμου του αντιδραστήρα είναι διαφανή κατά την απόθεση και επιτρέπουν την άμεση παρατήρηση της διαδικασίας.

Η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης παρέχεται από την θέρμανση του υποστρώματος της απόθεσης. Αυτή επιτυγχάνεται μέσω άμεσης παροχής θερμότητας π.χ. από λυχνίες, ή από φωτόνια μέσω ακτίνας laser ή από ενεργά ηλεκτρόνια σε πλάσμα ή με άλλες τεχνικές.

Η αναγκαία θερμοκρασία είναι υψηλή με αποτέλεσμα τα φαινόμενα μεταφοράς στην αντίδραση να καθορίζουν, σε συνδυασμό με την κινητική των αντιδράσεων, το ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου.

Η πίεση στον αντιδραστήρα κατά τη διεργασία είναι συνήθως χαμηλή ή ατμοσφαιρική.

Για την παραγωγή του υμενίου του Διοξειδίου του Κασσιτέρου, στην οποία αφορά η παρούσα διπλωματική, η πίεση στον αντιδραστήρα είναι ατμοσφαιρική. [6], [7]

1.3.2.4 Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα της ΧΑΑ

Πλεονεκτήματα

- Από τη ρύθμιση των παραμέτρων εξαρτάται η δυνατότητα έλεγχου της κρυσταλλικής δομής, της μορφολογίας της επιφάνειας και του προσανατολισμού στα προϊόντα.
- Ο ρυθμός απόθεσης είναι εύκολα προσαρμόσιμος στις εκάστοτε ανάγκες. Για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων για μικροηλεκτρονικές εφαρμογές προτιμάται χαμηλός ρυθμός απόθεσης. Αντίθετα, για την απόθεση παχέων επιστρώσεων θα επιλεγεί ένας υψηλός ρυθμός απόθεσης. Σε αυτή τη περίπτωση ο ρυθμός απόθεσης μπορεί να προσεγγίζει τα δεκάδες nm ανά ώρα. Τόσο υψηλό πάχος μπορούν να υπερβούν μόνο τεχνικές όπως ο ψεκασμός με πλάσμα (PVD), γεγονός που διακρίνει τη μέθοδο ως ανταγωνιστική και σε κάποιες περιπτώσεις πιο οικονομική.
- Ο εξοπλισμός της συμβατικής τεχνικής ΧΑΑ δεν απαιτεί συνθήκες υψηλού κενού, κάτι που συντελεί στην ευελιξία και το μειωμένο κόστος της διαδικασίας.
- Διακρίνεται για την ευελιξία της λόγω της πληθώρας των πρόδρομων ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Μειονεκτήματα

- Η αποδοτικότητά της μεθόδου αυξάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (>600 °C), στις οποίες όμως πολλά υποστρώματα δεν είναι θερμικά σταθερά, δηλαδή μπορεί να προκληθούν αλλαγές στις μηχανικές τους ιδιότητες και θερμική καταπόνηση.
- Συχνά οι διαδικασίες ενέχουν κινδύνους για την ασφάλεια, λόγω της χρήσης τοξικών, διαβρωτικών, εύφλεκτων ή εκρηκτικών πρόδρομων υλικών με υψηλή τάση ατμών. Για την ελαχιστοποίηση του προβλήματος ενδείκνυται η χρήση μεθόδων που χρησιμοποιούν πιο φιλικά προς το περιβάλλον πρόδρομα αέρια.

- Η χρήση πιο εξελιγμένων συστημάτων αντιδραστήρων ή κενού, όπως η ΧΑΑ χαμηλής πίεσης ή πολύ υψηλού κενού, η ΧΑΑ με τη βοήθεια πλάσματος και η φωτοβοηθούμενη ΧΑΑ, τείνει να αυξήσει το κόστος παραγωγής.
- Τα παραπροϊόντα των χημικών αντιδράσεων είναι συνήθως τοξικά και/ή διαβρωτικά και πρέπει να εξουδετερωθούν. Όμως η εξουδετέρωσή τους αποτελεί μία αρκετά δαπανηρή διαδικασία, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το λειτουργικό κόστος. [8],[9],[10]

Κεφάλαιο 2

Μέθοδοι και όργανα χαρακτηρισμού των υμενίων

2.1 Εισαγωγή

Η ευρεία χρήση των λεπτών υμενίων σε ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές και η συνεχής απαίτηση της βιομηχανίας για σύνθεση καινοτόμων υλικών, κατέστησε απαραίτητη τη λεπτομερή κατανόηση των ιδιοτήτων τους, με στόχο την ανάλυση και την περαιτέρω εξέλιξη τους. Κατά συνέπεια, αναπτύχθηκε ένας μεγάλος αριθμός αναλυτικών μεθόδων και τεχνικών με στόχο τον φυσικό, χημικό και δομικό χαρακτηρισμό των υμενίων.

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

α) Καταστροφικές:

Για τον χαρακτηρισμό του υλικού αποσπάται δείγμα καθορισμένων διαστάσεων που στη συνέχεια αλλοιώνεται και δεν μπορεί να επεξεργαστεί περαιτέρω.

β) Μη καταστροφικές:

Δεν επηρεάζεται η ακεραιότητα ή η λειτουργικότητα του προς μελέτη δείγματος, π.χ. Φασματοφωτομετρία UV-Vis, FT-IR, Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία, Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), Περίθλαση ακτίνων X (XRD).

2.2 Μέθοδοι και όργανα χαρακτηρισμού των υμενίων

2.2.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – ΗΜΣ (Scanning Electron Microscope - SEM)

Αρχή λειτουργίας - Χαρακτηριστικά του οργάνου

Το Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελεί βασικό όργανο για τη μελέτη της επιφάνειας υλικών, καθώς παρέχει πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των κρυσταλλικών σωματιδίων. Λειτουργεί με τη χρήση μιας λεπτής δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος και δημιουργούνται εκπομπές ανάλογες με τις ιδιότητες του υλικού στο σημείο πρόσπτωσης.

Τα βασικότερα μέρη από τα οποία απαρτίζεται το ΗΜΣ είναι η πηγή της ηλεκτρονικής δέσμης, ο θάλαμος των δειγμάτων εφοδιασμένος με σύστημα κενού και το σύνολο των ανιχνευτών.

Η περιοχή του ηλεκτρονικού πιστολιού, όπου γεννιέται η δέσμη ηλεκτρονίων, συνδυάζεται με την περιοχή ηλεκτρομαγνητικών φακών, μέσω των οποίων η δέσμη εστιάζεται σε ένα πάρα πολύ μικρό σημείο, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η εστιασμένη δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού και την σαρώνει παλινδρομικά σε παράλληλες ευθείες γραμμές, μέσα σε ένα πάρα πολύ μικρό τετράγωνο. Όσο πιο μικρή είναι η επιφάνεια που ένα ΗΜΣ σαρώνει, τόσο πιο μεγάλη μεγέθυνση επιτυγχάνεται.

Λόγω της πρόσπτωσης της δέσμης εκπέμπονται από τα άτομα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Παράλληλα, λόγω της διείσδυσης της δέσμης σε πολύ μεγάλο βάθος παράγονται ακτίνες Χ. Ως αποτέλεσμα σε ορισμένα ΗΜΣ, όπου υπάρχει η δυνατότητα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ, μπορεί να γίνει ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού του υμενίου.

Υπογραμμίζεται ότι προκειμένου να ελευθερωθεί ένα ηλεκτρόνιο πρέπει να απορροφήσει ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια εξόδου του μετάλλου. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας, με συνέπεια η εκτίμηση των αποτελεσμάτων να μας δίνει πληροφορίες για τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφανείας του υλικού.

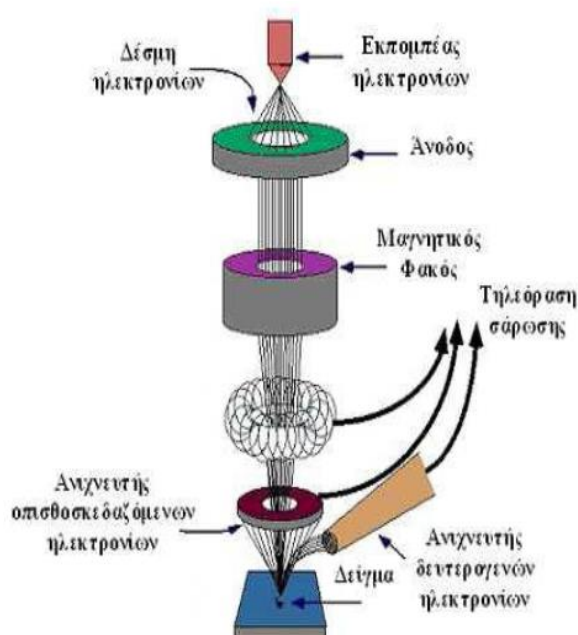
Διαδικασία

Στο πρώτο στάδιο, τοποθετείται το δείγμα πάνω σε ειδική βάση στο θάλαμο δειγμάτων. Στη συνέχεια διαμορφώνεται ατμόσφαιρα κενού με στόχο να αποφευχθούν οι ανελαστικές σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα και η οξείδωση των μαγνητών, ενώ διατηρείται το σύστημα καθαρό. Η βάση στην οποία στερεώνεται το δείγμα επιτρέπει τη μετακίνηση και την περιστροφή του, προσδίδοντας ελευθερία στην επιλογή της περιοχής που θα σαρωθεί.

Κατά τη διάρκεια της σάρωσης, κατάλληλοι ανιχνευτές συλλέγουν τα ηλεκτρόνια και δημιουργείται σήμα το οποίο μετατρέπεται σε εικόνα. Με υψηλή φωτεινότητα απεικονίζονται οι περιοχές της εικόνας που εκπέμπουν ισχυρό σήμα στον ανιχνευτή, ενώ πιο σκοτεινές είναι οι περιοχές με ασθενές σήμα.

Τα δείγματα απαιτείται να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και της θερμότητας, για να αποφευχθεί η ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων και η θερμική αποσύνθεσή τους. Για την λήψη εικόνων από μη αγώγιμα δείγματα είναι απαραίτητη η επικάλυψη τους με λεπτό μεταλλικό φιλμ, συνήθως από χρυσό, άνθρακα ή λευκόχρυσο.

Στην παρούσα εργασία με τη χρήση του ΗΜΣ εξετάστηκαν δείγματα υμενίων σε υποστρώματα πυριτίου και οξειδωμένου πυριτίου, τα οποία δεν επικαλύφθηκαν με μέταλλο, αφού λόγω της απόθεσης διοξειδίου του κασσιτέρου είναι αγώγιμα. [11], [12]



Εικόνα 2.1: Παρουσίαση του συστήματος του ΗΜΣ

2.2.2 Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Αρχή λειτουργίας

Η φασματοφωτομετρία UV-Vis είναι μια μη καταστροφική τεχνική που ανήκει στις φασματοσκοπικές μεθόδους χημικής ανάλυσης. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι αποσκοπούν στην ταυτοποίηση ενώσεων, στον προσδιορισμό της δομής τους, της κινητικής τους και στην ποσοτική τους ανάλυση.

Η λειτουργία του φασματοφωτόμετρου βασίζεται στη χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αρχικά, μια δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο προς μελέτη υλικό και ένα ποσοστό της ενέργειας απορροφάται από τα άτομα του. Ως αποτέλεσμα προκαλούνται ηλεκτρονικές διεγέρσεις, διεγέρσεις των πυρήνων και αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων του. Τα άτομα, στη συνέχεια, θα επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση, αποβάλλοντας το ποσό της ενέργειας που είχαν δεσμεύσει. Το ποσό αυτό καταγράφεται από το φασματοφωτόμετρο και σε συνάρτηση με το γνωστό μήκος κύματος της ακτινοβολίας σχηματίζεται το γραμμικό φάσμα απορρόφησης του υλικού. Ο προσδιορισμός της απορροφούμενης ακτινοβολίας προκύπτει από την σύγκριση του κάθε δείγματος με δείγμα αναφοράς. Η σύγκριση είναι δυνατή, διότι το δείγμα αναφοράς δεν περιέχει τα χημικά στοιχεία που περιέχονται στα υπό μελέτη δείγματα και απορροφούν ακτινοβολία.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου

- ο Μη καταστροφική μέθοδος
- ο Χρήση μικρής ποσότητας δείγματος
- ο Μεγάλη ταχύτητα ανάλυσης
- ο Μεγάλη ακρίβεια αποτελεσμάτων
- ο Υψηλή ευαισθησία ανάλυσης

Χαρακτηριστικά του οργάνου

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους - ορατού διπλής δέσμης λειτουργεί με χρήση κατόπτρων στη φασματική περιοχή 100-1100 nm. Αναλυτικά, το ορατό διακρίνεται στην περιοχή 400-1100 nm και το υπεριώδες στην περιοχή 100-400 nm, η οποία περιλαμβάνει το εγγύς υπεριώδες (400-190 nm) και το άπω υπεριώδες (190-100 nm).

Για τους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής η μελέτη επικεντρώθηκε στην περιοχή (200-900 nm), όπου η απορρόφηση γίνεται αντιληπτή. Για την περιοχή του ορατού χρησιμοποιείται λυχνία αλογόνου και για τη περιοχή υπεριώδους λυχνία δευτερίου.

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία περνώντας μέσα από ένα σύστημα κατόπτρων καταλήγει στο μονοχρωμάτορα, όπου παράγεται μια μονοχρωματική δέσμη. Η δέσμη, στη συνέχεια, διαιρείται και η μισή περνάει μέσα από το δείγμα καταλήγοντας στον ανιχνευτή, ενώ η άλλη μισή οδηγείται κατευθείαν στον ανιχνευτή. Με αυτή τη μέθοδο το φασματοφωτόμετρο μπορεί να υπολογίσει τον λόγο $T = I_t / I_o$, που αντιστοιχεί στη διαπερατότητα του υλικού.

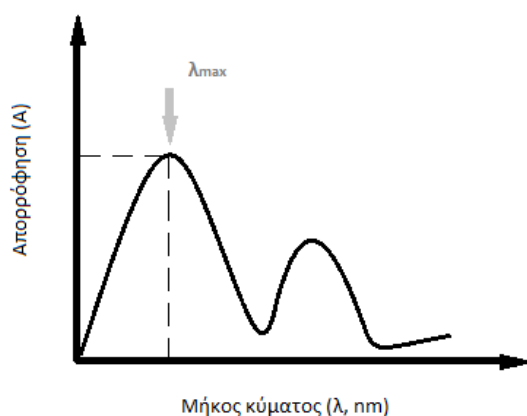
Προϋπόθεση για την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα άτομα είναι η ενέργεια των φωτονίων που προσκρούουν στο δείγμα, η οποία πρέπει να προσεγγίζει την τιμή της απαιτούμενης ενέργειας για την πραγματοποίηση μιας κβαντισμένης μεταβολής.

Η ενέργεια υπολογίζεται από τη σχέση:

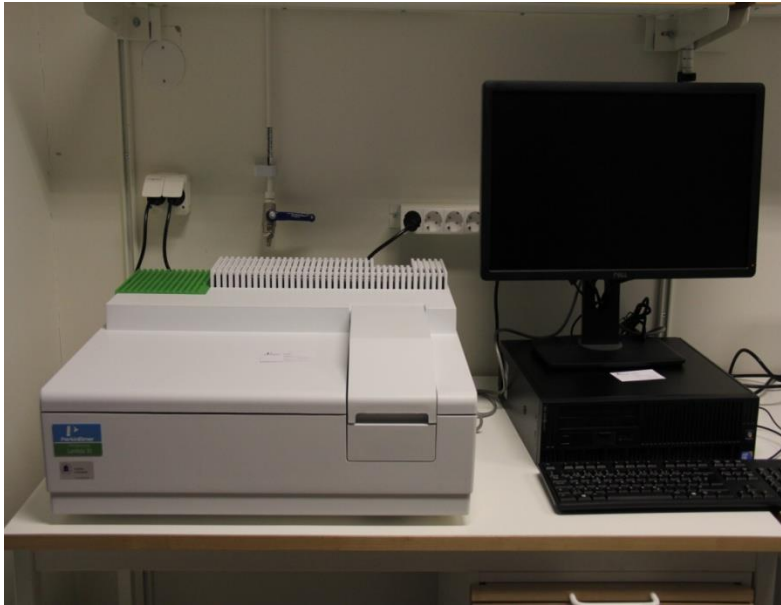
$$E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

όπου E η ενέργεια, h η σταθερά του Plank, ν η συχνότητα της ακτινοβολίας και λ το μήκος κύματος .

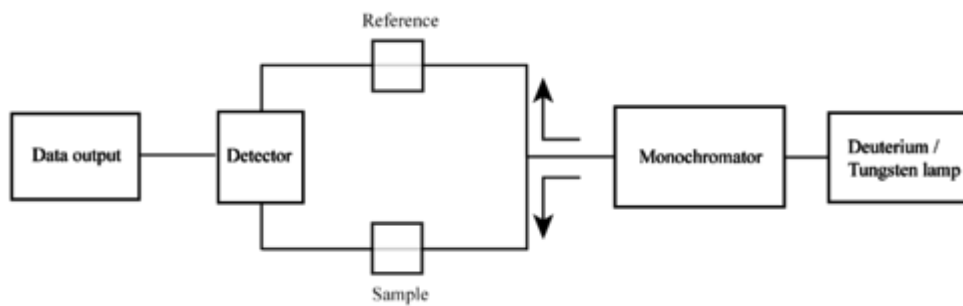
Το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, συμβολίζεται με λ_{max} και ονομάζεται μέγιστης απορρόφησης. Η τιμή λ_{max} είναι χαρακτηριστική της κάθε ουσίας, άρα μπορεί να γίνει ποιοτικός προσδιορισμός. Τέλος, το εμβαδόν της κορυφής του φάσματος σχετίζεται με τη ποσότητα της ουσίας, άρα δίνει μια ποσοτική πληροφορία.[13],[14]



Εικόνα 2.2 : Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης



Εικόνα 2.3: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV- Vis)



Εικόνα 2.4 : Διαγραμματική απεικόνιση της λειτουργίας της συσκευής

2.2.3 Περίθλαση ακτίνων X, X Ray Diffraction (XRD)

Αναλυτικές μέθοδοι με τη χρήση ακτίνων X

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον W.C. Röntgen και η τεράστια σημασία τους συνοψίζεται στις τρεις βασικές εφαρμογές τους:

- α) στην ακτινογραφία ακτίνων X για την απεικόνιση αδιαφανών υλικών, η οποία βασίζεται στη σχέση της πυκνότητας των υλικών με την απορρόφηση των ακτίνων X. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται σε μεγάλο εύρος ιατρικών και βιομηχανικών εφαρμογών.
- β) στην κρυσταλλογραφία ακτίνων X, που χάρη στη διττή φύση των ακτίνων X (κύματος - σωματιδίου) πραγματοποιεί λεπτομερή ανάλυση της δομής των κρυσταλλικών υλικών.
- γ) στη φασματοφωτομετρία φθορισμού ακτίνων X, η οποία στηρίζεται στη χαρακτηριστική δευτερογενή ακτινοβολία που εκπέμπεται από τα υλικά όταν διεγείρονται από πηγή ακτίνων X υψηλής ενέργειας και χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό του ποσοστού συγκεκριμένων στοιχείων σε δείγματα.

Στην κρυσταλλογραφία ακτίνων X ανήκει και η περίθλαση ακτίνων X που μελετήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα διπλωματική.

Αρχή της μεθόδου

Η περίθλαση ακτίνων αποτελεί μια μη καταστροφική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση, τη μελέτη της δομής και τον ποσοτικό προσδιορισμό κρυσταλλικών ενώσεων. Η λειτουργία της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι η κάθε κρυσταλλική ουσία χαρακτηρίζεται από ένα μοναδικό φάσμα περίθλασης.

Ως εκ τούτου, όταν τα φάσματα περίθλασης του αγνώστου και του πρότυπου δείγματος είναι όμοια, η ταυτοποίηση της ουσίας θεωρείται απόλυτα έγκυρη.

Παράλληλα, για την ταυτοποίηση χρησιμοποιείται λογισμικό που διαθέτει τα φάσματα περίθλασης ποικίλων ενώσεων στη βάση δεδομένων του. Για τη λειτουργία του προγράμματος απαιτείται η γνώση των τιμών απόστασης d και των σχετικών εντάσεων των κορυφών των ανακλάσεων. Συγκεκριμένα, η απόσταση δύο πλεγματικών επιπέδων σε ένα κρύσταλλο είναι συγκρίσιμη με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ακτίνων X. Επομένως, κατά την πρόσπτωση μιας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X ποσοστό σωματιδίων του υλικού θα προσανατολιστούν κατάλληλα και θα προκληθεί συμβολή

των σκεδαζομένων από τα κρυσταλλικά επίπεδα ακτίνων X σύμφωνα με το νόμο του **Bragg**:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

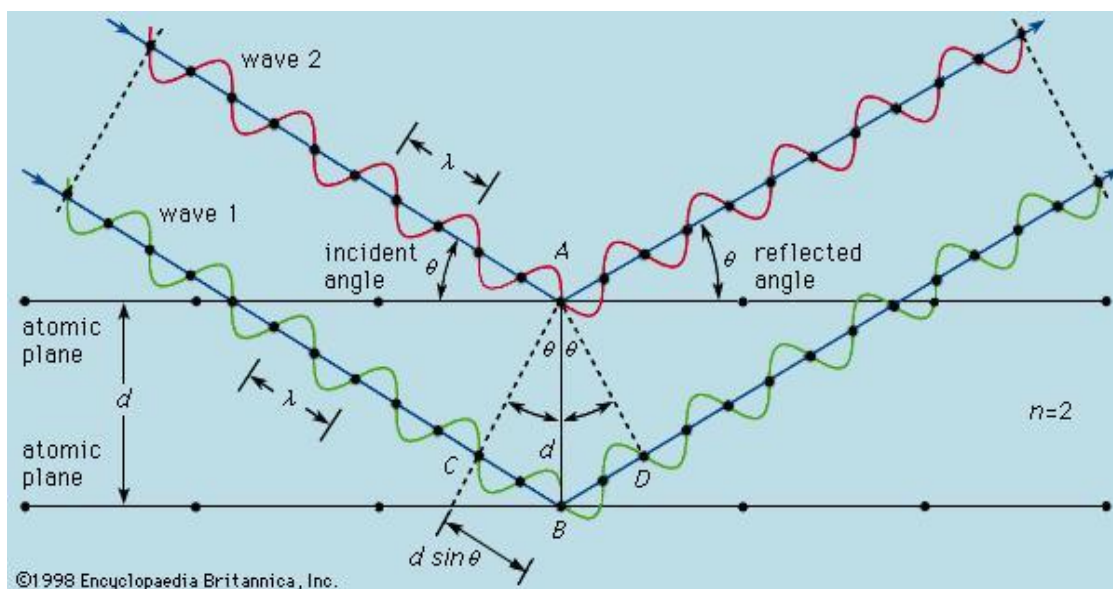
Όπου :

n = ακέραιος αριθμός, που εκφράζει τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα που παράγουν ενισχυτική συμβολή

λ = το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X,

d = η απόσταση δύο κρυσταλλικών επιπέδων (πλεγματική απόσταση) και

θ = η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X.



Εικόνα 2.5 : Διαγραμματική απεικόνιση του νόμου του Bragg

Στην περίπτωση των κρυσταλλικών στερεών η πλεγματική απόσταση d είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος (λ) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X. Κατά την πρόσπτωση ακτίνων X συγκεκριμένου μήκους κύματος λ παρατηρούνται δυο περιπτώσεις. Οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες να μην είναι ομοφασικές, οπότε δεν παρατηρείται ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας ή οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες, για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ (γωνία Bragg,) να είναι ομοφασικές και να συμβάλλουν με αποτέλεσμα την ενίσχυση της έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας. [15], [16]

Μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτίνων X μπορούν να προσδιοριστούν αρκετές ιδιότητες του προς ανάλυση δείγματος:

- Το είδος των κρυστάλλων
- Η ποιότητα των κρυστάλλων, καθώς οι αποκλίσεις από την ιδανική γωνία περίθλασης υποδηλούν την ύπαρξη διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα, λόγω εσωτερικών τάσεων ή αλλαγής της στοιχειομετρίας του υλικού
- Ο τρόπος ανάπτυξης των κρυστάλλων: τυχαίος προσανατολισμός ανάπτυξης ή συγκεκριμένη διεύθυνση ανάπτυξης των κρυστάλλων. Η ανάπτυξη γίνεται αντιληπτή με τη ρύθμιση της πρόσπτωσης των ακτίνων X σε μικρό εύρος γωνιών γύρω από τη γωνία θ της επικρατέστερης κορυφής του διαγράμματος περίθλασης, τοποθετώντας τον ανιχνευτή σε σταθερή θέση 2θ .
- Το μέγεθος των κρυστάλλων

Το μέγεθος υπολογίζεται με την εξίσωση του **Scherrer** :

$$d_g = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta}$$

Όπου :

d_g = μέγεθος των κόκκων,

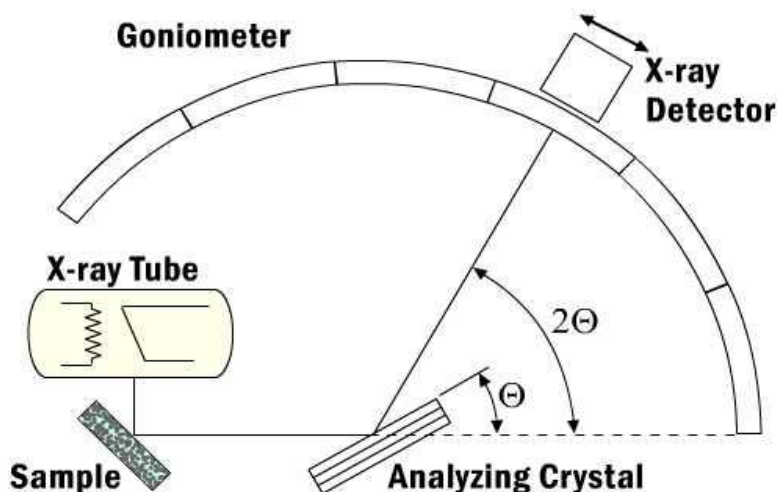
λ = το μήκος κύματος των ακτίνων X ,

B = πλάτος στο μισό του ύψους της επικρατέστερης κορυφής, σε rad και

θ = η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

- Λυχνία ακτίνων X, λεπτής γραμμικής εστίασης
- Ανιχνευτή ακτίνων X
- Γωνιόμετρο δύο κύκλων θ , 2θ με κοινό άξονα περιστροφής
- Μετρητική διάταξη
- Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό
- Ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή



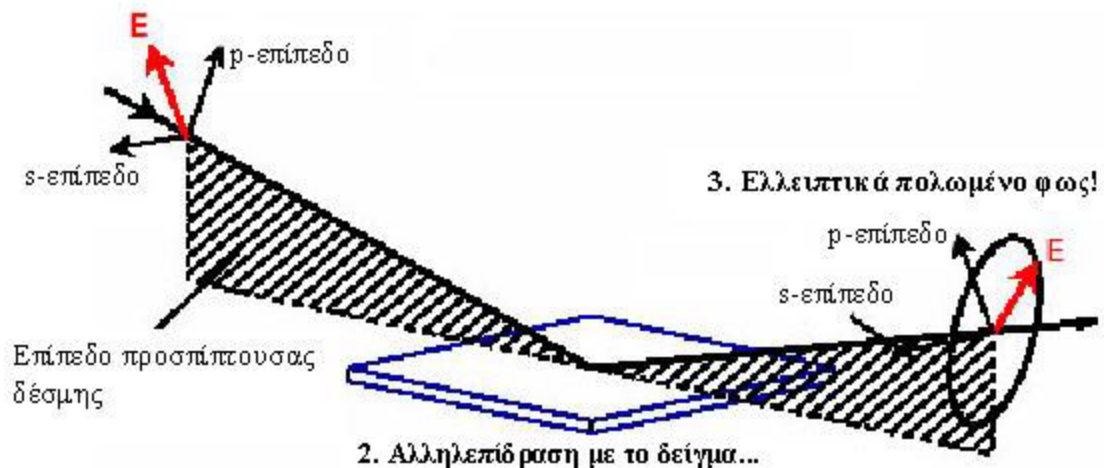
Εικόνα 2.6 : Διαγραμματική απεικόνιση της διάταξης της περίθλασης ακτίνων X

2.2.4 Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry, SE)

Αρχή λειτουργίας

Η Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία αποτελεί μια αναλυτική, μη καταστροφική, οπτική μεθοδολογία για τη μελέτη λεπτών υμενίων. Βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής της κατάστασης πόλωσης μιας δέσμης φωτός, η οποία αλληλεπιδρά με το προς ανάλυση υλικό και σε κάθε μήκος κύματος μετρά δυο μεγέθη: το Ψ και το Δ . Με εφαρμογή των εξισώσεων Fresnel και κατάλληλη μαθηματική ανάλυση των μεγεθών Ψ και Δ , προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για το πάχος, τις οπτικές ιδιότητες και άλλα χαρακτηριστικά ενός μονοστρωματικού ή πολυστρωματικού δείγματος.

