

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών
Τομέας Φυσικής

Τίτλος Διπλωματικής εργασίας

**Μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρο-
μετανάστευσης σε εκτυπωμένες διατάξεις
νανοσωματιδίων μετάλλου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Ανδρίτσου Κωνσταντίνου

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων

Ιωάννα Ζεργιώτη

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών
Τομέας Φυσικής

Τίτλος Διπλωματικής εργασίας

**Μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρο-
μετανάστευσης σε εκτυπωμένες διατάξεις
νανοσωματιδίων μετάλλου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ
Ανδρίτσου Κωνσταντίνου

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Ιωάννα Ζεργιώτη

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

.....

Ι. Ζεργιώτη

Καθηγήτρια

Ι. Ράπτης

Καθηγητής

Δ. Τσουκαλάς

Καθηγητής

Αθήνα 2018

.....
Ανδρίτσος Κωνσταντίνος

© (2018) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περιεχόμενα

<u>Περίληψη.....</u>	<u>5</u>
<u>Abstract.....</u>	<u>6</u>
<u>Εισαγωγή.....</u>	<u>7</u>
<u>Ηλεκτρομετανάστευση.....</u>	<u>10</u>
<u>Εισαγωγή.....</u>	<u>10</u>
<u>Μηχανισμός.....</u>	<u>12</u>
<u>Ηλεκτρο-μετανάστευση σε συνδέσεις μικροκυκλωμάτων.....</u>	<u>13</u>
<u>Εμπειρικός Φορμαλισμός EM.....</u>	<u>14</u>
<u>Η προσέγγιση του μονοπατιού διάχυσης.....</u>	<u>18</u>
<u>Δομές δοκιμών ηλεκτρο-μετανάστευσης.....</u>	<u>24</u>
<u>Μέθοδοι χαρακτηρισμού της ηλεκτρο-μεταναστευτικής συμπεριφοράς των υλικών.....</u>	<u>28</u>
<u>Κλασική μέθοδος μέτρησης αντίστασης ως προς το χρόνο.....</u>	<u>28</u>
<u>Προσέγγιση για πορώδη υλικά.....</u>	<u>29</u>
<u>Εκτύπωμα υλικά.....</u>	<u>34</u>
<u>Μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων.....</u>	<u>35</u>
<u>Τεχνικές Άμεσης Εκτύπωσης.....</u>	<u>38</u>
<u>Τεχνική Ψεκασμού Μελάνης.....</u>	<u>38</u>
<u>Πρόσθια εκτύπωση υλικών με χρήση λέιζερ.....</u>	<u>41</u>
<u>Πειραματική Διάταξη Για την Δημιουργία των Δειγμάτων.....</u>	<u>44</u>
<u>Διάταξη LIFT με γαλβανομετρικούς καθρέπτες.....</u>	<u>44</u>
<u>Πειραματικά υλικά.....</u>	<u>46</u>
<u>Μελάνι Νανοσωματιδίων Ασημιού.....</u>	<u>47</u>
<u>Εκτύπωση σε γυαλί.....</u>	<u>47</u>
<u>Εκτύπωση σε εύκαμπτο πλαστικό.....</u>	<u>50</u>
<u>Χαρακτηρισμός εκτυπωμένων διατάξεων.....</u>	<u>52</u>
<u