1. Γραμμικά πολωμένο φως...



Εικόνα 2.7 : Σχηματική παράσταση της αλλαγής της κατάστασης πόλωσης

Όρια δυνατοτήτων της ελλειψομετρίας.

Η Ελλειψομετρία συγκροτεί μία από τις πιο αξιόπιστες και γρήγορες μεθόδους για τη μέτρηση του πάχους, των οπτικών ιδιοτήτων και της ηλεκτρονικής δομής λεπτών υμενίων.

Βασικός περιορισμός για την εφαρμογή της μεθόδου θεωρείται το πάχος του υπό εξέταση υμενίου να μην είναι πολύ μικρότερο ή πολύ μεγαλύτερο από το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται.

Ως εκ τούτου, η υπέρυθη Ελλειψομετρία ενδείκνυται για παχιά υμένια (1000nm-50μm), ενώ η Ελλειψομετρία ορατού-υπεριώδους ενδείκνυται για τον χαρακτηρισμό πιο λεπτών υμενίων (1nm-1μm).

Εκτός από τον περιορισμό του πάχους, σημαντικό ρόλο για τη λήψη αξιόπιστων δεδομένων παίζει η τραχύτητα και η ενδεχόμενη ανομοιομορφία στο πάχος του υμενίου. Απόκλιση του πάχους (εντός της περιοχής που προσπίπτει η δέσμη) που είναι μεγαλύτερη του 10%, καθιστά λανθασμένη την υπόθεση των παράλληλων διεπιφανειών στην επιφάνεια του δείγματος. [17]

2.2.5 Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Εφαρμογές και πλεονεκτήματα της φασματοφωτομετρίας υπέρυθρου

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου (IR) ανήκει στη μοριακή φασματοφωτομετρία και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποιοτικής και της ποσοτικής σύστασης ενός δείγματος, της δομής και του προσανατολισμού και τελικά την ταυτοποίηση μιας αέριας, υγρής ή στερεής ουσίας. Στην τεχνολογία των ημιαγωγών χρησιμοποιείται για την ανίχνευση κυρίως ηλεκτρικά ανενεργών προσμίξεων και για τη μέτρηση της διαπερατότητας.

Η μέθοδος πλεονεκτεί ως προς τη μεγάλη εκλεκτικότητα, γι' αυτό και το φάσμα της χαρακτηρίζεται ως δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης. Ταυτόχρονα, αποτελεί ποσοτική και μη καταστροφική τεχνική ανάλυσης ακόμα και των θερμικά ευαίσθητων ενώσεων. Δεν είναι χρονοβόρα και το κόστος του απαραίτητου εξοπλισμού δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό.

Ως υπέρυθρο χαρακτηρίζεται το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκτείνεται πέρα από το ορατό και φθάνει μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων.

Διακρίνεται σε 3 περιοχές:

- Εγγύς υπέρυθρο: 0,8μ – 2,5μ
- Κυρίως υπέρυθρο: 2,5μ – 25μ
- Άπω υπέρυθρο: 25μ – 1000μ

Η περιοχή που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για αναλυτικούς σκοπούς είναι το κυρίως υπέρυθρο, αφού εκεί παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω της απορρόφησης ακτινοβολίας.

Είδη φασματοφωτομέτρων υπέρυθρου (IR)

- Τα συμβατικά IR με χρήση μονοχρωμάτωνα (dispersive spectrometers)
- FT-IR (Fourier Transformed Infrared)
- Φασματοφωτόμετρα IR ειδικού τύπου

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο FT-IR που στηρίζεται στο μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Spectrometer).

Αρχή λειτουργίας του Φασματοφωτόμετρου FT-IR

Στο φασματοφωτόμετρο FT-IR η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης, που αποτελείται από ένα φιλμ Ge σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο μέσο IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μια ανακλάται σ' ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σ' ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά λίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται αφότου διασχίσουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή.

Η διαφοροποίηση του φασματοφωτόμετρου FT-IR έγκειται στη χρήση του συμβολόμετρου Michelson. Το συμβολόμετρο Michelson περιέχει ένα κινητό κάτοπτρο, το οποίο έχει τη μοναδική ιδιότητα σε κάθε σημείο του να δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως συμβολόγραμμα και μετατρέπεται σε συμβατικό IR με χρήση του μαθηματικού μετασχηματισμού Fourier.

Ο ανιχνευτής μετρά τις αυξομειώσεις της ενέργειας στην πορεία του χρόνου του πειράματος για όλα τα μήκη κύματος ταυτόχρονα, μετατρέποντας την ενέργεια σε θερμότητα και μετρώντας αυτή τη διαφορά θερμοκρασίας. Ενισχυτής ενισχύει περαιτέρω το σήμα του ανιχνευτή για μεγαλύτερη ακρίβεια κι ευαισθησία και τελικά ο ηλεκτρονικός υπολογιστής δέχεται το σήμα, το οποίο επεξεργάζεται, εμφανίζει το συμβολόγραμμα και είναι εφοδιασμένος με το κατάλληλο πρόγραμμα και τα κατάλληλα φάσματα αναφοράς που χρησιμοποιούνται για σύγκριση με τα φάσματα που μας δίνουν τα εξεταζόμενα δείγματα.

Πλεονεκτήματα φασματοφωτόμετρων FT-IR

Τα πλεονεκτήματα των FT-IR οργάνων έναντι των συμβατικών φασματοφωτόμετρων IR είναι:

- Ταχύτητα: Επειδή μετρούνται όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα, οι περισσότερες μετρήσεις με την τεχνική FT-IR γίνονται σε λίγα δευτερόλεπτα, σε σύγκριση με τα 10-15 λεπτά που χρειάζονται για τη καταγραφή ενός φάσματος με τη συμβατική IR.
- Ευαισθησία: Είναι αυξημένη τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με τα καλά συμβατικά φασματοφωτόμετρα, λόγω της χρήσης πιο ευαίσθητων ανιχνευτών, πολύ υψηλότερης οπτικής απόδοσης. [18]

Κεφάλαιο 3

Υμένια Διοξειδίου του Κασσιτέρου

3.1 Η πρόδρομη ένωση Τετραχλωριούχου Κασσιτέρου (SnCl_4)

Για την παραγωγή των υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου χρησιμοποιείται, όπως αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο, ως πρόδρομο υλικό ο τετραχλωριούχος κασσίτερος (SnCl_4).

Κασσίτερος

Ο Κασσίτερος συμβολίζεται με τον όρο **Sn** και ανήκει στην ομάδα 14 του πίνακα χημικών στοιχείων, την ομάδα των κρυσταλλογόνων.

Στην όψη είναι ένα σιλπινό, αργυρόλευκο υλικό και στην αφή μαλακό και ευλύγιστο. Λόγω των ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται συνήθως για την επικάλυψη μετάλλων, την προστασία τους από την οξείδωση και για τη δημιουργία κραμάτων.

Τετραχλωριούχος κασσίτερος (SnCl_4)

Ο τετραχλωριούχος κασσίτερος (SnCl_4), είναι ανόργανη ένωση η οποία ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Andreas Libavius και καθιερώθηκε με την ονομασία Liquor Libavii fumansis.

Το σημείο ζέσεως της ένωσης είναι 141°C και σε θερμοκρασία δωματίου διατηρείται άχρωμη και σε υγρή μορφή. Στην περίπτωση που βρεθεί σε επαφή με τον αέρα ατμίζει έντονα λόγω υδρόλυσης από την υγρασία της ατμόσφαιρας.

Ο τετραχλωριούχος κασσίτερος αποτελεί μια βασική ένωση της βιομηχανίας, κυρίως για τη χρήση του ως πρόδρομου υλικού για άλλες ενώσεις κασσιτέρου, όπως τη δημιουργία διοξειδίου του κασσιτέρου, που μελετάται στην παρούσα διπλωματική.[19]

3.1.1 Πλεονεκτήματα τετραχλωριούχου κασσιτέρου ως πρόδρομου υλικού

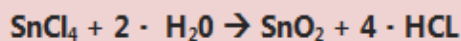
- Βρίσκεται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου και είναι εύκολα διαχειρίσιμο
- Η χρήση του αντιδραστηρίου είναι ασφαλής καθώς αποτελεί μια μη εύφλεκτη και μη τοξική ένωση
- Διαθέτει υψηλή τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός που είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την ατμοποίηση του στη πηγή αερίων, πριν την εισαγωγή στον αντιδραστήρα, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4
- Διακρίνεται από την υψηλή απόδοσή του, καθώς μεγάλο ποσοστό της ένωσης μετατρέπεται σε διοξείδιο κασσιτέρου
- Προτιμάται έναντι άλλων πρόδρομων υλικών λόγω του χαμηλού κόστους

3.1.2 Αντιδράσεις για την απόθεση SnO₂ με πρόδρομο υλικό την ένωση SnCl₄

Πρόδρομο υλικό	Επιφανειακή αντίδραση απόθεσης	Κινητική εξίσωση	Σημείωση
SnCl ₄	$\text{SnCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + 2 \cdot \text{Cl}_2$	$R \propto (P_{\text{O}_2})^{1/2} (P_{\text{SnCl}_4})^{0.26 \pm 0.01}$ $R \propto (P_{\text{SnCl}_4})^{0.26 \pm 0.01}$	χαμηλές P_{O_2} χαμηλές P_{O_2}
SnCl ₄	$\text{SnCl}_4 + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \cdot \text{HCl}$	$R \propto (P_{\text{H}_2\text{O}}) (P_{\text{SnCl}_4})$ $R \propto (P_{\text{SnCl}_4})$	χαμηλές $P_{\text{H}_2\text{O}}$ υψηλές $P_{\text{H}_2\text{O}}$

3.1.3 Υδρόλυση SnCl₄

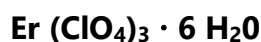
Στην παρούσα διπλωματική μελετάται η απόθεση υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου πάνω σε επιλεγμένα υποστρώματα, μέσω της αντίδρασης υδρόλυσης, όπως περιγράφεται στην ακόλουθη εξίσωση:



Η συγκεκριμένη αντίδραση επιτρέπει την ανάπτυξη διοξειδίου του κασσιτέρου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (έως 250 °C), το οποίο δεν θα ήταν εφικτό για την απευθείας αντίδραση με O₂. [20], [21]

3.2. Χρήση Ερβίου (Er)

Στην παρούσα διπλωματική μελετάται και ο εμπλουτισμός των υμενίων SnO₂ με το στοιχείο Έρβιο, με τη μορφή Er₂O₃ (doprand). Χρησιμοποιείται σε μερικά πειράματα, όπως αναλύεται παρακάτω, ως πρόδρομο υλικό ένωση του ερβίου και συγκεκριμένα το διάλυμα Erbium (III) perchlorate hexahydrate με μοριακό τύπο:



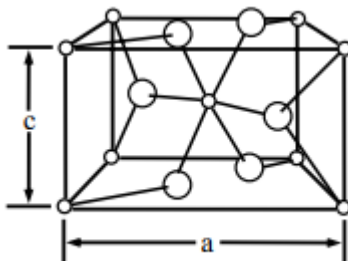
Εντός του αντιδραστήρα μετατρέπεται σε οξείδιο του ερβίου : **Er₂O₃**.

Το Έρβιο (Er) ανήκει στις σπάνιες γαίες στη σειρά των λανθανιδών. Ο λόγος που επιλέχθηκε το οξείδιο του Er₂O₃ για τον εμπλουτισμό του SnO₂ είναι τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά φωτοφωταύγιας (photoluminescence) που παρουσιάζουν οι νανοκρύσταλλοι του Er₂O₃ στο ορατό φάσμα, με την επανεκπομπή ακτινοβολίας στην υπέρυθρη περιοχή και ειδικότερα στα 1500 nm. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να αποδειχτεί ιδιαίτερα επωφελής στον τομέα των φωτοβολταϊκών με την χρήση διαφανών ημιαγωγικών υμενίων SnO₂ εμπλουτισμένων με έρβιο. [22]

3.3 Διοξείδιο του κασσιτέρου

3.3.1 Κρυσταλλική δομή

Το διοξείδιο του κασσιτέρου παρουσιάζει την ακόλουθη κρυσταλλική δομή:



Εικόνα 3.1: Κρυσταλλική δομή του SnO₂. Οι μεγάλοι κύκλοι αναπαριστούν τα άτομα οξυγόνου και οι μικροί τα άτομα κασσιτέρου. (a=b= 4.737 Å, c= 3.185 Å)

Όπως παρατηρείται παραπάνω το άτομο του κασσιτέρου βρίσκεται στο κέντρο έξι ατόμων οξυγόνου και κάθε άτομο οξυγόνου περιβάλλεται από τρία άτομα κασσιτέρου.

3.3.2 Το SnO₂ ως ημιαγωγός

Γενικά για τους ημιαγωγούς

Τα στερεά υλικά διακρίνονται σε αγωγούς (κυρίως μέταλλα), ημιαγωγούς και μονωτές ανάλογα με την κατάσταση των τελευταίων ενεργειακών ζωνών (ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας) και τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων τους. Μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας μεσολαβεί το καλούμενο ενεργειακό χάσμα (Energy gap, E_g).

Τα μέταλλα παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Ενδιάμεσα κατατάσσονται οι ημιαγωγοί που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων και ιδιότητες που επιτρέπουν σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές.

Αναλυτικότερα, οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης στην περιοχή 10⁻⁴ – 10⁻⁷ Ωm, ενώ τα μέταλλα τιμές της τάξης του 10⁻⁸ Ωm και οι μονωτές μεγαλύτερες του 10¹² Ωm

Μία άλλη διαφορά στις τρεις αυτές κατηγορίες στερεών σχετίζεται με τις τιμές του ενεργειακού χάσματος (E_g) που εμφανίζουν.

Στους αγωγούς με σχεδόν μηδενικό ενεργειακό χάσμα (μικρότερο από 1eV) είναι εύκολο (με ελάχιστη απορρόφηση ενέργειας από θερμότητα, ηλεκτρικό πεδίο κ.α.) ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα, ενώ στους μονωτές, που η τιμή του ενεργειακού χάσματος είναι υψηλή (της τάξης 5eV), αυτό είναι σχεδόν αδύνατο. Το ύψος του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από τη σχετική απόσταση των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος.

Στους ημιαγωγούς που το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μικρότερο από των μονωτών (της τάξης 1-4 eV), σε συνηθισμένες θερμοκρασίες αρκετά ηλεκτρόνια μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό γίνεται αγωγίμο. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η αγωγιμότητα τους γιατί πολλαπλασιάζονται τα ηλεκτρόνια που μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας.

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τους ενδογενείς και τους εξωγενείς. Ενδογενείς ονομάζονται αυτοί που δεν έχουν καμιά πρόσμιξη. Οι πιο συνηθισμένοι είναι το γερμάνιο (Ge) και το πυρίτιο (Si). Οι εξωγενείς έχουν προσμίξεις που διαφοροποιούν τις ιδιότητές τους.

α. Ημιαγωγοί τύπου n

Αν σ' ένα ενδογενή ημιαγωγό τετρασθενούς στοιχείου π.χ. Ge προστεθεί ποσότητα πεντασθενούς στοιχείου π.χ. αρσενικού (As), τα 4 ηλεκτρόνια σθένους του As θα δημιουργήσουν με τα αντίστοιχα 4 των γειτονικών ατόμων του Ge ομοιοπολικούς δεσμούς και θα μείνει αδέσμευτο το 5^ο ηλεκτρόνιο που μπορεί να μετατραπεί εύκολα σε ελεύθερο. Το άτομο του As λέγεται δότης. Αυξάνοντας τον αριθμό των δοτών αυξάνουμε τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μικρού ρεύματος όταν ο ημιαγωγός βρεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο. Οι ημιαγωγοί αυτού του τύπου καλούνται ημιαγωγοί τύπου n.

β. Ημιαγωγοί τύπου p

Όταν ένα τρισθενές στοιχείο π.χ. Γάλλιο (Ga) προστεθεί σ' ένα ενδογενή ημιαγωγό τετρασθενούς στοιχείου π.χ. Si, τότε τα 3 ηλεκτρόνια σθένους του Ga δημιουργούν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια των γειτονικών ατόμων Si, ενώ αυτό δεν συμβαίνει με το 4^ο γειτονικό άτομο του Si. Η θέση του ηλεκτρονίου που λείπει για να συμπληρωθεί ο ομοιοπολικός δεσμός είναι μια οπή στο κρυσταλλικό πλέγμα που μπορεί να καλυφθεί από ένα ηλεκτρόνιο σθένους ενός γειτονικού ατόμου Si που θα μεταπηδήσει στη θέση αυτή. Οι ημιαγωγοί αυτού του τύπου καλούνται ημιαγωγοί τύπου p.

3.3.3 Εφαρμογές SnO₂.

Το διοξείδιο του κασσιτέρου (SnO₂) είναι n τύπου ημιαγωγός με σχετικά υψηλό ενεργειακό χάσμα 3,6 eV.

Χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές όπως σε αισθητήρες αερίων, σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες, για παραγωγή διάφανων ημιαγωγίμων ηλεκτροδίων, ως υπόστρωμα κατάλυσης κ.α.

Τα υμένια του διοξειδίου του κασσιτέρου χρησιμοποιούνται και σε πολλές οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, λόγω των μοναδικών φυσικών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η υψηλή διαφάνεια στο ορατό τμήμα του φάσματος, η πορώδης δομή τους και η μη τοξική τους φύση.

Σε ορισμένες εφαρμογές, όπως στα ηλιακά κύτταρα, τα στρώματα διοξειδίου του κασσιτέρου που χρησιμοποιούνται είναι συχνά χημικώς ενισχυμένα, π.χ. με φθόριο ή αντιμόνιο, ή άλλα στοιχεία για περαιτέρω ενίσχυση της αγωγιμότητάς τους. [23], [24]

Κεφάλαιο 4

Πειραματική διάταξη και διαδικασία

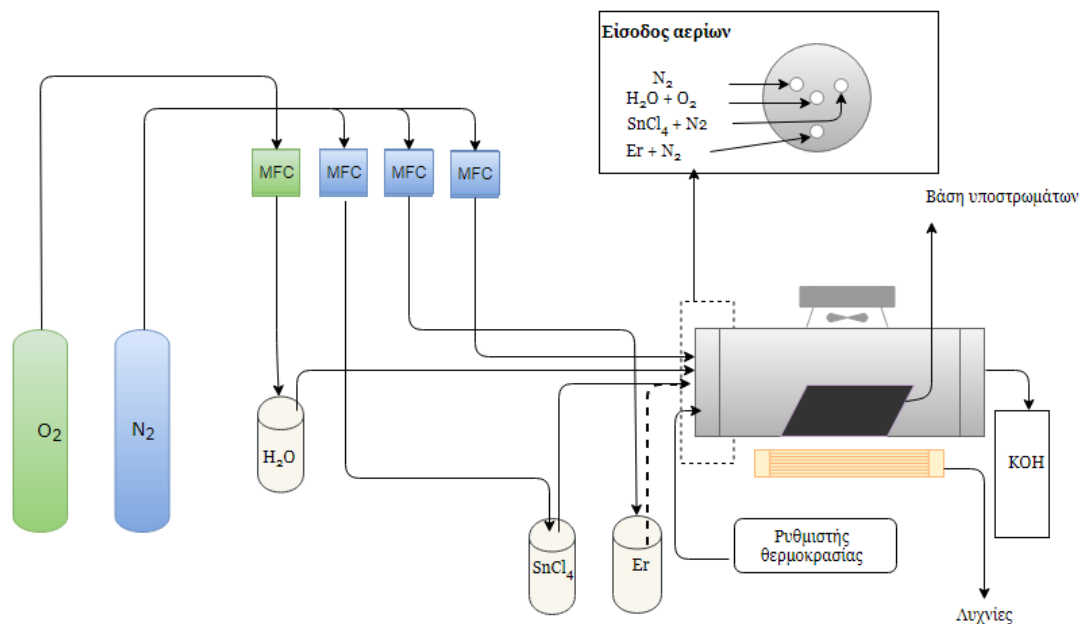
4.1 Το σύστημα

Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθεί αναλυτικά το πρωτότυπο σύστημα ΧΑΑ που χρησιμοποιήθηκε και η διαδικασία της δημιουργίας λεπτών υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου, πάνω σε επιλεγμένα υποστρώματα.

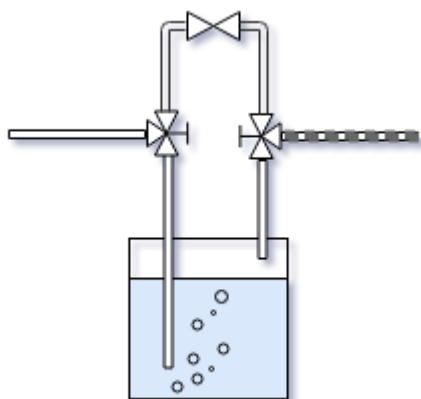
Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα διπλωματική είναι τριών ειδών: πυρίτιο, οξειδωμένο πυρίτιο και γυαλί. Τα συγκεκριμένα υποστρώματα επιλέχθηκαν λόγω της μεγάλης αντίστασης τους στην οξείδωση και της αποτελεσματικότητας τους στα περισσότερα εργαστηριακά πειράματα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Το σύστημα Χημικής Απόθεσης από Ατμό αποτελείται από 5 μέρη:

1. Τον αντιδραστήρα εντός του οποίου γίνεται η αντίδραση
2. Το σύστημα φόρτωσης - εκφόρτωσης των δειγμάτων
3. Το σύστημα μεταφοράς των αερίων στο θάλαμο της αντίδρασης
4. Το σύστημα απαγωγής των αερίων από τον θάλαμο της αντίδρασης
5. Το σύστημα ελέγχου και ρύθμισης των παραμέτρων του συστήματος



Διάγραμμα 4.1: Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης και της εισόδου των αερίων για τη διεργασία Χημικής Απόθεσης από Ατμό υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου (SnO_2) με ή χωρίς εμπλουτισμό με οξείδιο του ερβίου (Er_2O_3)



Διάγραμμα 4.2 : Σχηματικό διάγραμμα της πηγής ατμών (bubbler)

4.1.1 Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας αποτελεί το μέρος του συστήματος όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις που οδηγούν στις αποθέσεις των λεπτών υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου, με ή χωρίς εμπλουτισμό, πάνω στα υποστρώματα.

Πρωτότυπο σύστημα

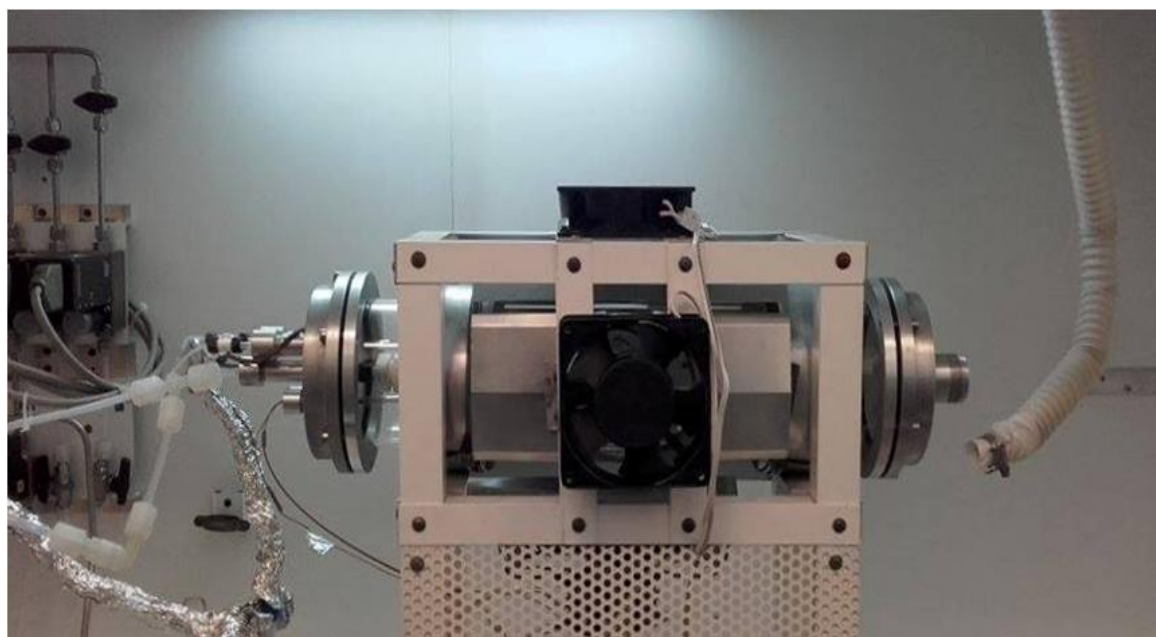
Το συγκεκριμένο σύστημα του αντιδραστήρα Χημικής Απόθεσης από Ατμό που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς είχε σχεδιαστεί και συναρμολογηθεί από τον Δρ. Δημήτριο Δαβάζογλου, Δ/ντή Ερευνών στο ΕΚΕΦΕ <<Δημόκριτος>>.

Για την κατανόηση της δομής και της λειτουργίας του αποσυναρμολογήθηκε και επανασυναρμολογήθηκε από την αρχή, ενώ παράλληλα διαμορφώθηκαν οι αναγκαίες παράμετροι για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Περιγραφή

Ο αντιδραστήρας είναι οριζόντιος κυλινδρικής μορφής, ψυχρών τοιχωμάτων και ο θάλαμός του είναι κατασκευασμένος από χαλαζία (Quartz).

Η λεπτομερής μορφή και οι αντίστοιχες διαστάσεις του παρουσιάζονται παρακάτω:



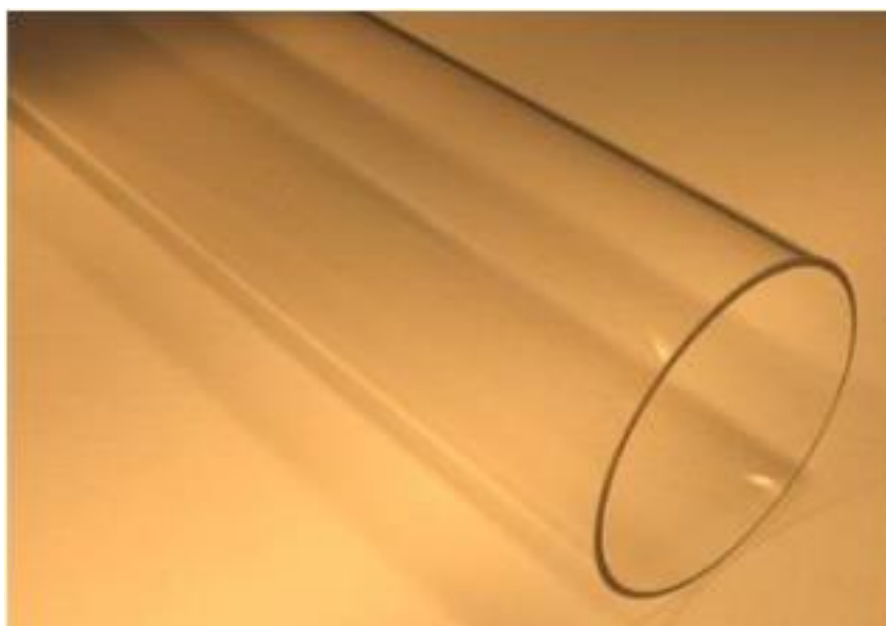
Εικόνα 4.1: Πειραματικό σύστημα απόθεσης υμενίων του διοξειδίου του κασσιτέρου

Γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα XAA (cm)	
Μήκος αντιδραστήρα	40.00
Διάμετρος αντιδραστήρα	11.00
Διάμετρος οπών εισόδου	0.4
Διάμετρος οπής εξόδου	1.6
Μέγεθος βάσης γραφίτη	9 x 12 x 1

Πίνακας 4.1: Διαστάσεις του αντιδραστήρα

Για τον θάλαμο επιλέχθηκε ως υλικό ο χαλαζίας για την ανθεκτικότητά του στις υψηλές θερμοκρασίες (έως 1600 °C), καθώς κατά τη θέρμανσή του δεν εκπέμπονται ιόντα που θα μόλυναν το αναπτυσσόμενο υμένιο.

Παράλληλα σημαντικό κριτήριο επιλογής ήταν η διαφάνειά του, που επιτρέπει τη διαρκή παρακολούθηση της εξέλιξης της διεργασίας.



Εικόνα 4.2 : Ο κυλινδρικός θάλαμος του αντιδραστήρα από χαλαζία

Ο κυλινδρικός θάλαμος σφραγίζεται πλευρικά από τοιχώματα αλουμινίου που εσωτερικά περιέχουν πολυτετραφθοροαιθυλένιο (τεφλόν), το οποίο επίσης παρουσιάζει υψηλή θερμική αντοχή. Πάνω στις δυο αντιδιαμετρικές επιφάνειες, που σφραγίζουν το θάλαμο, βρίσκονται οπές που επιτρέπουν την τοποθέτηση σωληνώσεων για την κυκλοφορία των αερίων προς και από τον αντιδραστήρα.

Όπως φαίνεται στην εικόνα, το αριστερό μεταλλικό τοίχωμα χρησιμοποιείται για την είσοδο και το δεξί για την απαγωγή των αερίων, καθώς και για την μεταφορά των υποστρωμάτων προς και την απομάκρυνση των δειγμάτων από τον αντιδραστήρα.

Τέλος, στο κέντρο του αντιδραστήρα τοποθετείται ορθογώνια παραλληλεπίπεδη πλάκα ως βάση τοποθέτησης των υποστρωμάτων. Το υλικό της βάσης που επιλέχθηκε είναι ο γραφίτης, λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητάς του.

4.1.2 Σύστημα παραγωγής και παροχής των αερίων

Το σύστημα, όπως περιγράφεται παρακάτω, αποτελείται : από δύο φιάλες που περιέχουν οξυγόνο και άζωτο υψηλής καθαρότητας, το σύστημα σωληνώσεων και τρεις πηγές αερίων.

Φιάλες O₂ και N₂

Στις φιάλες είναι τοποθετημένοι ρυθμιστές πίεσης δυο σταδίων, με στόχο τη μείωση της πίεσης των αερίων και την ασφαλή ροή τους από τις φιάλες στο σύστημα.

Η φιάλη οξυγόνου (O₂) φέρει βαλβίδα ασφαλείας ρύθμισης της ροής, η οποία ανοίγεται μόνο για όσο διάστημα γίνεται χρήση του οξυγόνου. Η βαλβίδα της φιάλης αζώτου (N₂) παραμένει ανοιχτή από την αρχή μέχρι το τέλος της πειραματικής διαδικασίας, καθώς το άζωτο αποτελεί φέρον αέριο και ταυτόχρονα αέριο ψύξης και καθαρισμού του αντιδραστήρα.



Εικόνα 4.3: Οι φιάλες αζώτου N₂ και οξυγόνου O₂

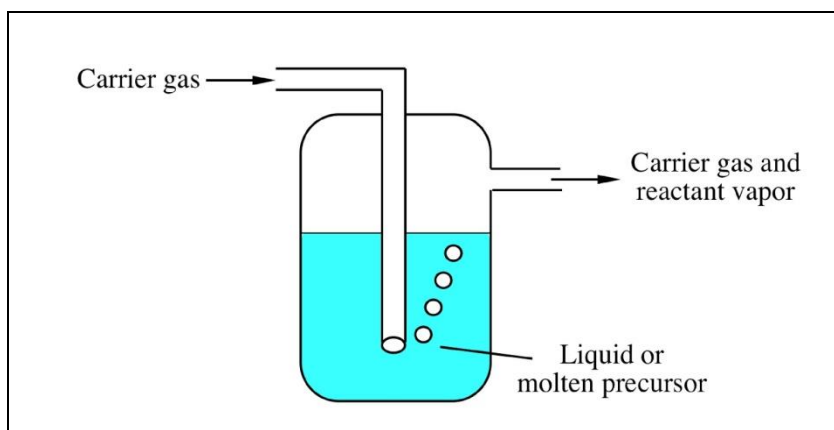
Πηγές ατμών

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, τα αέρια που εισέρχονται μέσα στον αντιδραστήρα και συμμετέχουν στην χημική αντίδραση είναι ατμοί της πρόδρομης ένωσης τετραχλωριούχου κασσιτέρου, οι υδρατμοί και, στην περίπτωση χρήσης εμπλουτισμού (doping) με έρβιο, ατμοί της ένωσης του ερβίου (dopand).

Αρχικά ο τετραχλωριούχος κασσίτερος (SnCl₄) βρίσκεται σε υγρή μορφή στη θερμοκρασία δωματίου. Η μετατροπή του στην αέρια φάση είναι αναγκαία, καθώς για την διεξαγωγή της Χημικής Απόθεσης από Ατμό πρέπει όλες οι ενώσεις να εισέρχονται στον αντιδραστήρα σε μορφή ατμών. Για το σκοπό αυτό εισάγεται σε μια πηγή ατμών.

Η πηγή ατμών αποτελείται από ένα δοχείο που περιέχει την πρόδρομη ένωση υγρής φάσης και διαθέτει δυο σπές, μία για την είσοδο του φέροντος αερίου (αριστερά) και μία για την έξοδο του (δεξιά). Όπως παρατηρείται στο παρακάτω διάγραμμα, η ροή του φέροντος αερίου καταλήγει, μέσω σωληνώσεως, στον πυθμένα του δοχείου και κατά την έξοδό του συμπαρασύρει τους ατμούς SnCl₄ που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υγρού, λόγω της υψηλής τάσης ατμών του.

Το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε στην διάταξη για τον τετραχλωριούχο κασσίτερο ήταν καθαρό άζωτο.



Εικόνα 4.4 : Διάγραμμα δοχείου πηγής αερίων (Bubbler)

Παράλληλα, για την παραγωγή των υδρατμών που συμμετέχουν στην χημική αντίδραση χρησιμοποιείται μια δεύτερη πηγή ατμών, με ανάλογο δοχείο, που περιέχει νερό στο εσωτερικό του. Ροή οξυγόνου ως φέροντος αερίου εισχωρεί στο δοχείο και εξερχόμενη συμπαρασύρει υδρατμούς μέσα στο θάλαμο του αντιδραστήρα.

Τέλος, όταν ακολουθείται η διαδικασία εμπλουτισμού, εισάγεται το διάλυμα της ένωσης του ερβίου σε τρίτη ανάλογη πηγή ατμών, η οποία θερμαίνεται στους 82°C για την αύξηση της τάσης των ατμών της. Το φέρον αέριο που συμπαρασύρει τους ατμούς προς το θάλαμο του αντιδραστήρα είναι καθαρό άζωτο, όπως και στην πρόδρομη ένωση του τετραχλωριούχου κασσιτέρου.



Εικόνα 4.5 : Πηγή ατμών του SnCl₄

Σύστημα σωληνώσεων

Το σύστημα σωληνώσεων αποτελείται από τρεις κύριες γραμμές (τέσσερις στην περίπτωση εμπλουτισμού με έρβιο), που έχουν ως αφετηρία τις φιάλες του αζώτου και του οξυγόνου.

Οι σωληνώσεις από τις δύο φιάλες καταλήγουν αρχικά σε τρεις ηλεκτρομαγνητικές βάνες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με τον υπολογιστή για τη διαβίβαση εντολών.

Οι δύο βάνες ρυθμίζουν την παροχή του αζώτου που χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο στις πηγές ατμών για την διοχέτευση των ατμών του τετραχλωριούχου κασσιτέρου και της ένωσης του ερβίου στον αντιδραστήρα. Αντίστοιχα η τρίτη βάννα ρυθμίζει τη ροή του αζώτου ως αερίου σάρωσης και καθαρισμού του θαλάμου του αντιδραστήρα.

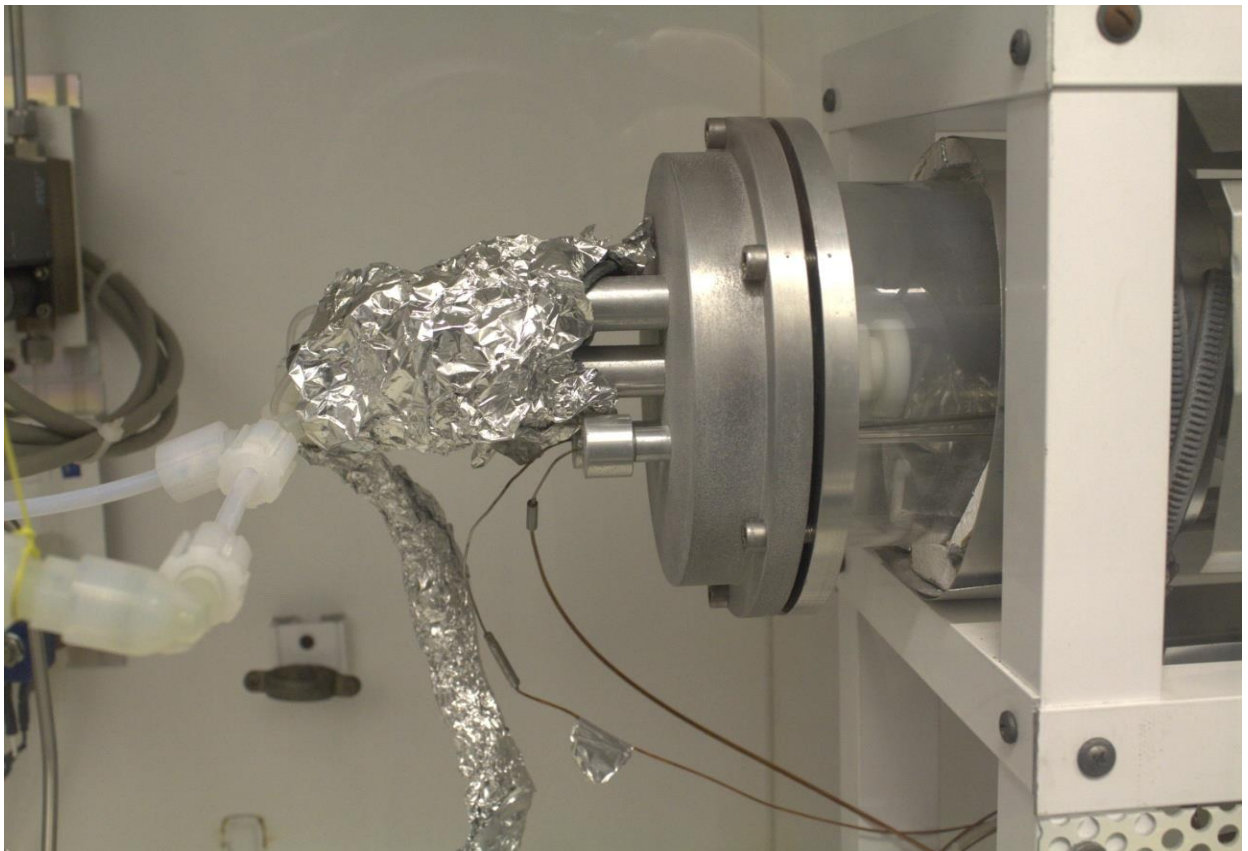
Ξεχωριστή βάννα ρυθμίζει την παροχή του οξυγόνου, το οποίο διοχετεύεται στην πηγή ατμών που προορίζεται για την παραγωγή υδρατμών.

Τα αέρια με τους ατμούς εισρέουν στον αντιδραστήρα μέσω ξεχωριστών σωλήνων, όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 4.1.

Στην περίπτωση εμπλουτισμού με έρβιο η σωλήνωση από την οποία διοχετεύονται οι ατμοί της ένωσης του ερβίου είναι καλυμμένη με μόνωση με επικάλυψη αλουμινίου, για την αποφυγή απωλειών θερμότητας και διατήρηση της θερμοκρασίας στα επιθυμητά επίπεδα.



Εικόνα 4.6 : Σύστημα σωληνώσεων παροχής των αερίων



Εικόνα 4.7 : Οπές και σωληνώσεις εισόδου των αερίων στον αντιδραστήρα

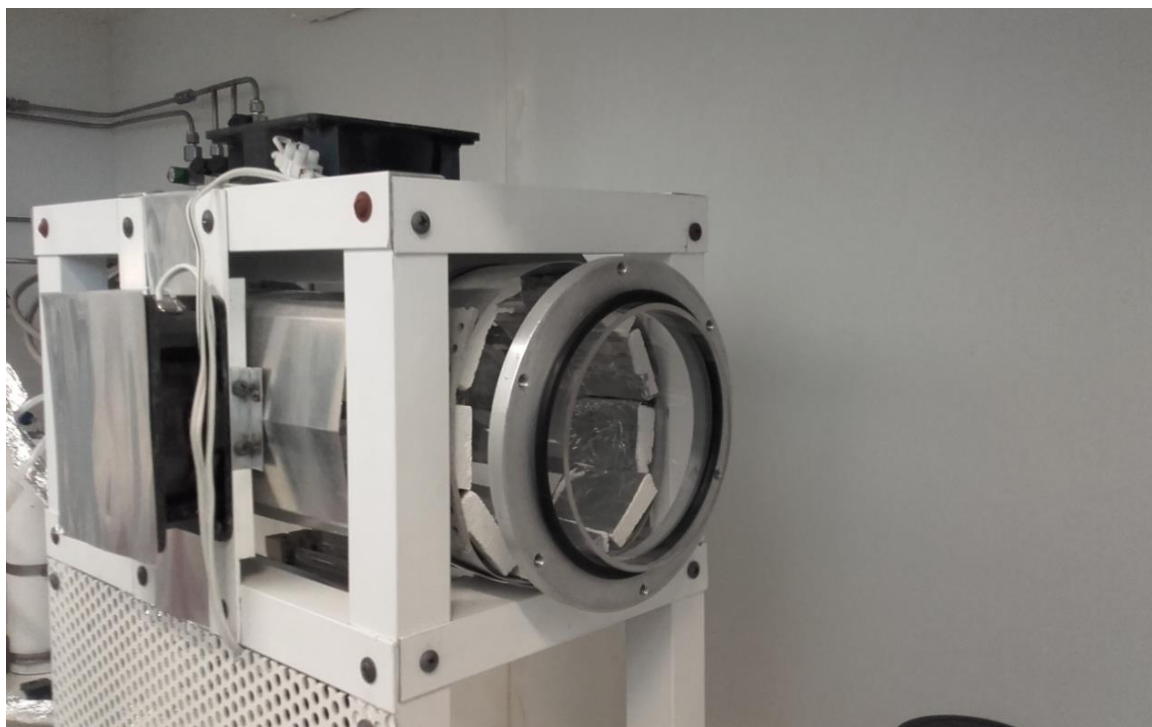
4.1.3 Απαγωγή των αερίων από τον αντιδραστήρα

Μετά το πέρας του πειράματος, κλείνουν όλες οι εισροές αερίων και παραμένει μόνο η παροχή αζώτου. Το άζωτο συμπαρασύρει όλα τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης και όσα δεν συμμετείχαν σ' αυτήν εκτός του αντιδραστήρα. Διοχετεύονται σε κωνική φιάλη που περιέχει KOH για την εξουδετέρωση του υδροχλωρίου που παράγεται από τη χημική αντίδραση.

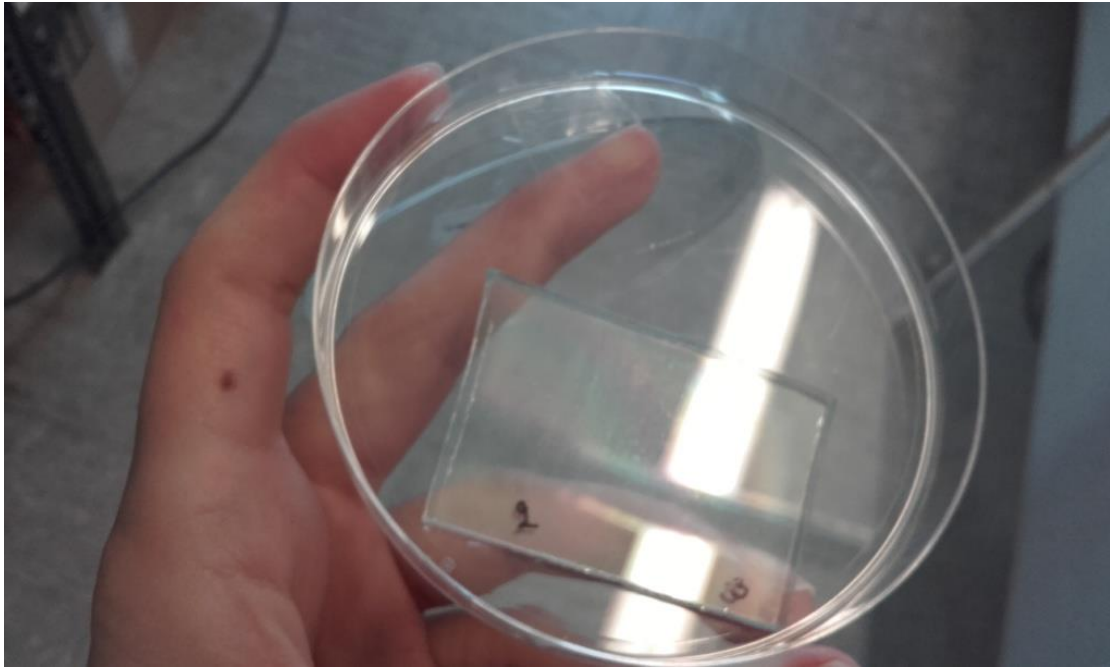
Η κωνική φιάλη συνδέεται με απαγωγό αερίων, ώστε να απομακρύνονται με ασφάλεια οι ανεπιθύμητες και επιβλαβείς ουσίες.

4.1.4 Εισαγωγή των υποστρωμάτων στον αντιδραστήρα

Για την εισαγωγή των υποστρωμάτων στον αντιδραστήρα απομακρύνεται προσωρινά το δεξί μεταλλικό τοίχωμά του, που είναι βιδωμένο με μπουλόνια και με μια καθαρή λαβίδα τοποθετούνται τα υποστρώματα στη βάση από γραφίτη. Τέλος, επανατοποθετείται και σφραγίζεται το τοίχωμα και αποκαθίσταται η σύνδεση με τη κωνική φιάλη.



Εικόνα 4.8: Άνοιγμα του δεξιού πλευρικού τοιχώματος του θαλάμου για εισαγωγή/εξαγωγή υποστρωμάτων και δειγμάτων



Εικόνα 4.9: Δείγμα υμενίου διοξειδίου του κασσιτέρου σε υπόστρωμα γυαλιού

4.1.5 Παράμετροι της αντίδρασης

Θερμοκρασία

Οι ατμοί όταν διοχετευτούν στο θάλαμο καταλαμβάνουν τον εσωτερικό του χώρο και βρίσκονται πλέον πάνω από τα υποστρώματα. Για να λάβει όμως χώρα η αντίδραση πρέπει να υπάρξει η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης. Για το σκοπό αυτό τα δείγματα πρέπει να θερμανθούν σε κατάλληλη θερμοκρασία, που είναι αναγκαία για τη διενέργεια της αντίδρασης.

Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προκύπτει από την θέρμανση του υποστρώματος με χρήση τεσσάρων λυχνιών βολφραμίου ηλεκτρικής ισχύος 1000W, που είναι τοποθετημένες στη κάτω πλευρά του αντιδραστήρα, ενώ παράλληλα τα γυάλινα τοιχώματα διατηρούν χαμηλότερη θερμοκρασία, καθώς ψύχονται με ανεμιστήρες τοποθετημένους εκατέρωθεν στις υπόλοιπες τρεις πλευρές του κυλίνδρου.

Η θέρμανση πρέπει να είναι ομοιόμορφη, γι' αυτό το σκοπό γίνεται χρήση ηλεκτρονικής συσκευής ελέγχου και ρύθμισης της θερμοκρασίας. Δυο θερμοστοιχεία, που έχουν προσαρμοστεί στη βάση του γραφίτη, συνδέονται με την ηλεκτρονική συσκευή και μετρούν συνεχώς τη θερμοκρασία.

Η επιθυμητή θερμοκρασία επιτυγχάνεται με την κατάλληλη ρύθμιση της έντασης των λυχνιών. Το πείραμα ξεκινάει όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή, με μια αποδεκτή απόκλιση 10 °C.

Η διαδικασία σταθεροποίησης της θερμοκρασίας διαρκεί 10 λεπτά περίπου.

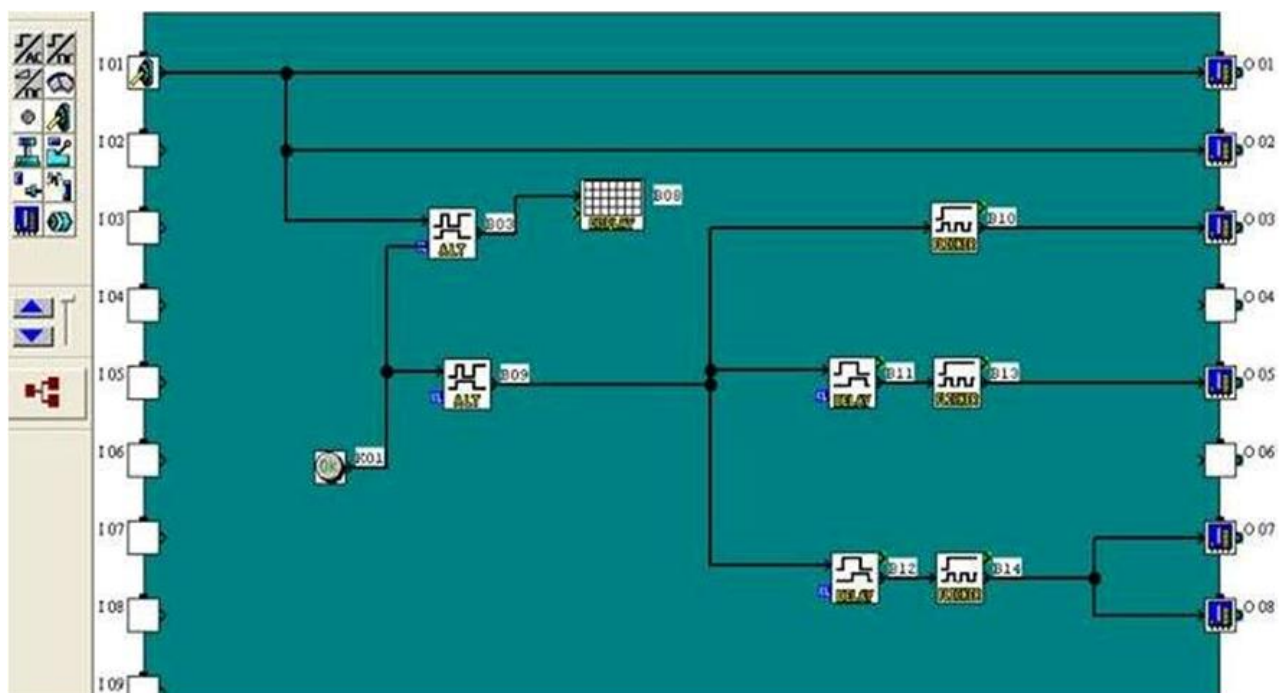
Ρύθμιση της ροής – Ρυθμιστής Alpha

Για την απόλυτη ακρίβεια της ροής των αερίων και την βελτιστοποίηση της πειραματικής διάταξης γίνεται χρήση του ειδικού ρυθμιστή (controller) Alpha, ο οποίος συνδέεται με όλες τις ηλεκτρομαγνητικές βάνες.

Ο ρυθμιστής Alpha μπορεί να ελέγξει τη λειτουργία on/off στις ηλεκτρομαγνητικές βάνες και με το ενσωματωμένο ρολόι πραγματικού χρόνου που διαθέτει λειτουργεί ως χρονοδιακόπτης.

Ο ρυθμιστής λειτουργεί μέσω υπολογιστή, με το πρόγραμμα Alpha programming.

Παρακάτω παρουσιάζεται η απεικόνιση της διαδικασίας :



Εικόνα 4.10: Διάγραμμα λειτουργίας Alpha programming

Ρύθμιση παροχών – Mass Flow Controller

Οι παροχές των αερίων στις διάφορες γραμμές ροής ρυθμίζονται μέσω ειδικού ρυθμιστή ροής (Mass Flow Controller, MFC). Οι ροές αφορούν τις τέσσερις βασικές σωληνώσεις που συνδέουν τη φιάλη αζώτου (N₂) με την πηγή ατμών τετραχλωριούχου κασσιτέρου (SnCl₄) [1], με την πηγή ατμών της ένωσης Er(ClO₄)₃·6 H₂O [2] και με τον αντιδραστήρα [3], καθώς και τη φιάλη οξυγόνου (O₂) με την πηγή ατμών του νερού (H₂O) [4], όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 4.11: Ηλεκτρομαγνητικές βάνες ρύθμισης της ροής των αερίων

Αναλυτικά, οι ροές των αερίων για κάθε σωλήνωση παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Παροχές αερίων	
N ₂ προς πηγή ατμών SnCl ₄	420 sccm
N ₂ προς πηγή ατμών Er (ClO ₄) ₃ · 6 H ₂ O	200 sccm
N ₂ προς εσωτερικό αντιδραστήρα	0,9 slm
O ₂ προς πηγή ατμών H ₂ O	900 sccm

Πίνακας 4.2: Παροχές αερίων σε sccm (standard cubic centimeter per minute) και slm (standard liter per minute)

4.2 Προετοιμασία των υποστρωμάτων

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν (πυρίτιο, οξειδωμένο πυρίτιο και γυαλί) έχουν τετράγωνο σχήμα διαστάσεων $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ και πάχος 2-4 mm.

Οι πλευρές των γυάλινων υποστρωμάτων λειαίνονται με γυαλόχαρτο για την αποφυγή τραυματισμών.

Όλα τα υποστρώματα υπόκεινται σε διαδικασία πλύσης με τα παρακάτω βήματα:

- α. Προσεκτική πλύση με απιονισμένο - υπερκάθαρο νερό για 2 λεπτά
- β. Τοποθέτηση σε φιάλη με προπανόλη για 10 λεπτά
- γ. Τοποθέτηση σε φιάλη με ακετόνη για 5 λεπτά
- δ. Στέγνωμα με πιστόλι αζώτου

4.3 Πειραματική διαδικασία

Πριν την έναρξη του πειράματος

1. Τοποθέτηση υποστρωμάτων

Μετά την προσεκτική προετοιμασία των υποστρωμάτων ξεκινά η τοποθέτηση τους στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Για την εισαγωγή στον αντιδραστήρα απομακρύνουμε προσωρινά το δεξί μεταλλικό τοίχωμα του που είναι βιδωμένο με μπουλόνια και με μια καθαρή λαβίδα τοποθετούμε τα υποστρώματα στη βάση από γραφίτη. Έπειτα επανατοποθετείται και σφραγίζεται το μεταλλικό τοίχωμα στον αντιδραστήρα και γίνεται η σύνδεση με την κωνική φιάλη, στην οποία θα διοχετευθούν τα εξερχόμενα αέρια, όπως αναφέραμε παραπάνω.

2. Ενεργοποίηση ρυθμιστών

Ακολουθεί ρύθμιση και ενεργοποίηση του συστήματος του Ρυθμιστή Alpha και του Mass Flow Controller, ώστε να επιτυγχάνεται η αυτοματοποιημένη λειτουργία των ηλεκτρομαγνητικών βανών και να ρυθμίζονται και καταγράφονται οι ροές και οι μάζες των αερίων.

3. Άνοιγμα της ροής του αζώτου

Ανοίγεται η βαλβίδα της φιάλης του αζώτου και οι χειροκίνητες βάνες που συναντά η ροή του αερίου.

Το αέριο άζωτο οδηγείται κατευθείαν στον θάλαμο του αντιδραστήρα. Αυτό είναι απαραίτητο για τον καθαρισμό του από τυχόν κατάλοιπα πριν αρχίσει το πείραμα.

4. Ρύθμιση της θερμοκρασίας

Αρχικά, το σύστημα βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου και σε ατμοσφαιρική πίεση. Για την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση λυχνιών, όπως προαναφέραμε. Ρυθμίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία για τη διενέργεια της αντίδρασης. Τα συνδεδεμένα θερμοστοιχεία καταγράφουν συνεχώς την εξέλιξη της, μέχρι να καταλήξει στην επιθυμητή τιμή και να σταθεροποιηθεί. Ταυτόχρονα με τις λυχνίες τίθενται σε λειτουργία και οι ανεμιστήρες που ψύχουν τα τοιχώματα.

5. Ρύθμιση της παροχής οξυγόνου και αζώτου ως φερόντων αερίων

Με χρήση του Alpha Programming ρυθμίζεται ο χρόνος απόθεσης των υμενίων, ο οποίος διαφέρει ανά κύκλο πειραμάτων, όπως θα αναλυθεί στο κεφάλαιο 5. Έπειτα ανοίγονται οι χειροκίνητες βάνες που ρυθμίζουν τη ροή του αζώτου και του οξυγόνου προς τα αντίστοιχα ειδικά δοχεία, δηλαδή τις πηγές δημιουργίας ατμών των πρόδρομων ενώσεων, όπως αναφέραμε προηγουμένως.

6. Πηγές ατμών

Από την πρώτη πηγή ατμών εξέρχονται οι υδρατμοί με το φέρον αέριο οξυγόνο, από την δεύτερη οι ατμοί τετραχλωριούχου κασσιτέρου με το άζωτο και, στην περίπτωση της χρήσης ερβίου, από την τρίτη πηγή εξέρχονται οι ατμοί της ένωσής του με το φέρον αέριο άζωτο.

Μόλις οι ροές των ατμών αρχίσουν να διοχετεύονται στον θάλαμο του αντιδραστήρα ξεκινάει το πείραμα.

Διεξαγωγή του πειράματος

Η πειραματική διαδικασία ρυθμίζεται να διαρκεί 7-14 λεπτά ανάλογα με τον κύκλο των πειραμάτων (Κεφάλαιο 5)

Μετά το πέρας του πειράματος

1. Ψύξη και απενεργοποίηση συστήματος

Μόλις συμπληρωθεί ο χρόνος της πειραματικής διαδικασίας το Alpha Programming κλείνει αυτόματα όλες τις ροές, με εξαίρεση αυτή του καθαρού αζώτου που παραμένει για ψύξη και καθαρισμό του συστήματος.

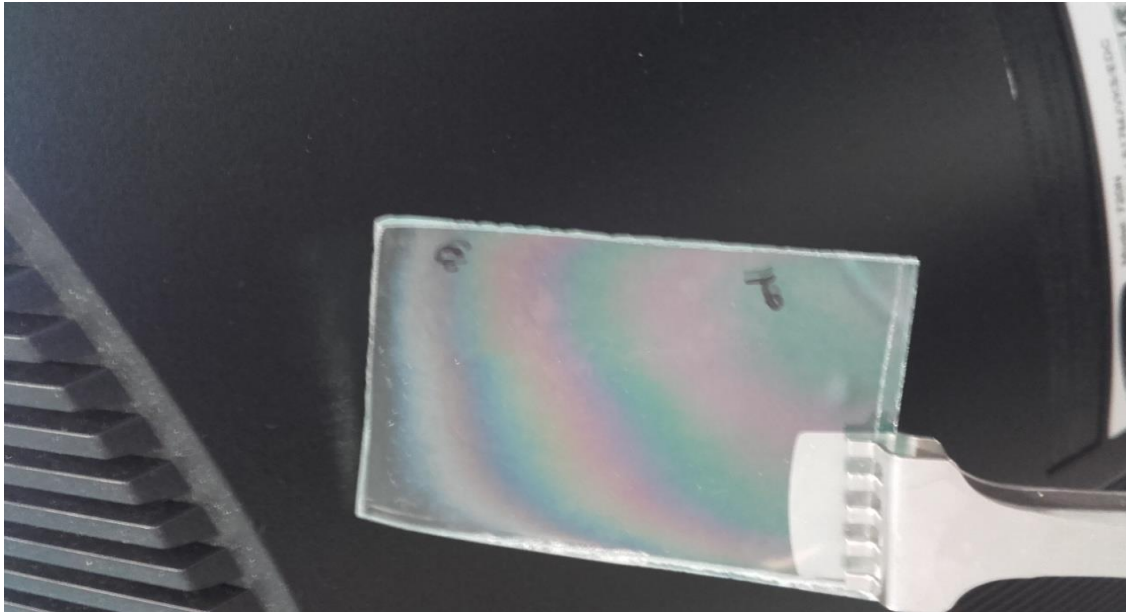
Ταυτόχρονα σβήνουν οι λυχνίες θέρμανσης, ενώ οι ανεμιστήρες συνεχίζουν μέχρι την πτώση της θερμοκρασίας στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Διακόπτεται η διέλευση των αερίων μέσω των πηγών ατμών με το κλείσιμο των χειροκίνητων βανών. Κλείνεται και η φιάλη οξυγόνου, ενώ η φιάλη του αζώτου κλείνεται μόλις η θερμοκρασία φθάσει την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η διαδικασία τερματισμού διαρκεί περίπου 1 ώρα.

2. Παραλαβή των δειγμάτων των υμενίων

Πριν το άνοιγμα του αντιδραστήρα διασφαλίζεται ότι οι βάνες είναι κλειστές και πως το σύστημα βρίσκεται στις αρχικές του συνθήκες. Ανοίγεται το δεξί μεταλλικό τοίχωμα, που χρησιμοποιείται, όπως προαναφέραμε, ως πόρτα εισόδου και εξόδου των υποστρωμάτων και των δειγμάτων των υμενίων. Με χρήση κατάλληλης λαβίδας μεταφέρονται τα δείγματα από τον αντιδραστήρα στα ειδικά πλαστικά δοχεία αποθήκευσης και ξανακλείνεται το μεταλλικό τοίχωμα.



Εικόνα 4.12 : Λεπτό υμένιο κατά τη μεταφορά του με λαβίδα

4.4 Κανόνες ασφαλείας (Πρωτόκολλο ασφαλείας)

Για την διασφάλιση των κατάλληλων συνθηκών, την ομαλή και ασφαλή διεξαγωγή των πειραμάτων, αλλά και την προστασία και συντήρηση του συστήματος, αναφέρονται ακολούθως οι εφαρμοζόμενοι κανόνες ασφαλείας, καθώς και οι πιθανοί κίνδυνοι και πώς πρέπει να αντιμετωπιστούν.

α. Προστασία και καθαριότητα

Ο ερευνητής πρέπει να φορά τα κατάλληλα μέσα ατομικής προστασίας, όπως η ποδιά, τα προστατευτικά γυαλιά και γάντια μιας χρήσης.

Παράλληλα πρέπει όλα τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται, π.χ. λαβίδες, δοχεία, να είναι απόλυτα καθαρά, τόσο για την ασφάλεια, όσο και για την ακρίβεια των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Τα δοχεία αποθήκευσης και οι λαβίδες καθαρίζονται με την ίδια μέθοδο που αναφέρθηκε για τα υποστρώματα. Δηλαδή με χρήση προπανόλης και ακετόνης και στέγνωμα με πιστόλι αζώτου.

β. Φύλαξη δειγμάτων

Τα λεπτά υμένια που δημιουργήθηκαν πρέπει να μεταφέρονται προσεκτικά με λαβίδες και να φυλάσσονται σε καθαρά δοχεία, ώστε η επιφάνεια τους να προστατεύεται από μόλυνση από αέρια σωματίδια ή άλλη φθορά. Τα δοχεία ενδείκνυται να ασφαρίζονται και να φυλάσσονται σε στεγνό σκιερό μέρος.

γ. Η εισαγωγή των ενώσεων των πρόδρομων υλικών στις πηγές ατμών

Οι ενώσεις φυλάσσονται αρχικά σε ψυγείο για την διατήρηση των ιδιοτήτων τους. Για την ασφαλή μετακίνηση τους στην ανάλογη πηγή ατμού, η διαδικασία πραγματοποιείται σε ειδικά προστατευμένο χώρο, το glovebox, που είναι αεροστεγής και προστατευμένος από τον ήλιο, ώστε να αποφεύγεται η επαφή τους με την ατμόσφαιρα.

δ. Προστασία των σωληνώσεων

Οι σωληνώσεις που συνδέουν τις πηγές των αερίων με τον αντιδραστήρα είναι καλυμμένες με μονωτικά φύλλα με επικάλυψη αλουμινίου, με σκοπό να προλαμβάνονται οι απώλειες θερμότητας και να διατηρείται η επιθυμητή θερμοκρασία. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό και για την περίπτωση της χρήσης του ερβίου, που θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες

ε. Ο έλεγχος για διαρροές στις φιάλες αερίων και στις σωληνώσεις

Τα αέρια που περιέχονται στις φιάλες είναι συχνά ιδιαίτερα εύφλεκτα, επιβλαβή και υψηλού κόστους, με αποτέλεσμα μια διαρροή να είναι ανεπιθύμητη και πολύ επικίνδυνη.

Γι' αυτό επιβάλλεται ιδιαίτερη προσοχή στα εξής σημεία:

- α) Οι βαλβίδες πρέπει να ανοίγονται με αργό ρυθμό και να ελέγχεται πάντα η τιμή στον ρυθμιστή πίεσης.
- β) Πριν από κάθε πείραμα να ελέγχεται η ασφαλής μεταφορά των αερίων στις σωληνώσεις.

Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε σαπουνόνερο, ως μία οικονομική και αποτελεσματική μέθοδος για τον έλεγχο πιθανών διαρροών στις συνδέσεις των σωλήνων.

Κεφάλαιο 5

5.1 Κύκλοι πειραμάτων

Η διεξαγωγή των πειραμάτων χωρίστηκε σε τρεις κύκλους με σκοπό την λεπτομερή ανάλυση των ιδιοτήτων των δημιουργηθέντων λεπτών υμενίων σε διαφορετικές παραμέτρους (υποστρώματος, θερμοκρασίας, χρόνου απόθεσης).

A' κύκλος: Απόθεση υμενίων SnO₂

Στον πρώτο (A') κύκλο πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις διοξειδίου του κασσιτέρου (SnO₂) σε χρόνο 7 λεπτών και σε εύρος θερμοκρασιών από 315-605 °C. Το υπόστρωμα των υμενίων ήταν από γυαλί, πυρίτιο ή οξειδωμένο πυρίτιο.

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται συνοπτικά οι πειραματικές μετρήσεις που διεξήχθησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με το επιλεγμένο υπόστρωμα.

Σε όλα τα πειράματα του A' κύκλου πραγματοποιήθηκαν οπτικές μετρήσεις, UV-Vis και FT-IR, για τον χαρακτηρισμό των υμενίων.

Στον Πίνακα επισημαίνονται οι μετρήσεις που έγιναν και με Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD), (με την προσθήκη XRD στο πλαίσιο της αντίστοιχης θερμοκρασίας) και αντίστοιχα οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και με Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (με την προσθήκη S).

Γυαλί (°C)	Πυρίτιο (°C)	Οξειδωμένο Πυρίτιο (°C)
315 (XRD)		
330	330	330
360		
390	390	390 (S)
410 (XRD)		
450	450	450
470		
500		
520	520	520
550	565 (XRD)	565
	605 (S)	605

Πίνακας 5.1 : Πίνακας μετρήσεων σε υμένα SnO_2 σε διάφορα υποστρώματα και θερμοκρασίες

B' Κύκλος : Απόθεση οξειδίου Er₂O₃

Στον δεύτερο (B') κύκλο διενεργήθηκαν δύο πειράματα και έλαβε χώρα απόθεση υμενίων οξειδίου του Ερβίου (Er₂O₃) με χρήση ερβίου (Er), (dopand). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη η ένωση Er(ClO₄)₃ · 6H₂O, στο αντίστοιχο δοχείο (πηγή) ατμών.

Η χρονική διάρκεια κάθε πειράματος, και κατά συνέπεια ο χρόνος απόθεσης, ήταν 7 min στο πρώτο πείραμα και 14 min στο δεύτερο. Χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πείραμα και εισήχθησαν στον αντιδραστήρα έξι (6) διαφορετικά υποστρώματα ως βάσεις για την απόθεση. Τα τρία ήταν καθαρά υποστρώματα (γυαλί, πυρίτιο, οξειδωμένο πυρίτιο) χωρίς απόθεση υμενίων. Τα υπόλοιπα τρία ήταν ανάλογα υποστρώματα (γυαλί, πυρίτιο, οξειδωμένο πυρίτιο), στα οποία όμως είχαν αποτεθεί στον Α' κύκλο, υπό διαφορετικές θερμοκρασίες, αντιπροσωπευτικά λεπτά υμένια SnO₂.

Αναλυτικά οι συνθήκες:

Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα για την απόθεση Er₂O₃ ήταν 400 °C, ενώ της ένωσης του ερβίου στο δοχείο παραγωγής ατμών ήταν 82°C.

Ο χρόνος απόθεσης, όπως προαναφέρθηκε, ήταν για το πρώτο πείραμα 7 min και για το δεύτερο 14 min.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Γυαλί χωρίς απόθεση
- Γυαλί με απόθεση SnO₂ (σε T = 315 °C)
- Πυρίτιο χωρίς απόθεση
- Πυρίτιο με απόθεση SnO₂ (σε T =520 °C)
- Οξειδωμένο πυρίτιο χωρίς απόθεση
- Οξειδωμένο πυρίτιο με απόθεση SnO₂ (σε T =605 °C)

Στον συγκεκριμένο B' κύκλο δόθηκε έμφαση στον τρόπο που αποτέθηκε το οξείδιο του ερβίου πάνω στα διάφορα υποστρώματα και για αυτό το σκοπό επιλέχθηκαν υποστρώματα μικρότερου πλάτους, ώστε να χωρέσουν ταυτόχρονα στην βάση από γραφίτη.

Πραγματοποιήθηκαν μόνο οι μετρήσεις χαρακτηρισμού της μορφολογίας και της κρυσταλλικότητας με τις μεθόδους SEM, Ελλειψομετρίας και XRD. Δεν πραγματοποιήθηκαν οι οπτικές μετρήσεις (UV- Vis, FT- IR), οι οποίες απαιτούσαν μεγαλύτερων διαστάσεων δείγματα και οι μετρήσεις αγωγιμότητας, καθώς η

αγωγιμότητα του εμπλουτισμένου υμενίου μελετήθηκε επαρκώς στον τρίτο (Γ') κύκλο.

Γ' κύκλος : Συναπόθεση SnO₂ και Er₂O₃

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη απόθεση οξειδίου του κασσιτέρου και οξειδίου του ερβίου. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε υμένα που δημιουργήθηκαν πάνω σε υποστρώματα γυαλιού και πυριτίου, υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου απόθεσης.

Οι θερμοκρασίες στον αντιδραστήρα ήταν 370 °C, 390 °C, 410 °C, 430°C και 450°C . Αντίστοιχα της ένωσης του ερβίου στο δοχείο παραγωγής ατμών του παρέμεινε σταθερή στους 82 °C.

Η ροή των ατμών του SnCl₄ (ως πρόδρομου υλικού για την απόθεση υμενίου SnO₂) ήταν σταθερή για 7 min σε όλα τα πειράματα και ταυτόχρονη με την ροή των ατμών της ένωσης του ερβίου. Η ροή των ατμών της ένωσης του ερβίου, (και κατά συνέπεια ο χρόνος απόθεσης Er₂O₃) ήταν αρχικά 7 min, ίσος χρόνος με τη ροή των ατμών του SnCl₄ και στα ακόλουθα πειράματα 14 min, δηλαδή διπλάσιος χρόνος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε απόθεση με ταυτόχρονη παροχή ατμών SnCl₄ και ατμών της ένωσης ερβίου στο μεγαλύτερο χρόνο, δηλαδή για 14 min.

5.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων

5.2.1 Οπτικές μετρήσεις διαπερατότητας με UV-Vis, FT-IR

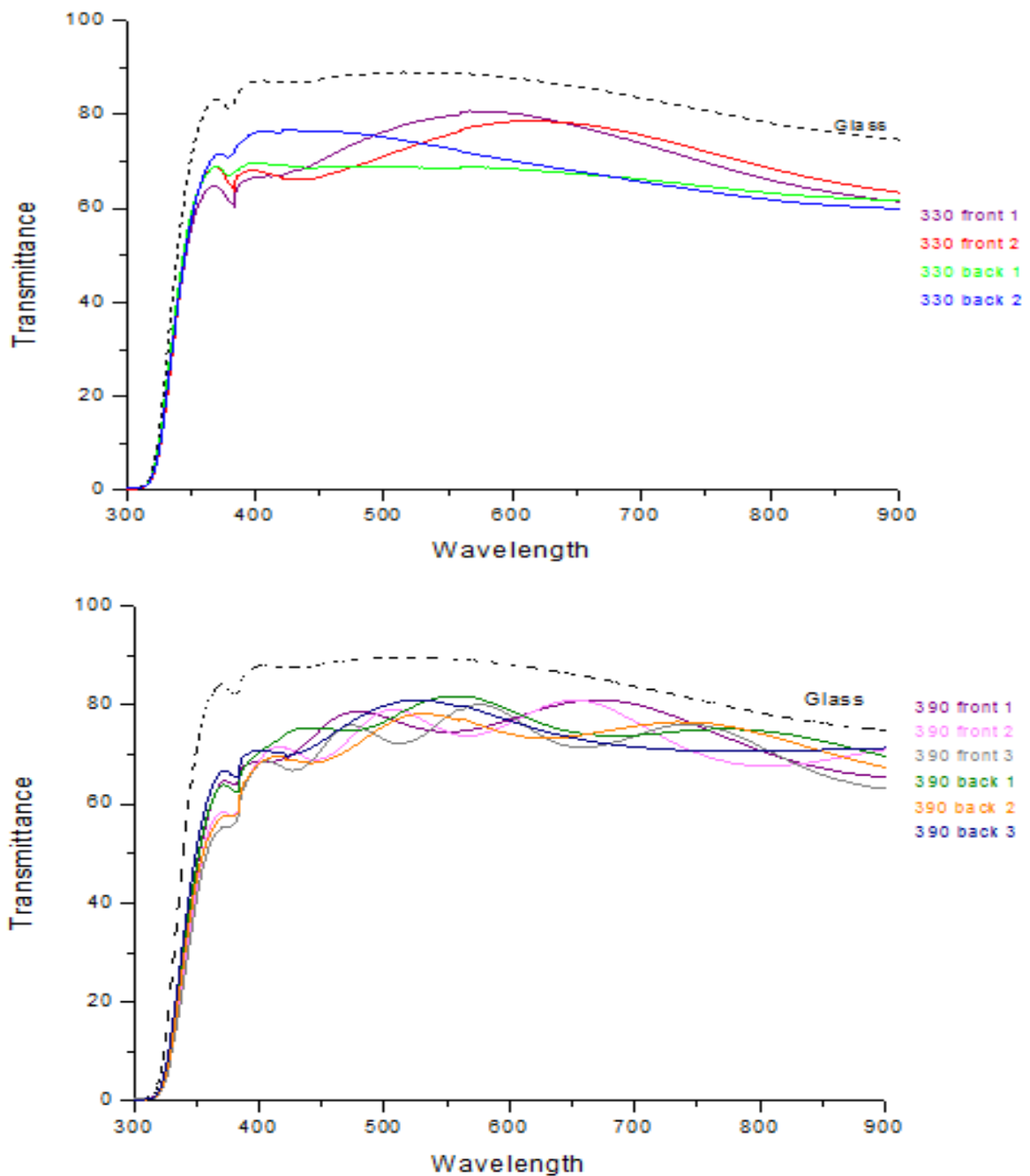
A' κύκλος – Μετρήσεις με UV-Vis

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα UV-Vis, στα οποία μετράται η διαπερατότητα λεπτού υμενίου του SnO₂ που έχει αποτεθεί σε υπόστρωμα γυαλιού σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκρίνεται με αυτή του καθαρού γυαλιού.

Οι μετρήσεις γίνονται σε διάφορα σημεία του δείγματος του υμενίου που είναι πιο κοντά στην είσοδο των αερίων (σημεία front) ή πιο απομακρυσμένα (σημεία back).

Στη θερμοκρασία T= 315 °C παρατηρούνται υψηλά ποσοστά διαπερατότητας (70-75%) και ομαλές κλίσεις των γραμμών. Η διαπερατότητα είναι συγκρίσιμη με αυτή του γυαλιού, αφού σε χαμηλές θερμοκρασίες το πάχος του λεπτού υμενίου που σχηματίζεται είναι αρκετά λεπτό και διαφανές.

Στη θερμοκρασία $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ τα επίπεδα διαπερατότητας διατηρούνται υψηλά και στο φάσμα παρουσιάζονται κροσσοί μεγαλύτερης έντασης, σε αντίθεση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες,

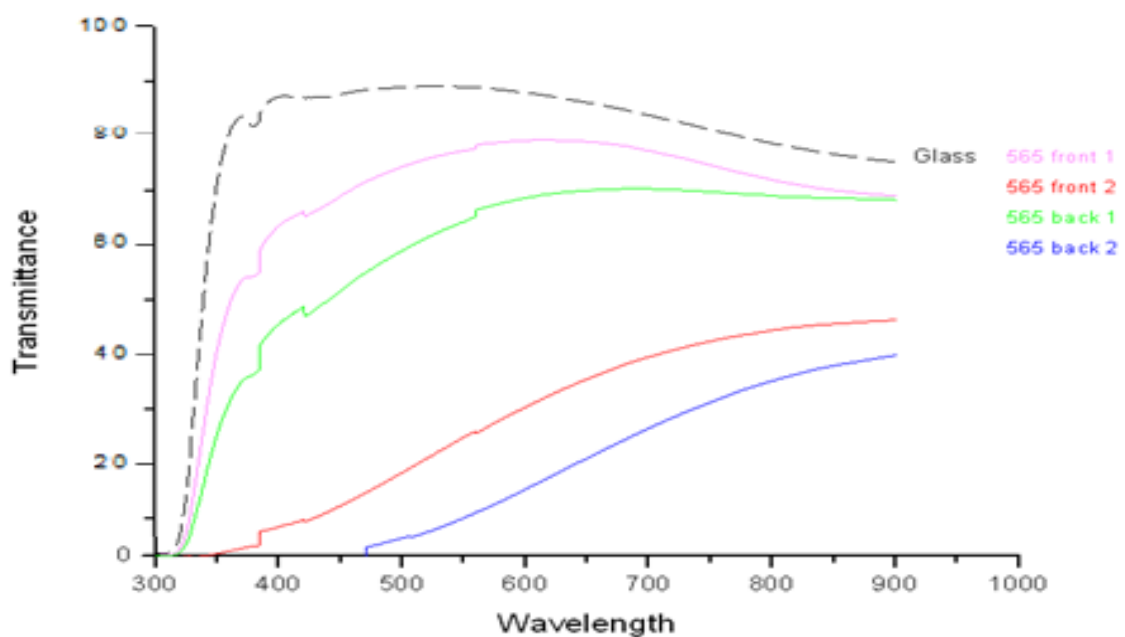
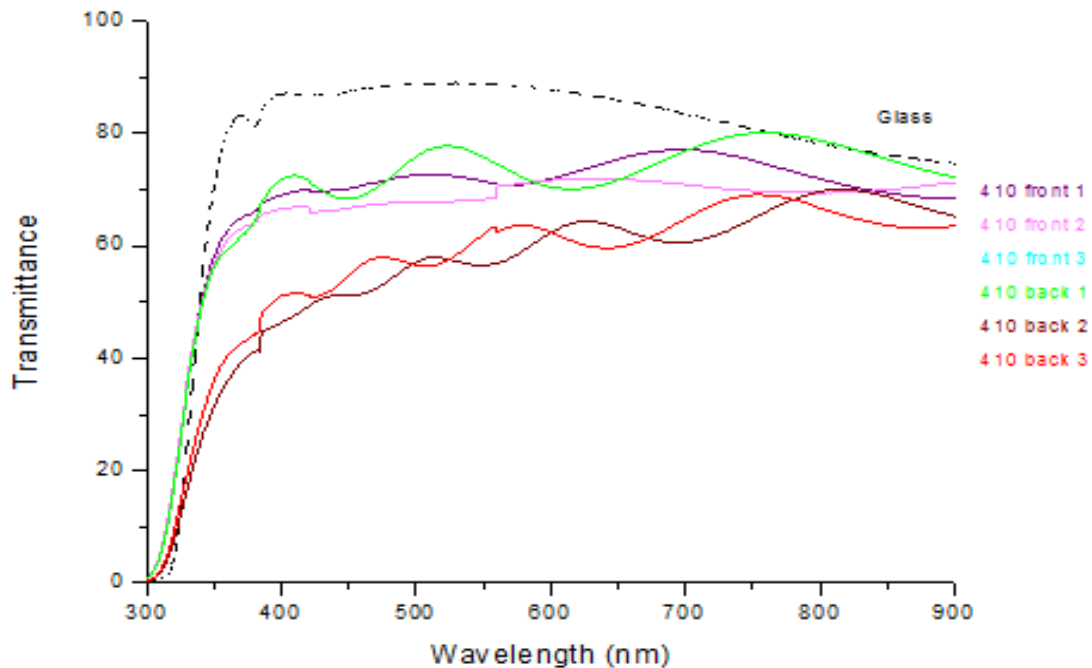


Διαγράμματα 5.1, 5.2: Διαγράμματα UV-Vis λεπτών υμενίων SnO_2 σε υπόστρωμα γυαλιού στη θερμοκρασία $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ (πάνω) και $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ (κάτω)

Η άνοδος της θερμοκρασίας στους $T = 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ δεν επηρεάζει σημαντικά τη διαύγεια του υμενίου και αυτό γίνεται εμφανές, καθώς το ποσοστό της διαπερατότητας παραμένει στο 60-70%.

Τέλος, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, $T=565^{\circ}\text{C}$, παρατηρείται ανομοιομορφία στο υμένιο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις υψηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός απόθεσης αυξάνεται σχεδόν εκθετικά και το υμένιο δεν αποτίθεται ομοιόμορφα.

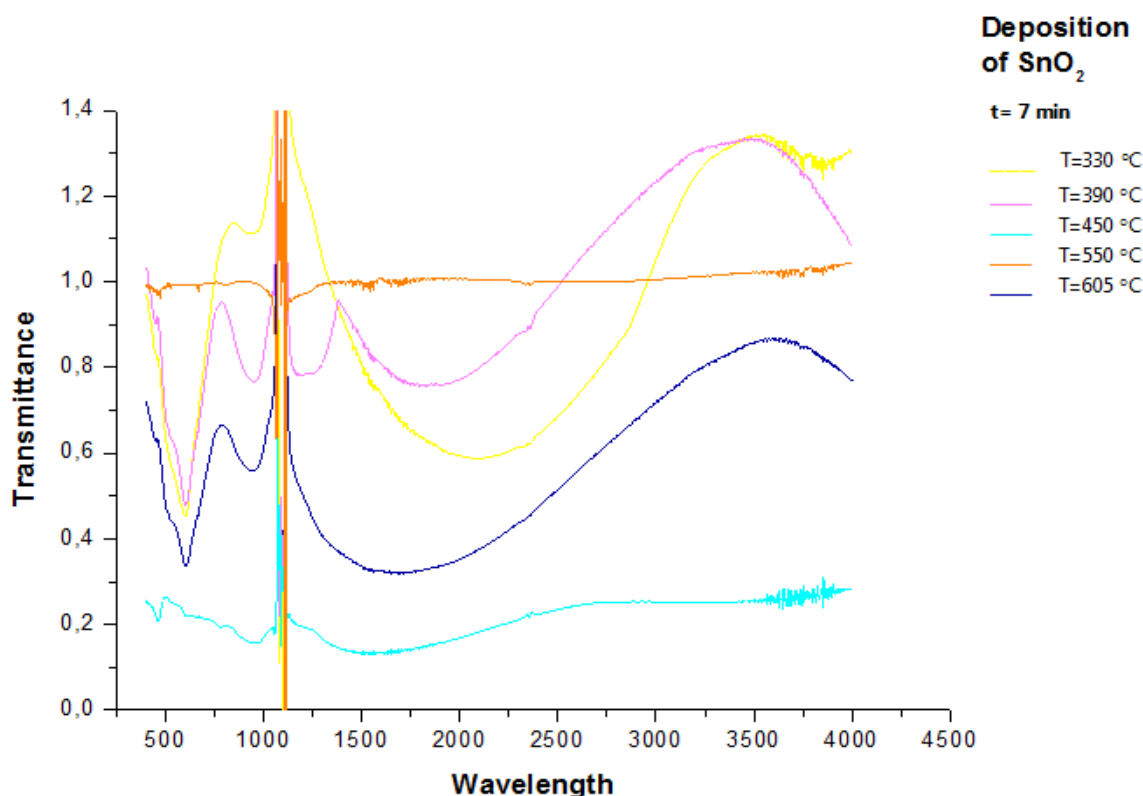
Αντίθετα σχηματίζονται κόκκοι με αποτέλεσμα να θολώνει η επιφάνεια του υμενίου χάνοντας τη διαφάνεια της. Η ανομοιομορφία είναι εμφανής στο φάσμα, καθώς σε κάποια σημεία του υμενίου η διαπερατότητα αγγίζει υψηλά επίπεδα, ενώ σε άλλα πολύ χαμηλά επίπεδα και το υμένιο δεν είναι πλέον διαυγές.



Διαγράμματα 5.3, 5.4 : Διαγράμματα UV-Vis λεπτών υμενίων SnO_2 σε υπόστρωμα γυαλιού στη θερμοκρασία 410°C (πάνω) και 565°C (κάτω)

A' κύκλος – Μετρήσεις με FT-IR

Η διαπερατότητα στα υμένια που δημιουργήθηκαν πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, σε διάφορες θερμοκρασίες και σε χρόνο απόθεσης 7 λεπτών αξιολογήθηκε με τη μέθοδο FT-IR και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



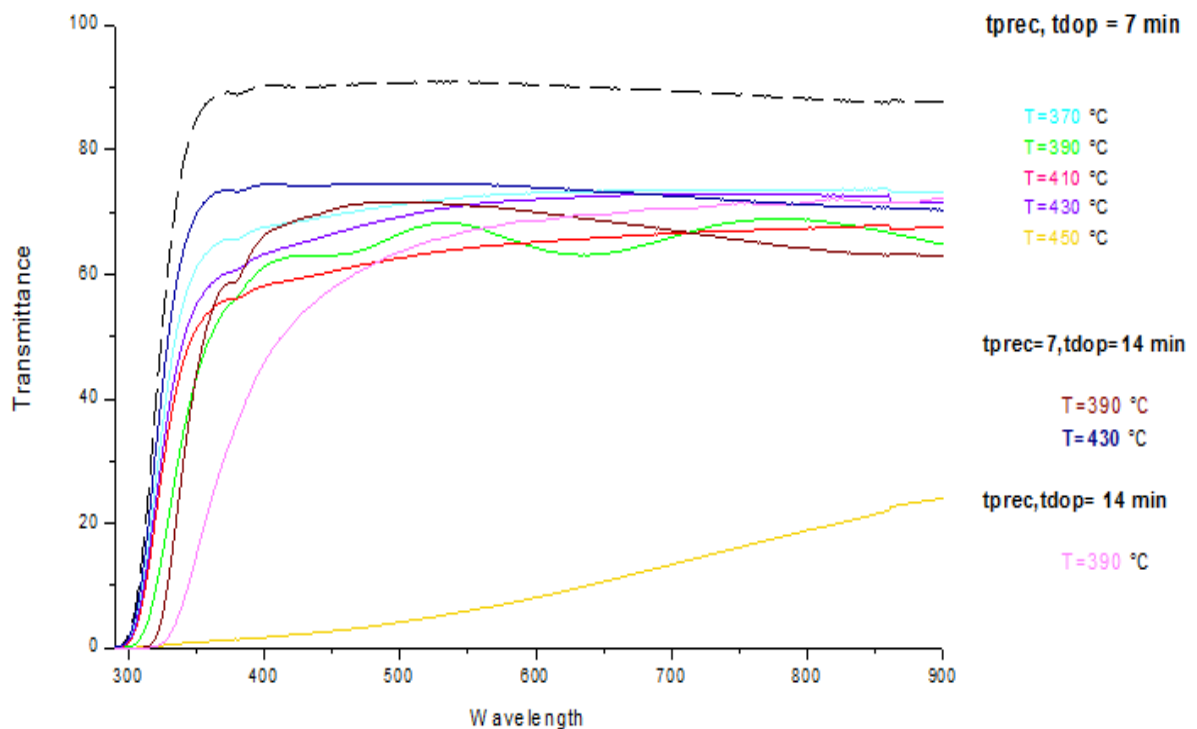
Διάγραμμα 5.5: Διαγράμματα FT-IR λεπτών υμενίων SnO₂ σε υπόστρωμα πυριτίου και σε χρόνο απόθεσης 7 λεπτών

B' κύκλος

Στον δεύτερο κύκλο δεν πραγματοποιηθήκαν οπτικές μετρήσεις (με UV-Vis και FT-IR), λόγω του μικρού μεγέθους των δειγμάτων, εν τούτοις η ανάλυση τους επιτεύχθηκε με τις μεθόδους XRD, ελλειψομετρίας και SEM.

Γ' κύκλος: Μετρήσεις UV-Vis

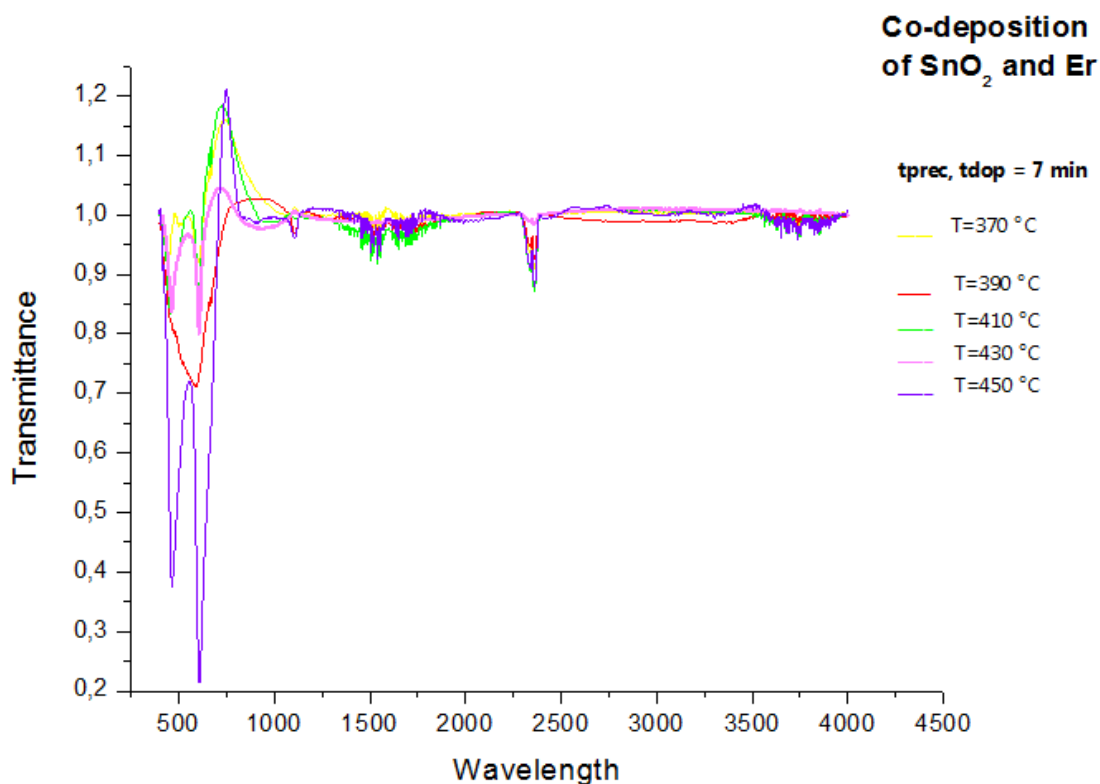
Στον τρίτο κύκλο ο οπτικός χαρακτηρισμός των υμενίων (SnO₂ και Er₂O₃) που συναποτέθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες σε υπόστρωμα γυαλιού πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο UV-Vis, ενώ σε αυτά που συναποτέθηκαν σε υπόστρωμα πυριτίου με FT-IR. Τα σχετικά διαγράμματα παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 5.6: Διάγραμμα **UV-Vis** λεπτών υμενίων σε υπόστρωμα γυαλιού στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες. Διακρίνονται τρεις περιπτώσεις σε χρόνο ταυτόχρονης απόθεσης του SnO₂ και Er₂O₃:
α) [t_{prec}= 7min, t_{dop}= 7 min], β) [t_{prec}= 7min, t_{dop}= 14 min], γ) [t_{prec}=14min, t_{dop}= 14 min]

Στο διάγραμμα 5.6 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της διαπερατότητας σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Από τα φάσματα διαπιστώνεται πως τα υμένια που δημιουργήθηκαν είναι υψηλής διαφάνειας σε θερμοκρασίες μικρότερες των 450 °C. Στους 450°C η υψηλή απόθεση οδηγεί σε ανομοιόμορφα πάχη και σε χαμηλή διαπερατότητα λόγω μείωσης της διαφάνειας και θόλωσης του δείγματος.

Γ' κύκλος: Μετρήσεις FT-IR

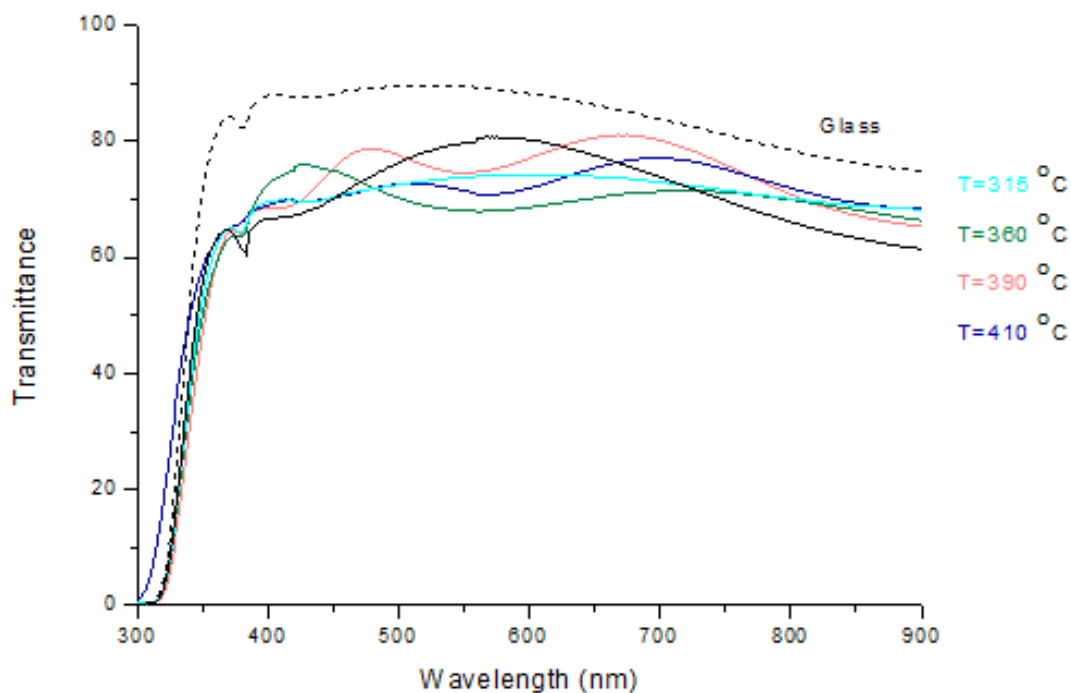


Διάγραμμα 5.7: Διαγράμματα FT-IR λεπτών υμενίων SnO₂ με εμπλουτισμό Er, σε υπόστρωμα πυριτίου, στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και με χρόνο συναπόθεσης 7 λεπτών

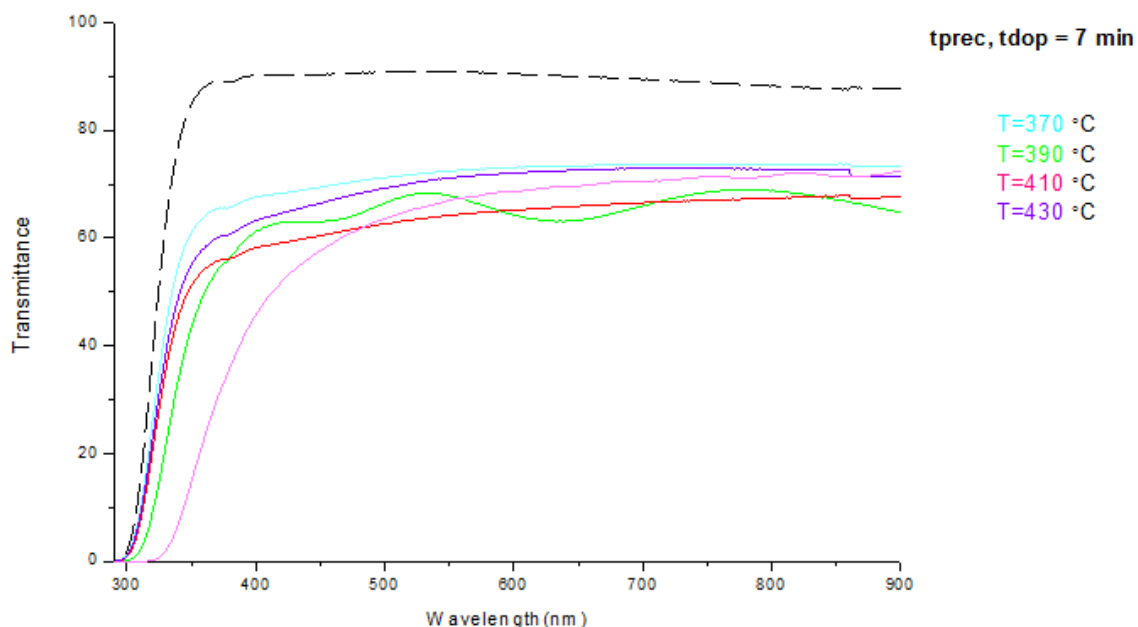
Στο παραπάνω διάγραμμα FT-IR του τρίτου κύκλου παρατηρείται πως η διαπερατότητα είναι υψηλή και παρόμοια σε όλες τις θερμοκρασίες κάτω των 450°C. Στους 450°C παρατηρείται σημαντική μείωση. Οι κορυφές του φάσματος μαρτυρούν την κρυστάλλωση των υμενίων κάθε θερμοκρασίας.

Παρατηρήσεις

A) Σύγκριση αποτελεσμάτων της μεθόδου **UV-Vis** για τον Α' και Γ' κύκλο:



Διάγραμμα 5.8: Διαγράμματα UV-Vis λεπτών υμενίων SnO₂ σε υπόστρωμα γυαλιού σε χρόνο 7 min (Α' κύκλος)

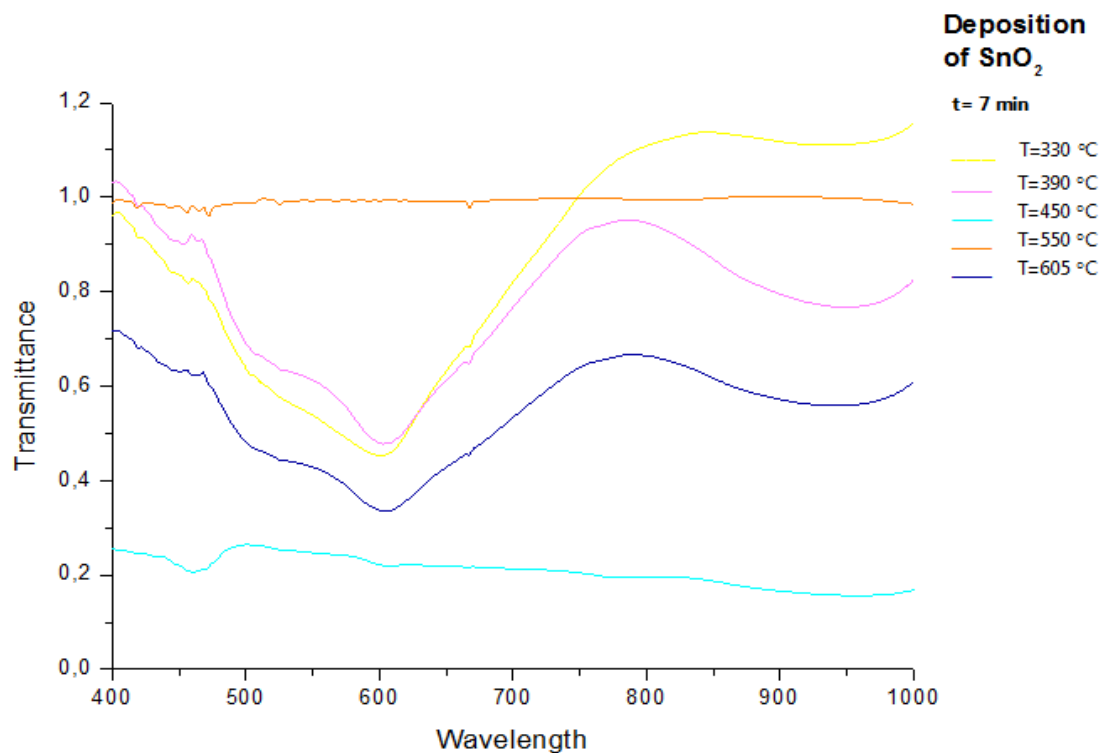


Διάγραμμα 5.9: Διάγραμμα UV-VIS λεπτών υμενίων σε υπόστρωμα γυαλιού στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες. Διακρίνονται τρεις περιπτώσεις ως προς τον χρόνο συναπόθεσης (Γ' κύκλος)

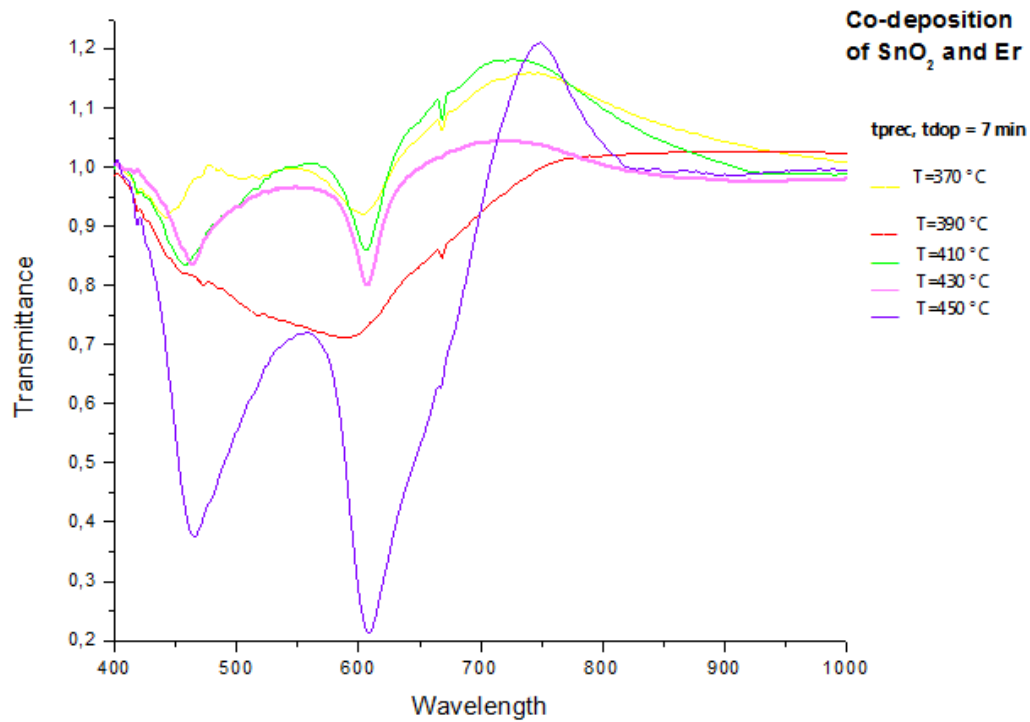
Από τα διαγράμματα **5.8** και **5.9** γίνεται αντιληπτό ότι οι τιμές διαπερατότητας των υμενίων SnO_2 και των εμπλουτισμένων με Er_2O_3 δεν διαφέρουν σημαντικά και τα φάσματα τους εξελίσσονται παρόμοια με την αύξηση της θερμοκρασίας.

B) Σύγκριση αποτελεσμάτων της μεθόδου FT-IR για τον Α' και Γ' κύκλο:

Για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων από τα φάσματα της FT-IR που παρουσιάζονται στα διαγράμματα **5.5** και **5.7**, ξεχωρίζονται παρακάτω αυτά που αντιστοιχούν στην περιοχή μήκους κύματος 400-1000 nm.



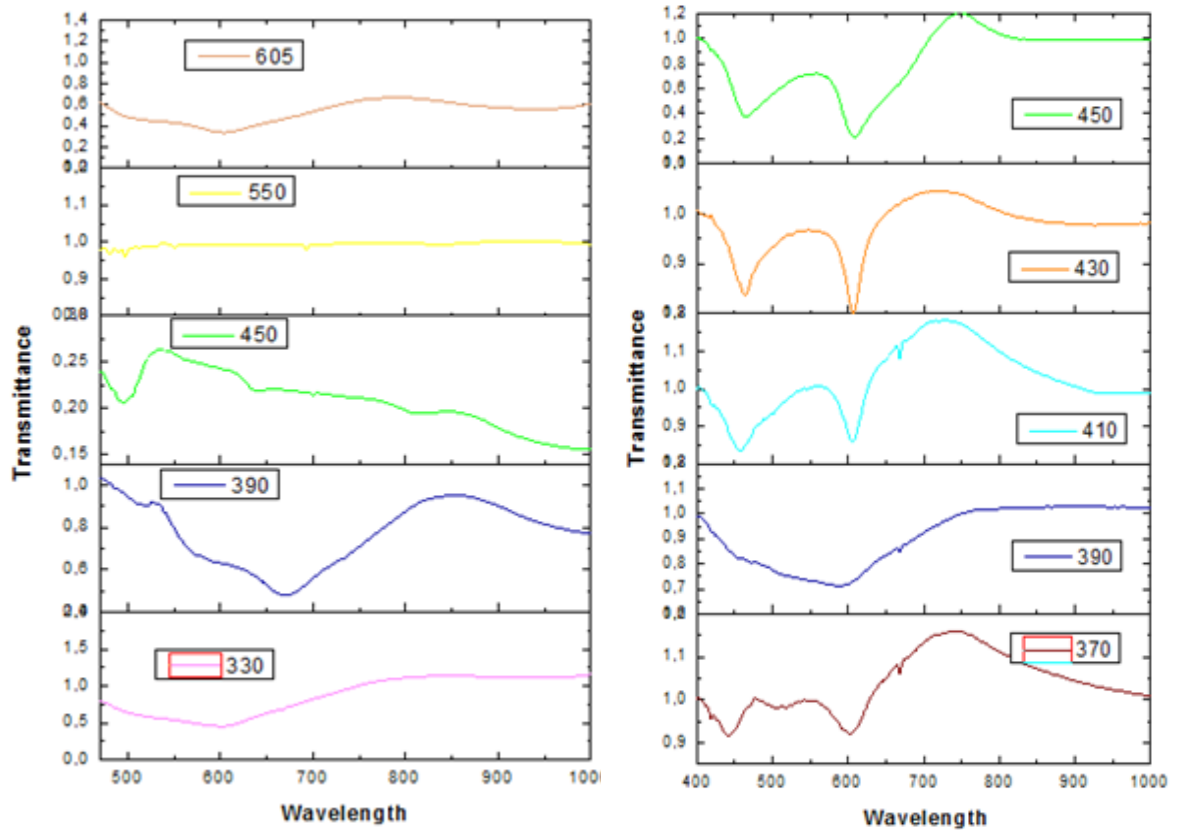
Διάγραμμα 5.10: Διαγράμματα FT-IR λεπτών υμενίων SnO_2 σε υπόστρωμα πυριτίου και σε χρόνο απόθεσης 7 λεπτών (Α' κύκλος)



Διάγραμμα 5.11: Διάγραμμα FT-IR λεπτών υμενίων SnO₂ εμπλουτισμένων με Er, σε υπόστρωμα πυριτίου, στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και με χρόνο συναπόθεσης 7 λεπτών (Γ' κύκλος)

Η περιοχή του φάσματος στα 400-1000 nm αφορά την ταυτοποίηση της χαρακτηριστικής ένωσης, γνωστής ως 'δακτυλικό αποτύπωμά' (finger print).

Στα διαγράμματα 5.10α και 5.11α παρακάτω παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε θερμοκρασία τα διαγράμματα 5.10 και 5.11.



Διαγράμματα 5.10a , 5.11a : Οι μετρήσεις FT-IR λεπτών υμενίων SnO₂ σε υπόστρωμα γυαλιού του Α' κύκλου (αριστερά) και υμενίων SnO₂ εμπλουτισμένα με Έρβιο (Er₂O₃) του Γ' κύκλου (δεξιά) στην περιοχή 400-1000 nm..

Από το διάγραμμα 5.10 και το διάγραμμα 5.11 επιβεβαιώνεται ότι η διαπερατότητα για τις ίδιες τιμές θερμοκρασίας των δυο υμενίων είναι αρκετά παραπλήσια .

5.2.2 Μετρήσεις Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας

Το πάχος των υμενίων προσδιορίστηκε με μεγάλη ακρίβεια μέσω της μεθόδου της Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας. Στους παρακάτω πίνακες αναφέρονται τα πάχη των υμενίων που αποτέθηκαν στους αναφερόμενους χρόνους και θερμοκρασίες σε υποστρώματα πυριτίου.

Α' Κύκλος: Απόθεση SnO₂

Θερμοκρασία (°C) → Πάχος υμενίου (t_{prec} = 7 min)
330 → 249 nm
390 → 403 nm
450 → 594 nm

Β' Κύκλος : Απόθεση Er₂O₃

Πάχος υμενίου για κάθε θερμοκρασία (t_{dop} = 7 min)
<0,1 nm

Γ' κύκλος : Συναπόθεση SnO₂ και Er₂O₃

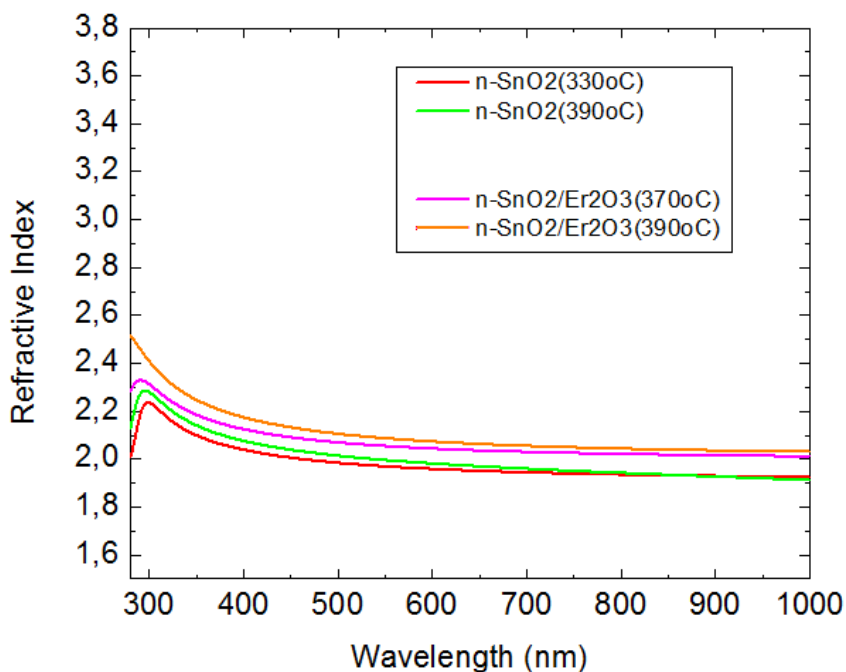
Θερμοκρασία (°C) → Πάχος υμενίου (t_{prec}, t_{dop} = 7 min)
370 → 65 nm
390 → 322 nm

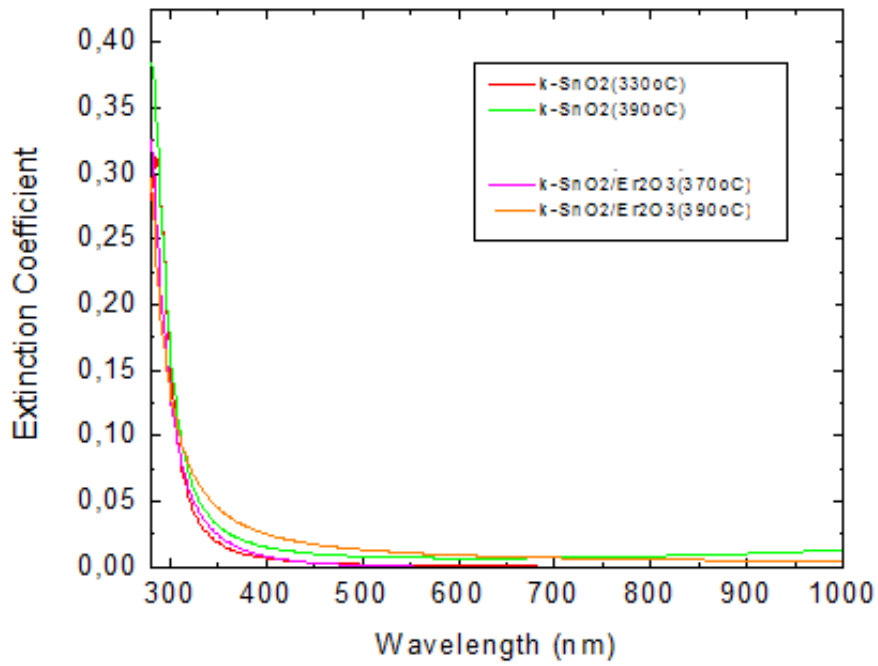
Πίνακες 5.2, 5.3, 5.4: Μετρήσεις του πάχους των υμενίων για τον Α', Β' και Γ' κύκλο αντίστοιχα

Παρατηρήσεις:

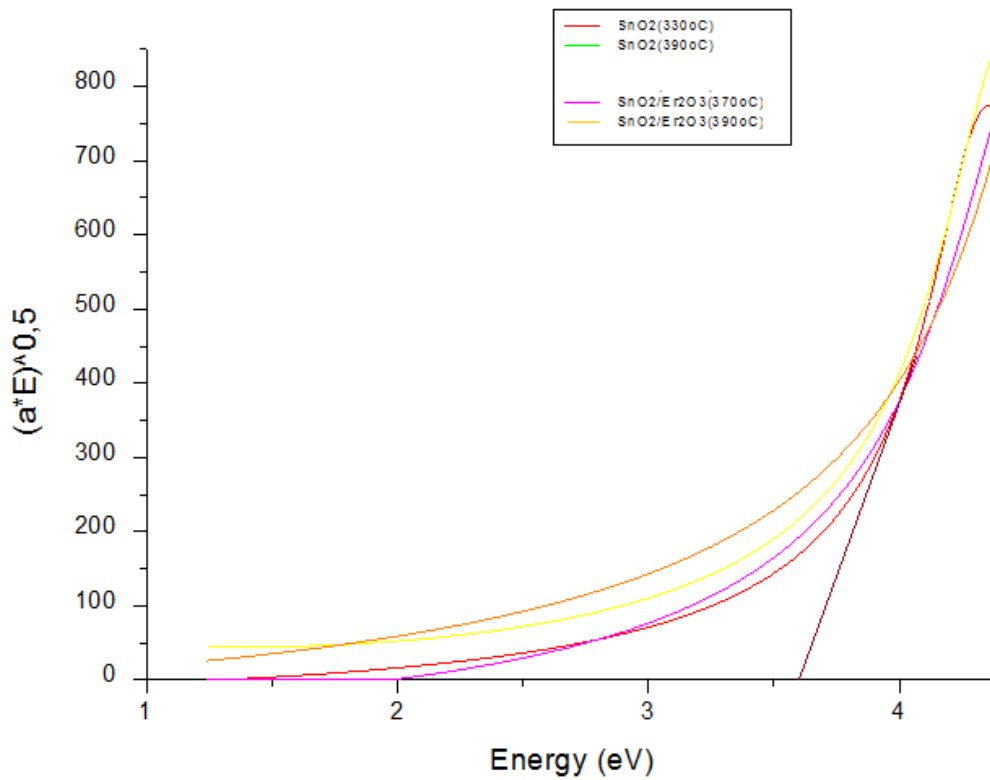
- A) Για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις της Ελλειψομετρίας προτιμώνται δείγματα διαφανή. Κατά συνέπεια, όσα υμένια σχηματίστηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 450 °C, όπως αναλύθηκε στα προηγούμενα, χαρακτηρίζονταν από χαμηλή διαπερατότητα και δεν μπόρεσαν να μετρηθούν.
- B) Στον Β' κύκλο υπήρξε απόθεση μόνο του οξειδίου του ερβίου για 7 και 14 min. Το πάχος των υμενίων που δημιουργήθηκαν ήταν πολύ λεπτό και μετρήθηκε λιγότερο από 0,1 nm.
- C) Μέσω της μεθόδου SEM, τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται παρακάτω, μπόρεσαν να μετρηθούν τα πάχη των αδιαφανών υμενίων. Παράλληλα, μελετήθηκε η λεπτή επικάλυψη των υμενίων οξειδίου του ερβίου (Β' Κύκλος), όπου διαπιστώθηκαν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

Τέλος, μέσω της Ελλειψομετρίας προσδιορίστηκε ο Δείκτης διάθλασης και ο Συντελεστής απόσβεσης των δειγμάτων που αναπαριστώνται στα ακόλουθα διαγράμματα.





Διάγραμμα 5.12, 5.13 : Διαγράμματα Δείκτη διάθλασης (πάνω) και Συντελεστή απόσβεσης (κάτω)



Διάγραμμα 5.14: Διαγράμματα μέτρησης ενεργειακού χάσματος (E_g)

Παρατηρήσεις:

- Ο δείκτης διάθλασης κυμαίνεται στην τιμή 2-2,4 και ο συντελεστής απόσβεσης αντίστοιχα είναι σχεδόν μηδενικός, το οποίο είναι αναμενόμενο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.
- Με χρήση του διαγράμματος Ταυς υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα από την προέκταση των γραμμικών περιοχών των φασμάτων, ώστε να συναντήσει τον άξονα της ενέργειας. Η τιμή που προκύπτει είναι περίπου 3,6, που συνάδει με τις μετρήσεις από τη βιβλιογραφία για το διοξείδιο του κασσιτέρου.

5.2.3 Μετρήσεις με το Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM)

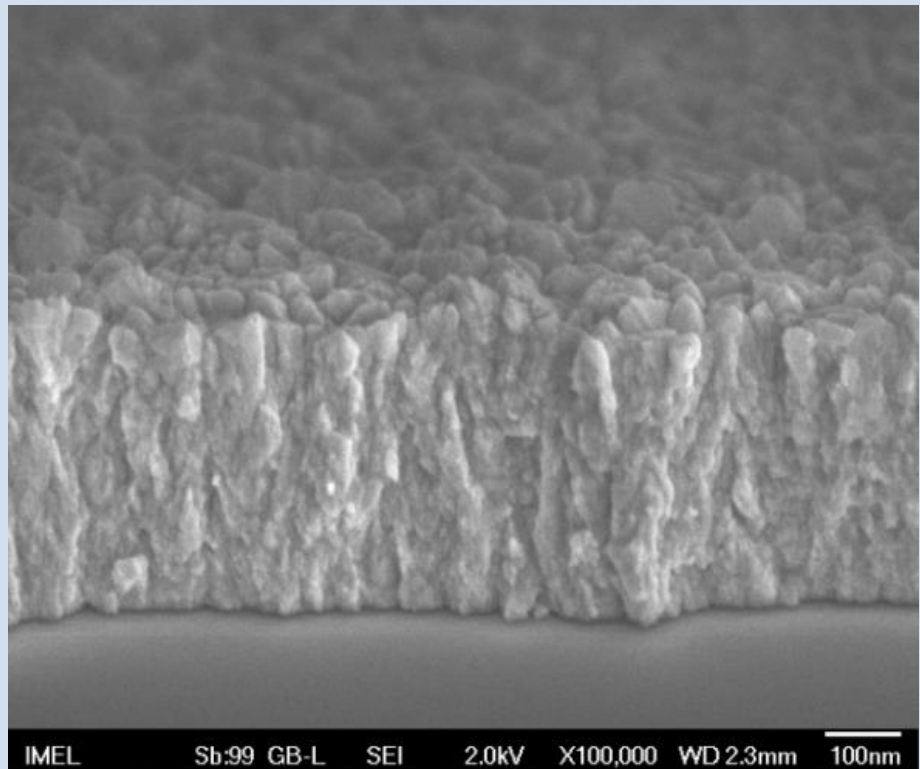
Το Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) αποτελεί τη κατάλληλη μέθοδο για την μορφολογική παρατήρηση της επιφάνειας των λεπτών υμενίων. Μέσω της επισκόπησης της επιφάνειας προκύπτουν πληροφορίες τόσο για την ανάπτυξη των υμενίων σε σχέση με το χρόνο, όσο και για την μορφή και την υφή τους και για το σχήμα και το μέγεθος (d) των κόκκων ή των κρυστάλλων. Έτσι μπορεί να αξιολογηθεί η χρήση των υμενίων σε ποικίλες εφαρμογές.

Παρακάτω παρατίθενται μικρογραφίες των υμενίων από το SEM.

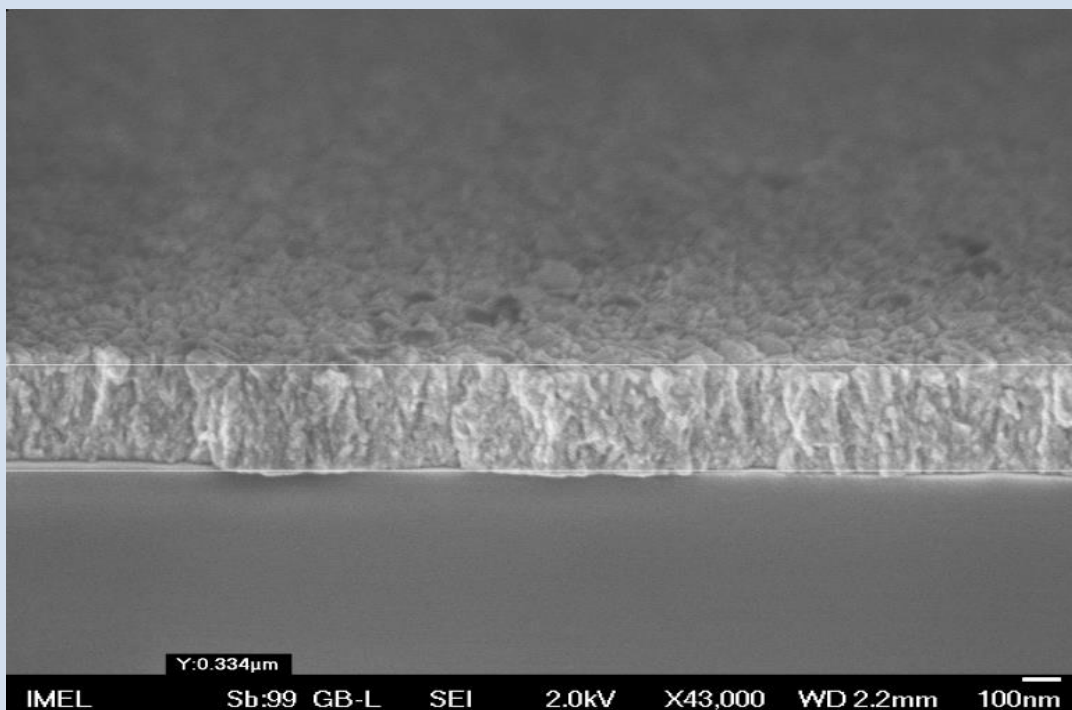
Α' κύκλος

T= 390 °C , d_{SnO_2} = 334 nm

Η απεικόνιση φανερώνει πως στους 390°C δημιουργείται συμπαγές και ομοιογενές υμένιο. Το πάχος του υμενίου είναι μικρό και κυμαίνεται στα 334 nm, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με την τιμή της Ελλειψομετρίας, στα 403 nm. Η επιφάνεια είναι κοκκώδης με λίγους κρυστάλλους.



Εικόνα 5.1: Εικόνα SEM λεπτού υμενίου SnO₂ σε υπόστρωμα πυριτίου στους 390°C σε μεγάλη μεγέθυνση

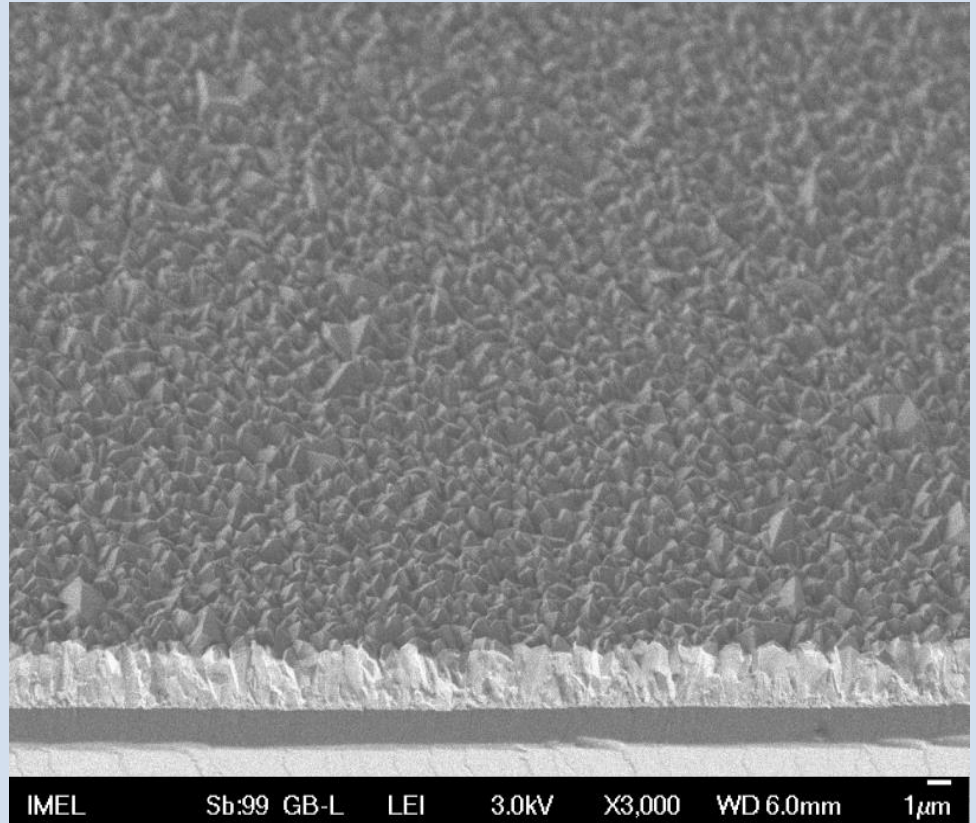


Εικόνα 5.2: Εικόνα SEM λεπτού υμενίου SnO₂ σε υπόστρωμα πυριτίου στους 390°C σε μικρότερη μεγέθυνση.

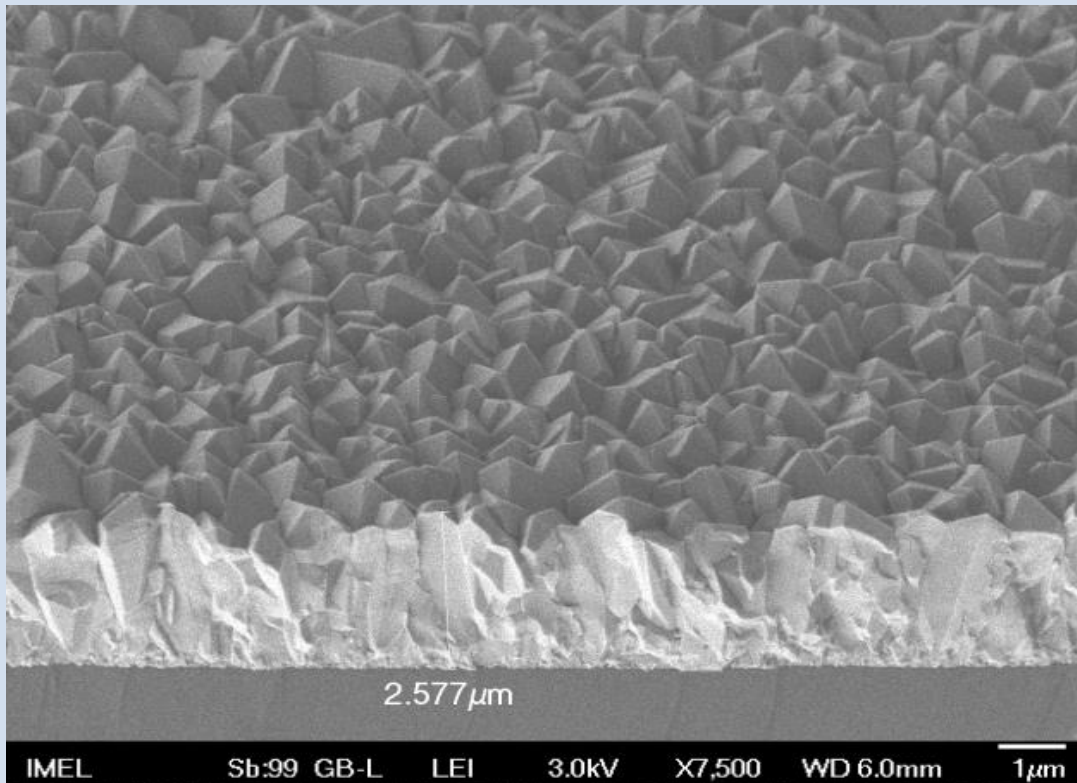
Α' Κύκλος

T = 605 °C , d_{SnO_2} = 2.577 μm

Σε υψηλότερη θερμοκρασία το υμένιο αποκτά μεγαλύτερο πάχος, και υψηλή κρυσταλλικότητα. Είναι συμπαγές και η κατανομή των κρυστάλλων ομοιόμορφη.



Εικόνα 5.3: Εικόνα SEM λεπτού υμενίου SnO₂ σε υπόστρωμα πυριτίου στους 605°C

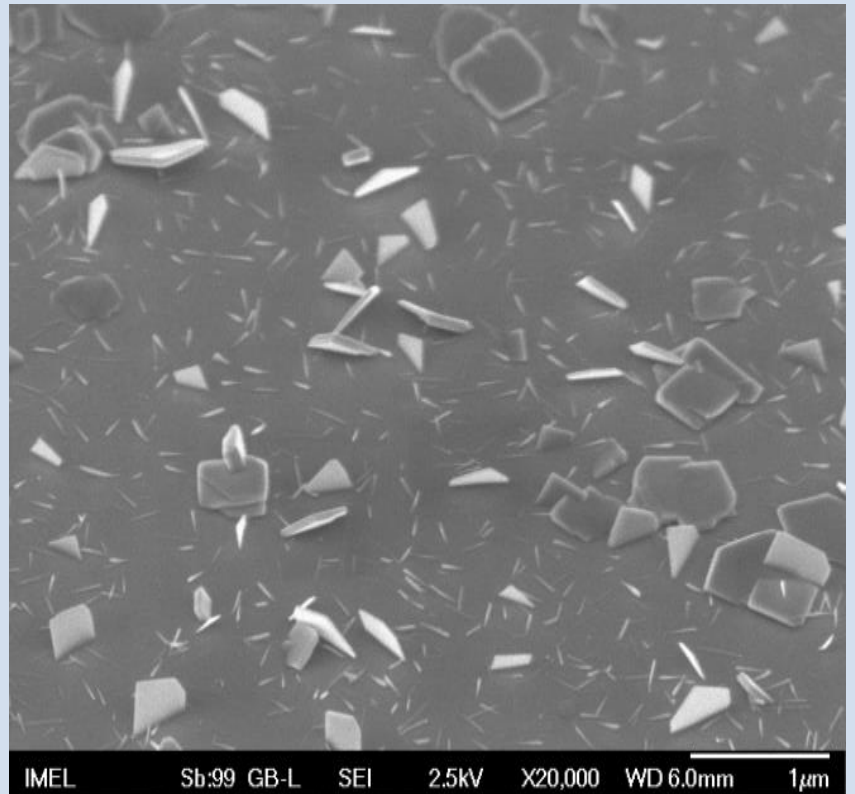


Εικόνα 5.4: Εικόνα SEM λεπτού υμενίου SnO₂ σε υπόστρωμα πυριτίου στους 605°C, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

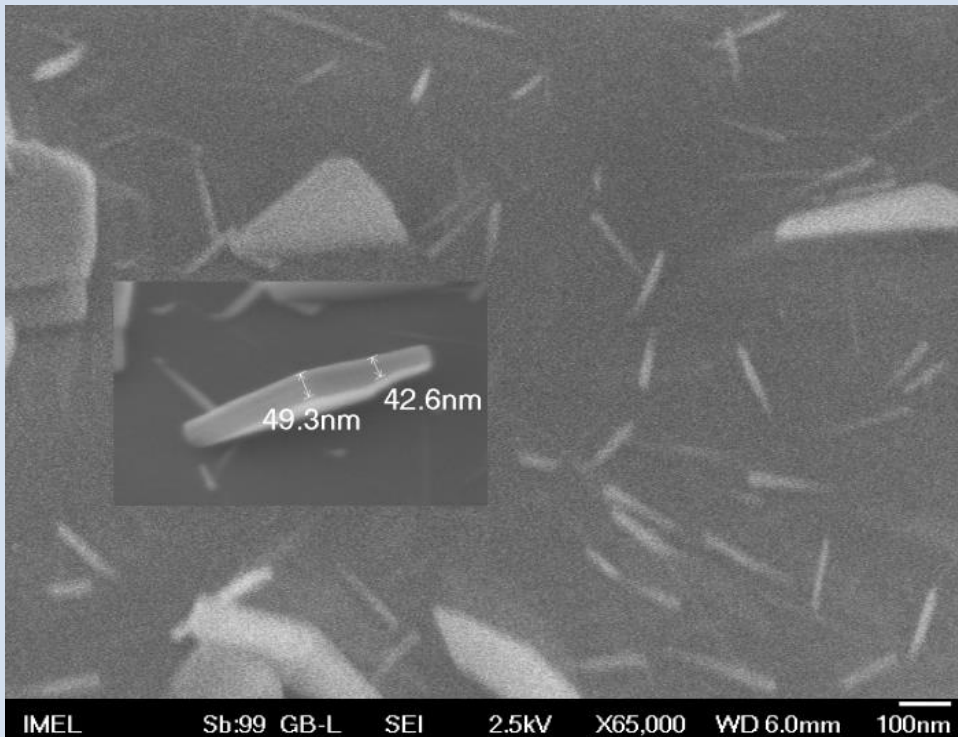
Β' Κύκλος

T= 400 °C , t= 7 min

Στο δείγμα παρατηρείται η απόθεση του ερβίου (Er_2O_3) στο υπόστρωμα πυριτίου σε χρόνο απόθεσης 7 min. Διαπιστώνεται ότι το Έρβιο δεν αποτίθεται σε μορφή υμενίου, αλλά ως διασκορπισμένοι κρύσταλλοι, ακανόνιστου μεγέθους και σχήματος.



Εικόνα 5.5: Εικόνα SEM απόθεσης Er σε υπόστρωμα πυριτίου στους 400°C για 7 min

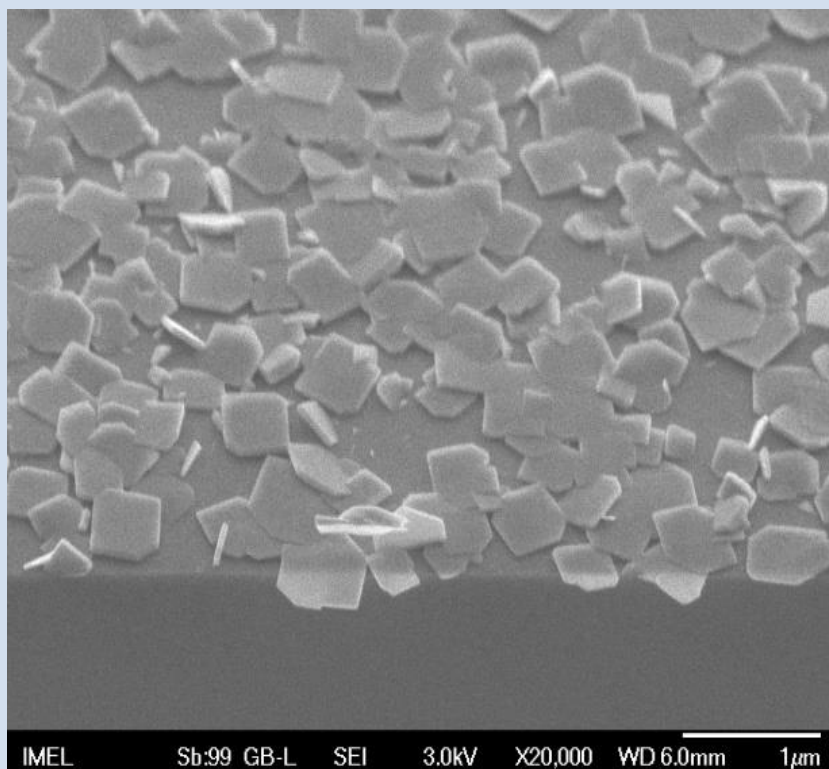


Εικόνα 5.6: Εικόνα SEM απόθεσης Er σε υπόστρωμα πυριτίου στους 400°C για 7 min, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

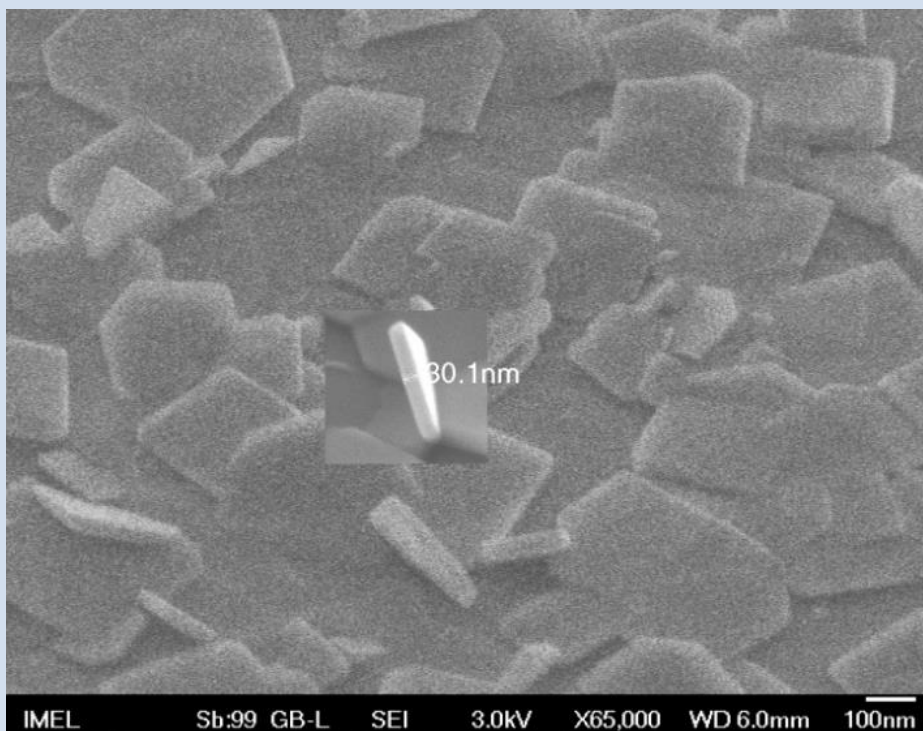
Β' Κύκλος

T= 400 °C , t= 14 min

Στην ίδια θερμοκρασία, αλλά για μεγαλύτερο χρόνο απόθεσης το Έρβιο (Er_2O_3) σχηματίζει διακριτούς κρυστάλλους, με παρόμοιο πάχος και πολυγωνική μορφή



Εικόνα 5.7: Εικόνα SEM απόθεσης Er σε υπόστρωμα πυριτίου στους 400°C για 14 min



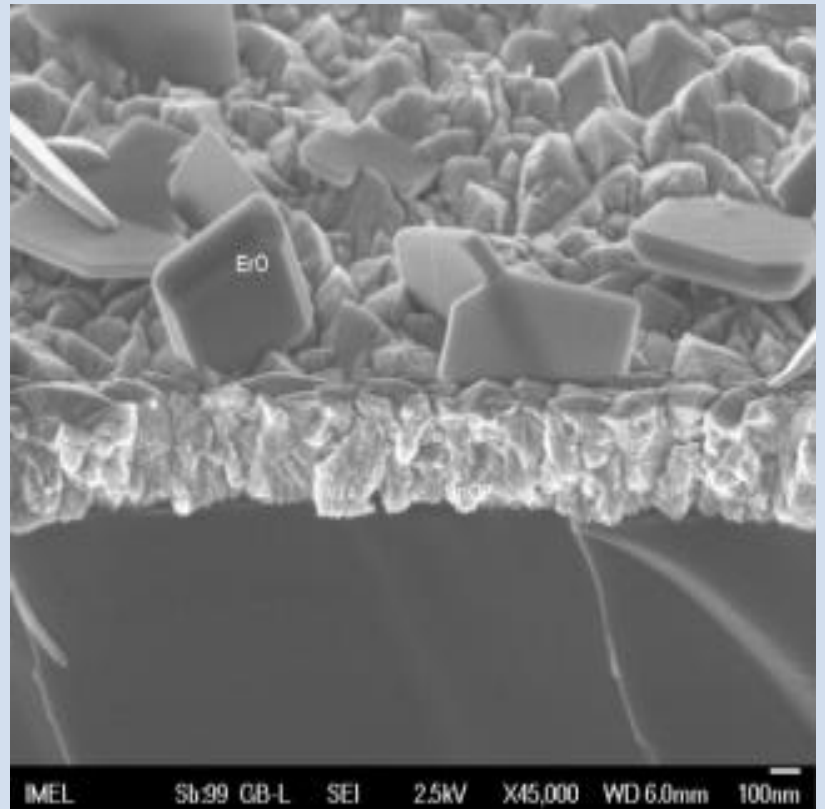
Εικόνα 5.8: Εικόνα SEM απόθεσης Er σε υπόστρωμα πυριτίου στους 400°C για 14 min, με μεγαλύτερη μεγέθυνση

Β' Κύκλος

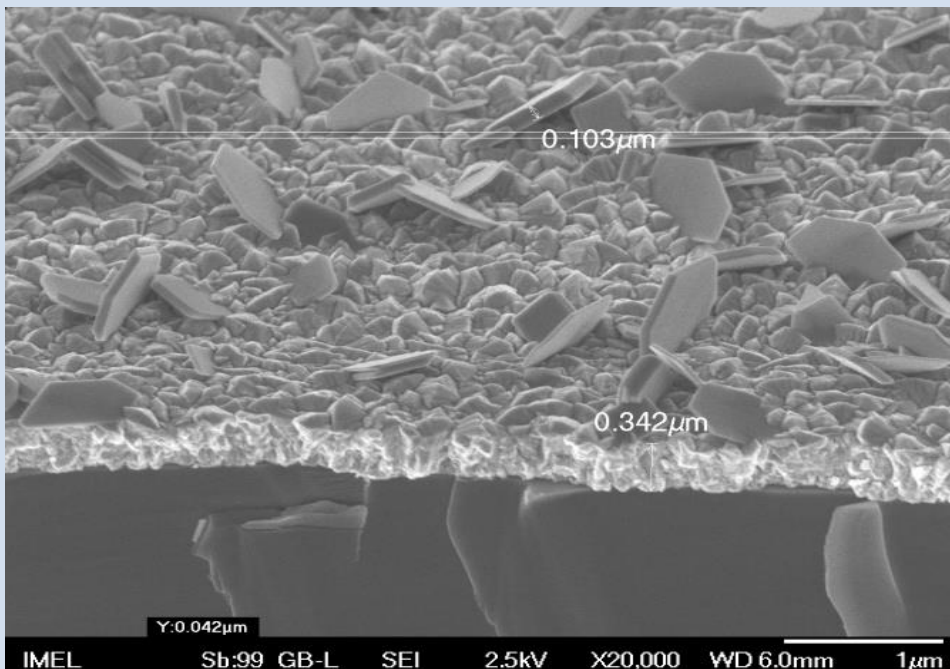
T=400 °C , t = 7 min

Διακρίνεται η απόθεση Er_2O_3 πάνω σε λεπτό υμένιο SnO_2 που δημιουργήθηκε στον πρώτο κύκλο στους 605°C , το οποίο μελετήθηκε ξεχωριστά με τη μέθοδο SEM (εικόνα 5.4).

Στο υπόστρωμα παρατηρείται η γνωστή κρυσταλλική επιφάνεια του υμενίου του οξειδίου του κασσιτέρου και στην επιφάνεια της υπάρχουν άτακτα διασκορπισμένοι κρύσταλλοι οξειδίου του Er_2O_3 . Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κρύσταλλοι σχηματίστηκαν σε μικρότερο χρόνο, συγκριτικά με τον αντίστοιχο χρόνο απόθεσης σε απλό υπόστρωμα πυριτίου.



Εικόνα 5.9: Εικόνα SEM απόθεσης Er_2O_3 στους 400°C για 7 min σε υπάρχουσα απόθεση SnO_2 στους 605°C

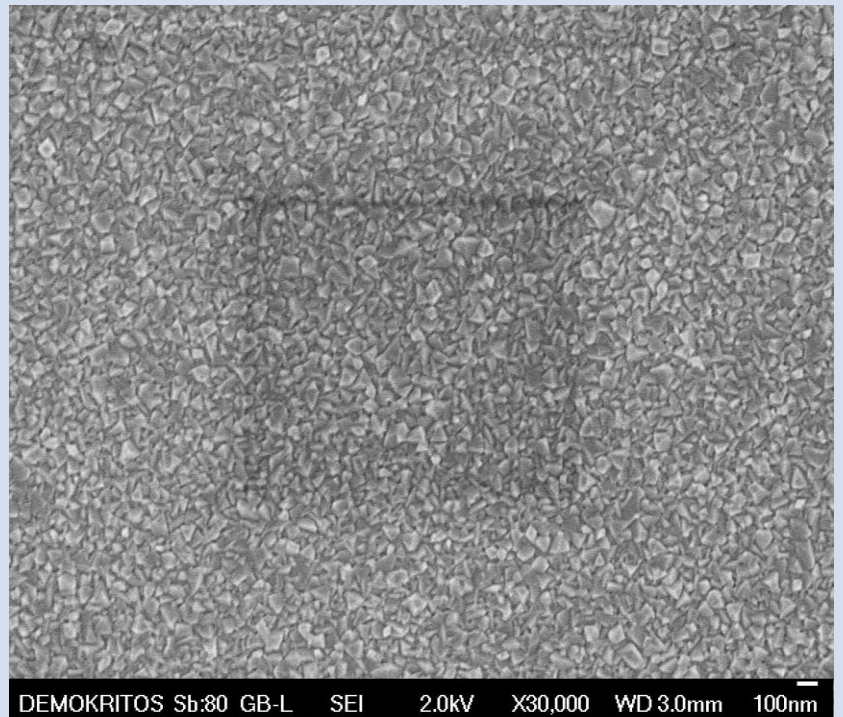


Εικόνα 5.10: Εικόνα SEM απόθεσης Er_2O_3 στους 400°C για 7 min σε υπάρχουσα απόθεση SnO_2 στους 605°C

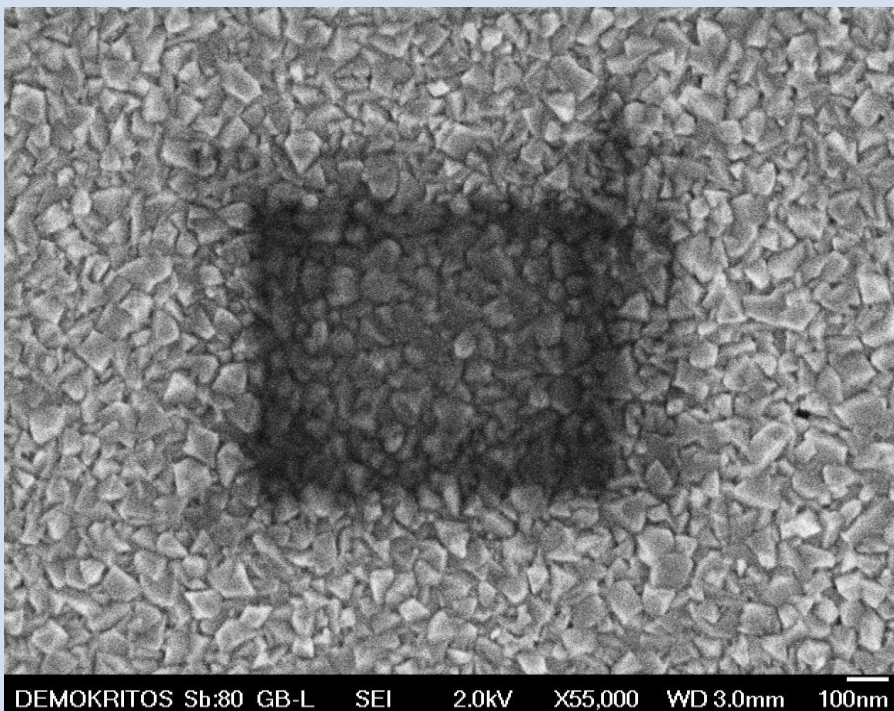
Γ' Κύκλος

T= 430 °C , t= 7 min

Κατά την συναπόθεση Er_2O_3 και SnO_2 σε $t=7\text{min}$, παρατηρείται πως δημιουργήθηκε συμπαγές υμένιο αρκετά κρυσταλλικής μορφής.



Εικόνα 5.11: Εικόνα SEM συναπόθεσης Er_2O_3 και SnO_2 σε υπόστρωμα πυριτίου στους 430°C για 7 min

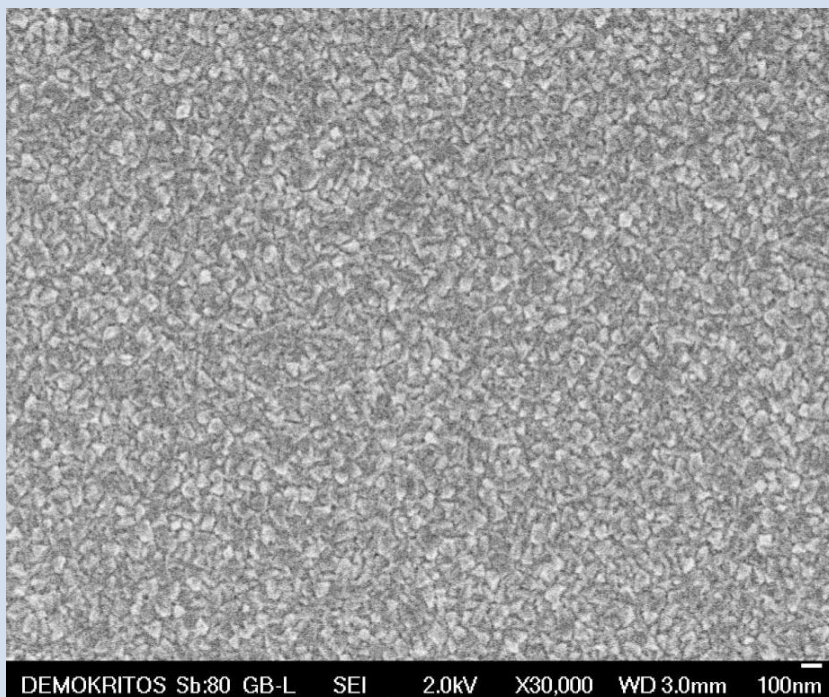


Εικόνα 5.12: Εικόνα SEM συναπόθεσης Er_2O_3 και SnO_2 σε υπόστρωμα πυριτίου στους 430°C για 7 min, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

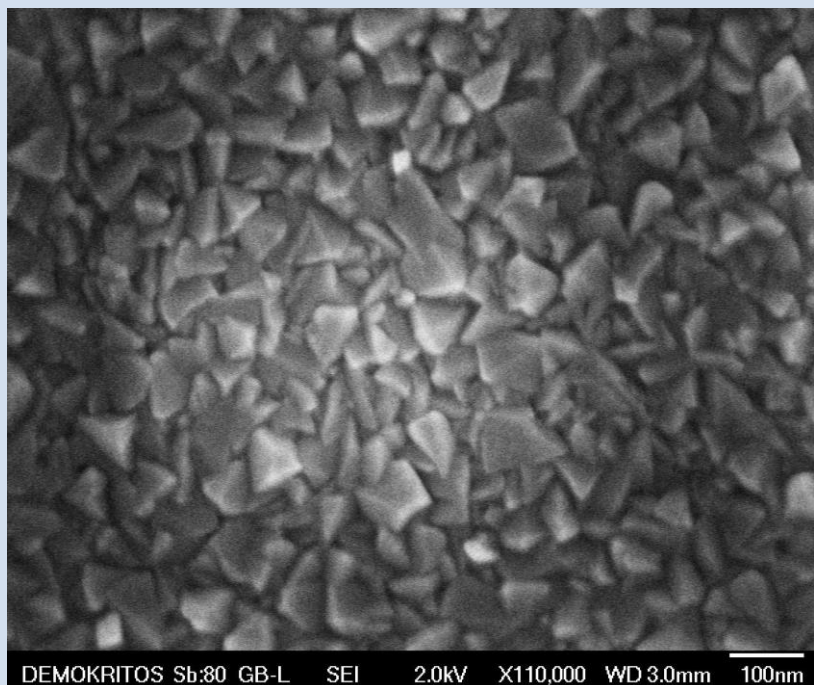
Γ' κύκλος: Συναπόθεση SnO_2 και Er_2O_3

T= 430 °C , t= 14 min

Από την απόθεση για 14 λεπτά Er_2O_3 , δηλαδή 7 λεπτά παραπάνω μετά τη ταυτόχρονη συναπόθεση με το SnO_2 , στην αντίστοιχη θερμοκρασία, προκύπτει συμπαγές και ομοιόμορφο υμένιο.



Εικόνα 5.13: Απόθεση για 14 λεπτά Er_2O_3 δηλαδή 7, λεπτά παραπάνω μετά τη συναπόθεση του με το SnO_2 σε υπόστρωμα πυριτίου στους 430°C



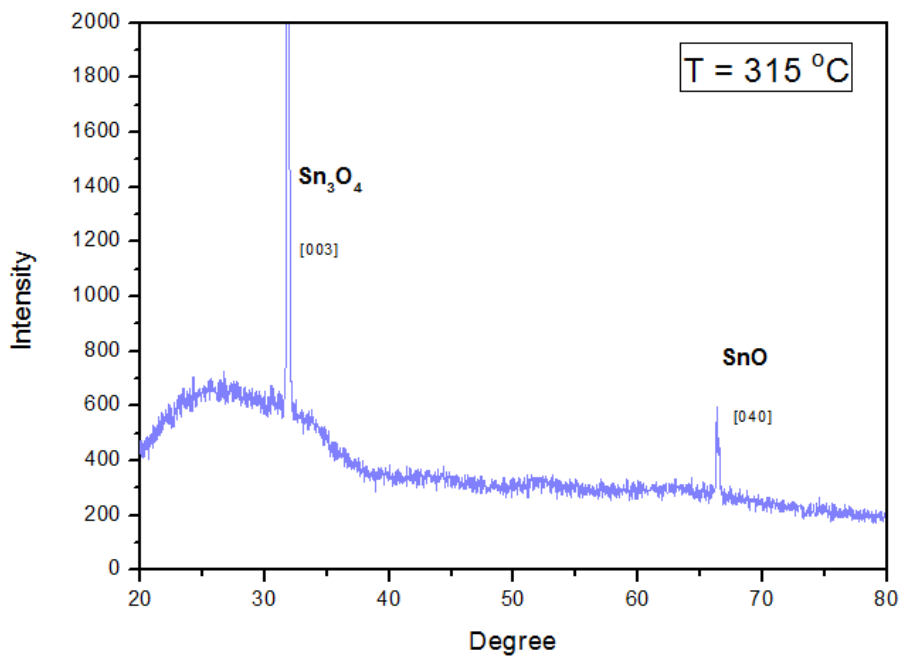
Εικόνα 5.14: Απόθεση για 14 λεπτά Er_2O_3 , δηλαδή 7, λεπτά παραπάνω μετά τη συναπόθεσή του με το SnO_2 σε υπόστρωμα πυριτίου στους 430°C σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

5.2.4 Χαρακτηρισμός με ακτίνες Χ

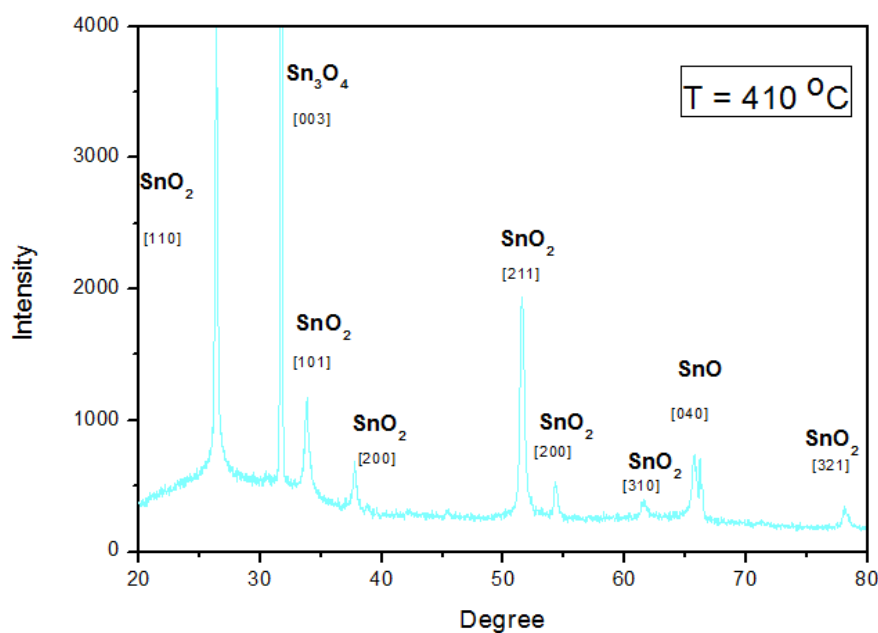
Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των υμενίων έγινε με τη βοήθεια των ακτίνων Χ.

Α΄ κύκλος

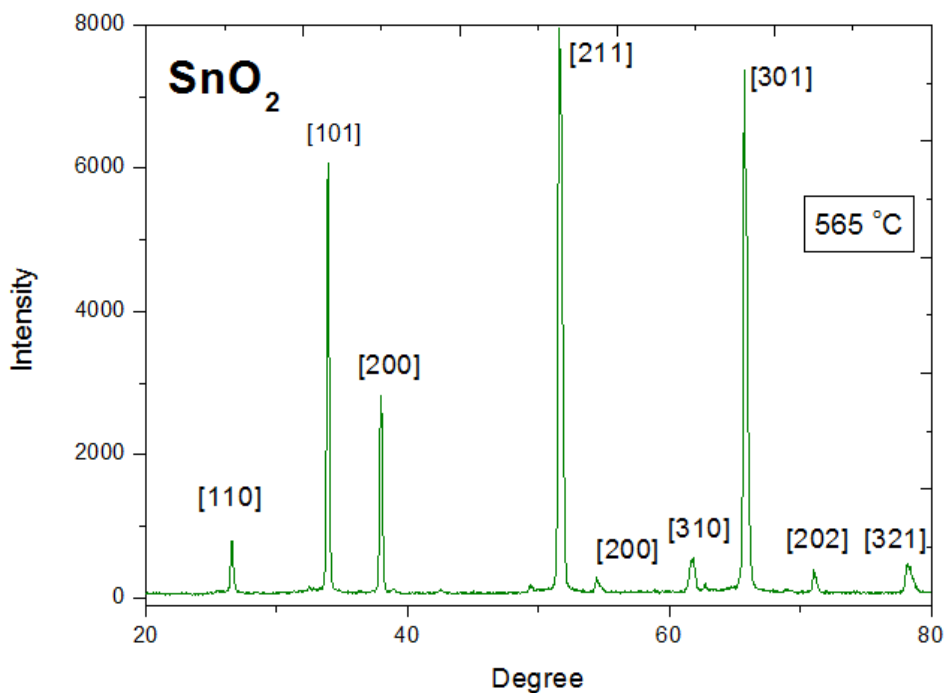
Τα φάσματα που ακολουθούν αφορούν υμένια οξειδίου του κασσιτέρου σε υπόστρωμα πυριτίου με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τη διάρκεια της απόθεσης 325 °C, 410 °C και 565 °C.



Διάγραμμα 5.15 : Φάσμα περίθλασης XRD του υμενίου SnO₂ (σε 315 °C)



Διάγραμμα 5.16 : Φάσμα περίθλασης XRD του υμενίου SnO₂ (σε 410°C)



Διάγραμμα 5.17 : Φάσμα περίθλασης XRD του υμενίου SnO₂ (σε 565 °C)

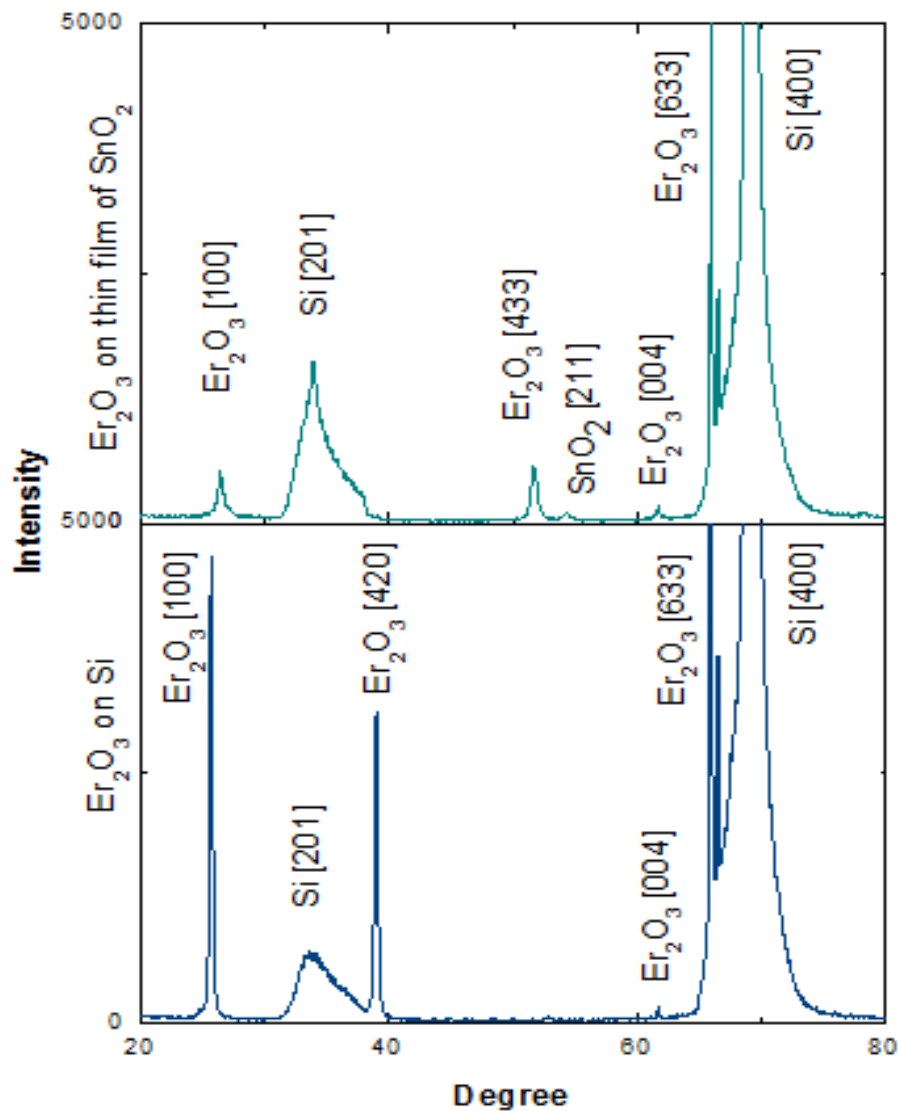
Στο διάγραμμα 5.15, πραγματοποιείται απόθεση SnO₂ στη χαμηλή θερμοκρασία των 315°C, όπου παρατηρείται πως η ένωση του κασσιτέρου δεν αντιδρά πλήρως ώστε να σχηματιστεί το διοξείδιο του κασσιτέρου. Ως αποτέλεσμα προκύπτουν διαφορετικά οξείδια, όπως Sn₃O₄ και SnO και το υμένιο χαρακτηρίζεται ως υποστοιχειομετρικό.

Στο διάγραμμα 5.6, η θερμοκρασία της απόθεσης είναι αυξημένη στους 410 °C και οι περισσότερες ενώσεις που εντοπίζονται είναι SnO₂ με εξαίρεση μια ένωση Sn₃O₄ και μία SnO. Από το αποτέλεσμα συμπεραίνεται πως και στη συγκεκριμένη θερμοκρασία το υμένιο SnO₂ δεν είναι πλήρως σχηματισμένο.

Η μέτρηση που πραγματοποιήθηκε για θερμοκρασία 565 °C (διάγραμμα 5.17) δείχνει πως σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει ολοκληρωμένη απόθεση SnO₂. Παράλληλα, ο σχηματισμός έντονων και λεπτών κορυφών στο φάσμα αποδεικνύει την υψηλή κρυστάλλωση του δείγματος, η οποία διαπιστώθηκε και στη μέθοδο SEM.

Οι τρεις έντονες κορυφές στις γωνίες 2θ: 25,6 , 33,8 και 37,9 της κρυσταλλικής φάσης του SnO₂ ανταποκρίνονται στα κρυσταλλικά επίπεδα 110, 101 και 200 και συμπίπτουν με τις τιμές στις κάρτες του ICDD (International Center for Diffraction Data).

Β' κύκλος



Διάγραμμα 5.18, 5.19: Φάσματα περίθλασης XRD

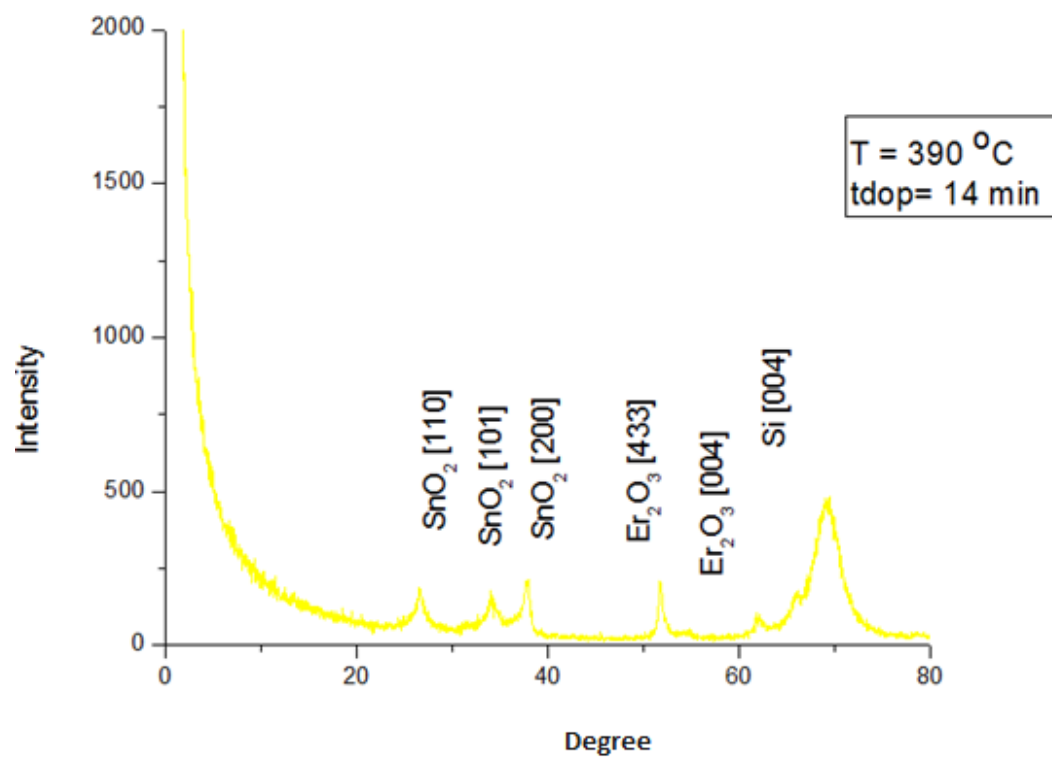
Πάνω: Απόθεση Er₂O₃ σε προϋπάρχουσα απόθεση SnO₂ που είχε γίνει σε θερμοκρασία T=605°C και χρόνο t=7min

Κάτω: Απόθεση Er₂O₃ σε υπόστρωμα πυριτίου σε 400 °C και χρόνο t=7min

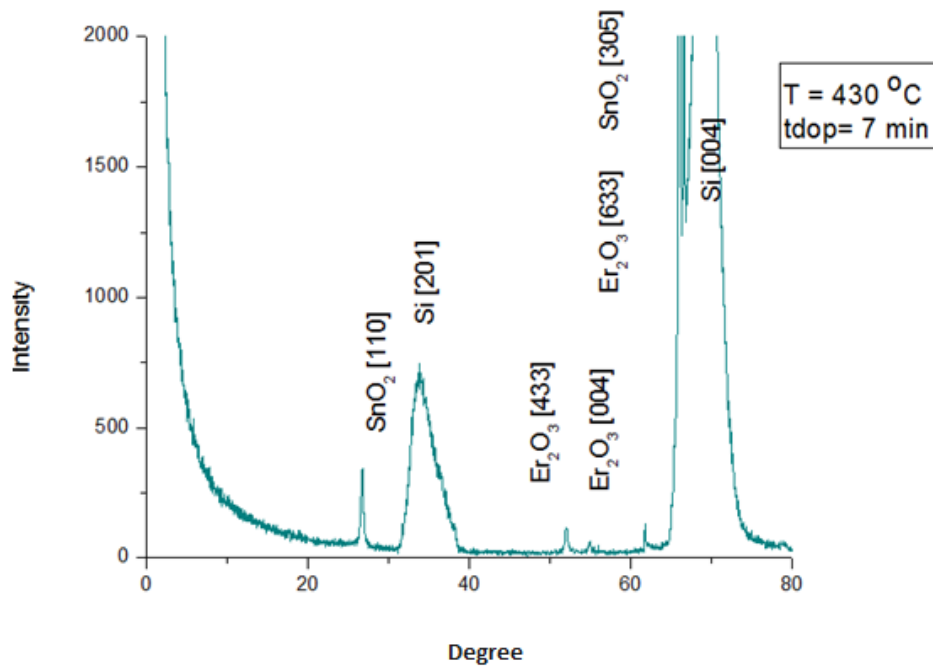
Από τα φάσματα περίθλασης απόθεσης Er₂O₃ που παρουσιάζονται στα διαγράμματα 5.18 και 5.19 γίνεται αντιληπτό πως δεν επηρεάζονται από το υπόστρωμα. Στην απόθεση Er₂O₃ πάνω στο προϋπάρχον υπόστρωμα SnO₂, διακρίνεται η παρουσία της ένωσης SnO₂, που είναι αναμενόμενο αφού το οξείδιο του ερβίου, όπως διαπιστώθηκε και με τη μέθοδο SEM στην εικόνα 5.9, δεν καλύπτει το υπόστρωμα SnO₂ με τη μορφή υμενίου, αλλά αποτίθεται με διασκορπισμένους κρυστάλλους.

Γ' κύκλος

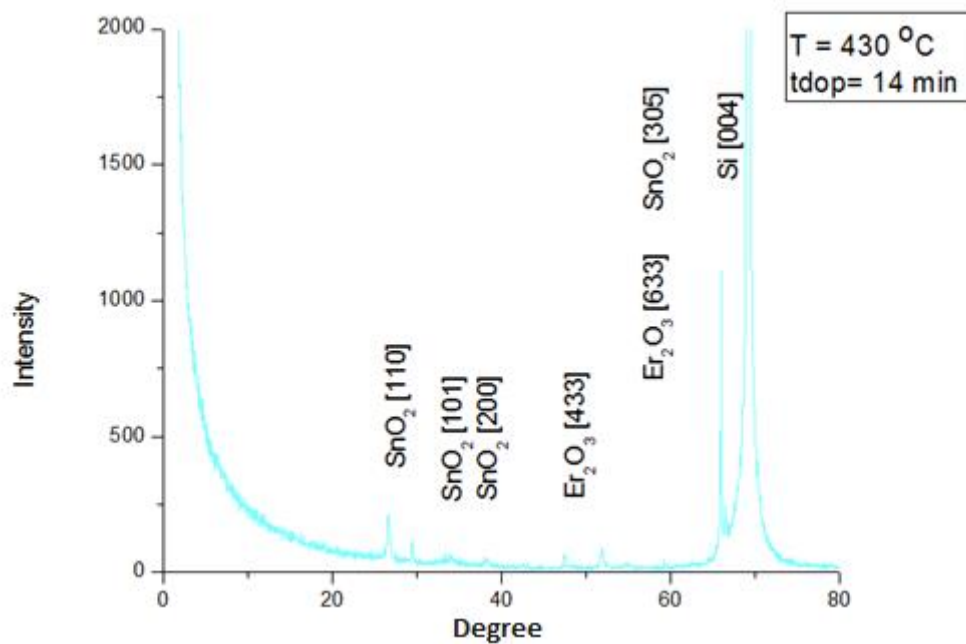
Παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης XRD για τα λεπτά υμένια που δημιουργήθηκαν με συναπόθεση SnO_2 και Er_2O_3 στις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους απόθεσης (7 ή 14 min) του Er_2O_3 (tdop).



Διάγραμμα 5.20: Φάσμα περίθλασης XRD του υμενίου από συναπόθεση SnO_2 (t=7 min) και Er_2O_3 (t= 14 min) σε θερμοκρασία T= 390°C



Διάγραμμα 5.21: Φάσμα περίθλασης XRD του υμενίου από τη συναπόθεση SnO_2 ($t=7$ min) και Er_2O_3 ($t=7$ min) που πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία $T=430^\circ\text{C}$



Διάγραμμα 5.22: Φάσμα περίθλασης XRD του υμενίου από τη συναπόθεση SnO_2 ($t=7$ min) και Er_2O_3 ($t=14$ min) που πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία $T=430^\circ\text{C}$

Στα φάσματα XRD των υμενίων από τη συναπόθεση SnO_2 και Er_2O_3 εντοπίζονται οι ίδιες ενώσεις ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια απόθεσης. Παράλληλα με τη θερμοκρασία απόθεσης σημειώνεται αύξηση της έντασης των κορυφών και μείωση του πλάτους τους, που υποδηλώνει εντονότερη κρυσταλλικότητα στο υμένιο.

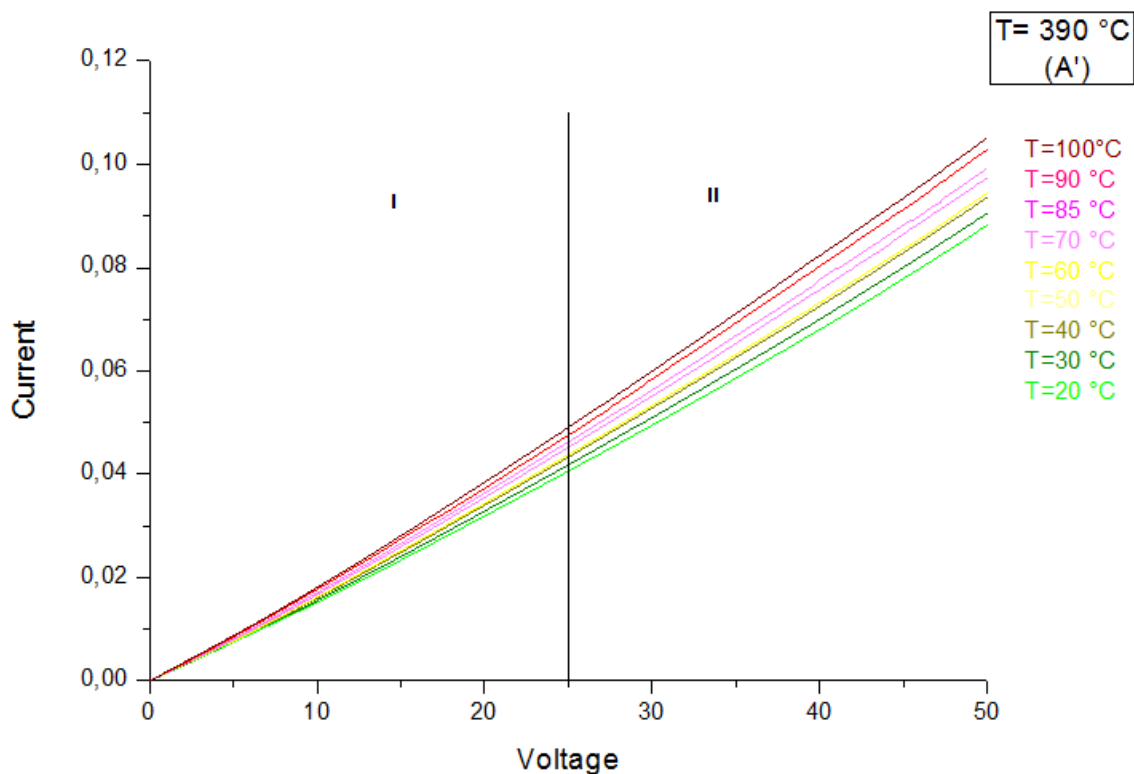
5.2.5 Μετρήσεις Έντασης – Τάσης (I – V), για τον χαρακτηρισμό της αγωγιμότητας των υμενίων

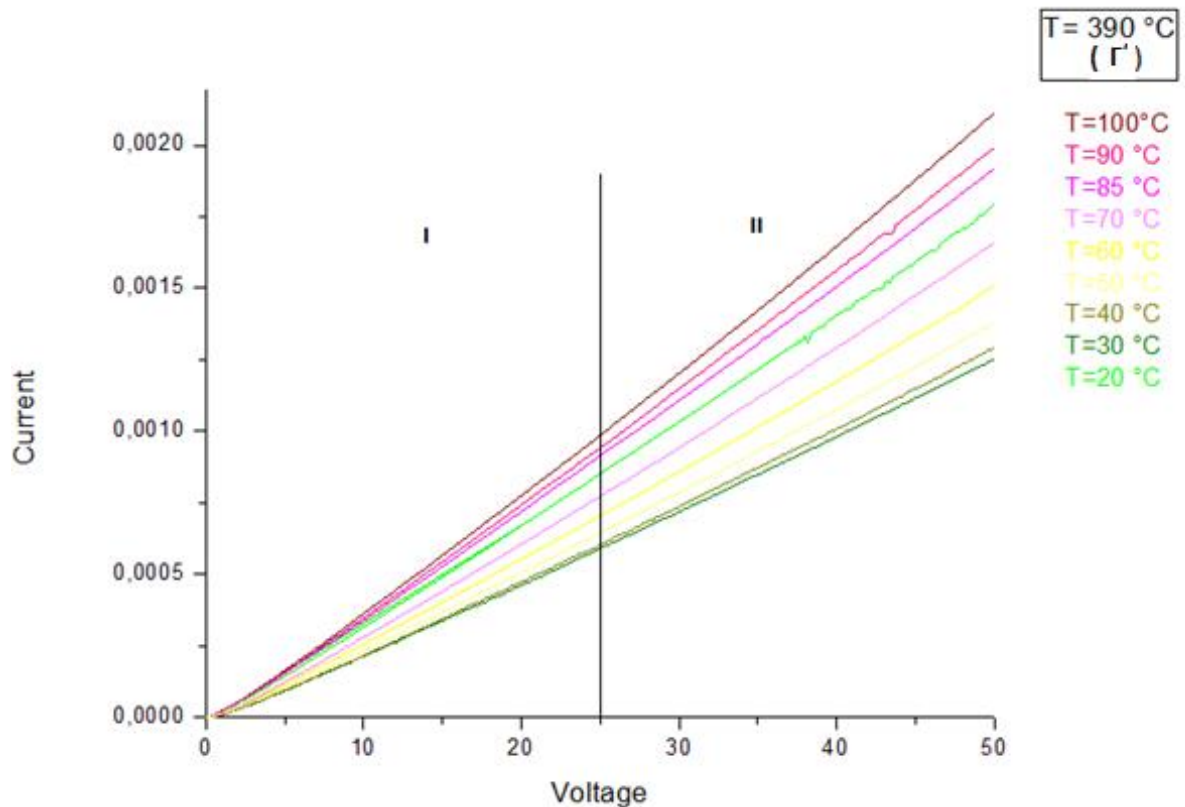
Για τον χαρακτηρισμό της αγωγιμότητας των υμενίων SnO₂, πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους με Έρβιο, διενεργήθηκαν μετρήσεις Έντασης-Τάσης (I-V) με το όργανο Keithley 2400.

Το όργανο αυτό μπορεί να λειτουργήσει είτε ως πηγή συνεχούς ρεύματος ή τάσης, είτε ως συσκευή μέτρησης τάσης ή αντίστασης. Στη παρούσα μελέτη το όργανο λειτουργεί ως συνδυασμός βολτομέτρου – αμπερομέτρου.

Η μέτρηση έγινε με σύστημα δυο επαφών-ακίδων από ασήμι, για μετρήσεις της έντασης και της τάσης, σε σταθερές θερμοκρασίες από 20-100 °C. Μετρήθηκαν δείγματα υμενίων SnO₂ (Α' κύκλου) και δείγματα από συναπόθεση (Γ' κύκλου) που είχαν αποτεθεί σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου και σε χρόνο απόθεσης 7 min.

Παρακάτω συγκρίνονται οι καμπύλες που προέκυψαν από τις μετρήσεις δυο υμενίων διαφορετικών κύκλων, που αποτέθηκαν σε θερμοκρασία T=390 °C.





Διάγραμμα 5.23, 5.24: Μέτρηση I-V σε υμένιο SnO₂ του Α' κύκλου (πάνω) και σε υμένιο συναπόθεσης SnO₂ και Er₂O₃ του Γ' κύκλου (κάτω) σε θερμοκρασία T= 390 °C και για διάρκεια απόθεσης t= 7 min

Οι καμπύλες I-V υποδεικνύουν δύο περιοχές (I και II).

Για χαμηλές τάσεις (V) η αύξηση της έντασης (I) σε σχέση με την τάση (V) είναι Ωμική, δηλαδή μεταβάλλεται γραμμικά. (περιοχή I). Σε υψηλότερες τάσεις η αύξηση της έντασης είναι μη Ωμική. (περιοχή II). Συγκεκριμένα, παρατηρείται μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης στη περιοχή II, υποδηλώνοντας αντίστοιχη μείωση της αντίστασης, από τη σχέση $R=V/I$.

Από τα παραπάνω προκύπτει αύξηση της αγωγιμότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας του υμενίου και στις δύο περιπτώσεις υμενίων.

Από τα δύο διαγράμματα διαπιστώνεται πως στην ίδια τάση και θερμοκρασία, η ένταση είναι μικρότερη στο υμένιο του εμπλουτισμένου SnO₂. Συνεπώς, προκύπτει ότι μειώνεται η αγωγιμότητα του.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

Παρασκευάστηκαν επιτυχώς λεπτά υμένια SnO_2 εμπλουτισμένα με Er_2O_3 , με τη μέθοδο της Χημικής Απόθεσης από Ατμό (ΧΑΑ). Πιθανότατα αποτελεί την πρώτη προσπάθεια παρασκευής των συγκεκριμένων υμενίων με τη μέθοδο ΧΑΑ.

Για την αξιολόγηση και τη σύγκριση των ιδιοτήτων των εμπλουτισμένων υμενίων, δημιουργήθηκαν στις ίδιες συνθήκες λεπτά υμένια μόνο από απόθεση SnO_2 και αντίστοιχα λεπτά υμένια μόνο από απόθεση Er_2O_3 με τη μέθοδο ΧΑΑ. Η θερμοκρασία απόθεσης όλων των δειγμάτων κυμάνθηκε από τους 300° έως τους 605°C .

Από τις οπτικές μετρήσεις UV-Vis προκύπτει πως τα υμένια που αποτέθηκαν είναι διαφανή, με υψηλή διαπερατότητα στην ευρύτερη περιοχή του ορατού φωτός της τάξης 70-80% και με ιδανικό εύρος θερμοκρασιών απόθεσης περίπου 350°C - 450°C . Αντίστοιχα, μέσω των μετρήσεων FT-IR αποδεικνύεται η νανοκρυσταλλική φύση των υμενίων και η βελτίωση της κρυστάλλωσης τους σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης.

Ταυτόχρονα, διαπιστώνεται πως τα οπτικά χαρακτηριστικά του υμενίου SnO_2 με εμπλουτισμό Er_2O_3 δεν διαφοροποιούνται σημαντικά στην περιοχή του ορατού φωτός, συγκριτικά με τα υμένια μόνο από SnO_2 .

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλούν οι διαπιστώσεις από τη μορφολογική μελέτη, με τη μέθοδο SEM, της απόθεσης μόνο Er_2O_3 σε υποστρώματα πυριτίου, της απόθεσής του σε προαποθετημένο υμένιο SnO_2 και της συναπόθεσης του με SnO_2 . Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι το οξείδιο του ερβίου σχηματίζει πολυγωνικούς κρυστάλλους όταν αποτίθεται μόνο του, ενώ κατά τη συναπόθεση του με SnO_2 δημιουργείται ένα συμπαγές και ομοιόμορφο υμένιο.

Από τις μετρήσεις της Ελλειψομετρίας διαπιστώθηκε ότι οι τιμές του δείκτη διάθλασης και του συντελεστή απορρόφησης των υμενίων συνάδουν με τις αναμενόμενες τιμές για τους ημιαγωγούς. Επίσης, υπολογίζεται προσεγγιστικά η τιμή του ενεργειακού χάσματος των υμενίων που ταυτίζεται με τη τιμή που προκύπτει από τη βιβλιογραφία.

Η ημιαγώγιμη φύση των υμενίων διαπιστώθηκε από τη μελέτη της διακύμανσης της αντίστασης του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος. Από τα αποτελέσματα προκύπτει πως η αντίσταση αυξάνεται με την ενίσχυση των υμενίων με το οξείδιο του ερβίου, άρα η αγωγιμότητα μειώνεται.

Συμπερασματικά, η διαπίστωση της δυνατότητας εμπλουτισμού του SnO_2 με Er_2O_3 για τη δημιουργία διαφανών, ημιαγώγιμων λεπτών υμενίων με τη μέθοδο ΧΑΑ, δημιουργεί, λόγω και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών φωτοφωταύγας που παρουσιάζουν οι νανοκρύσταλλοι του Er_2O_3 , νέα δεδομένα και παροτρύνεται η περαιτέρω διερεύνηση των ιδιοτήτων τους για ενδεχόμενη επωφελή οικονομικά χρήση σε φωτοβολταϊκές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Ohring , The Materials Science of Thin Films , Academic Press, Boston, 1992.
- [2] K. Lu "Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties" Materials Science and Engineering 16, 161 (1996).
- [3] S. Harsha, Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films, Elsevier, Oxford, 2006.
- [4] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [5] J. L. Vossen and W. Kern, Thin Film Processes, Academic Press, San Diego, 1991.
- [6] L. Hitchman and K. F. Jensen, Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications, Academic Press, London, 1993.
- [7] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition - Principles, Technologies and Applications, Noyes Publications, New Jersey, 1999.
- [8] K.L. Choy "Chemical vapour deposition of coatings" Progress in Materials Science 48, 57 (2001).
- [9] G. Papadimitropoulos "Deposition of Cu and WO_x films by thermal and hotwire Chemical Vapor Deposition. Characterization and application of these films to microelectronics", PhD thesis, NCSR "Demokritos", Athens, 2009.

- [10] T. M. Uen, K.F. Huang "Preparation and characterization of some tin oxide films" *Thin Solid Films* 158, 69 (1988).
- [11] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Plenum Publishers, New York, 2003.
- [12] Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου, *Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ*, ΕΜΠ, 2007.
- [13] C. N. R. Rao, *Ultra-Violet and Visible Spectroscopy*, Butterworths Co, London, 1961.
- [14] R. L. Pecsok, *Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση*, Σ. Βολιώτης (μετάφραση στα ελληνικά), Αθήνα, 1980.
- [15] V. Buhrke, *A Practical Guide for the preparation of specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [16] D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Page 88, Addison-Wesley, Massachusetts, 1978.
- [17] R. Azzam, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977
- [18] T. Jenkins, *Semiconductor Science Growth and Characterization Techniques*, Prentice-Hall, p. 283, London, 1995.
- [19] H. Bartel, W. Nernst, *Pioneer of Physics and Chemistry*, World Scientific Publishing, Singapore, 2007.
- [20] R. N. Ghoshtagore "Mechanism of CVD thin film SnO₂ formation" *J. Electrochem. Soc.* 125, 110 (1978).

- [21] T. C. Xenidou, A. G. Boudouvis, D.M. Tsamakis, N.C. Marcatos "An experimentally assisted computational analysis of Tin Oxide deposition in a cold-wall APCVD reactor" J. Electrochem. Soc. 151 , C757 (2004).
- [22] J. del-Castillo, V.D. Rodriguez, A.C. Yanes "Energy transfer from the host to Er³⁺ dopants in semiconductor SnO₂ nanocrystals segregated in sol-gel silica glasses" Journal of Nanoparticle Research 10, 499 (2017).
- [23] D. Davazoglou "Optical properties of SnO₂ thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition oxidizing SnCl₄" Thin Solid Films 302, 204 (1997).
- [24] R. F. Pierret, Semiconductor Device Fundamentals, Addison-Wesley, International Edition, Massachusetts, 1996.

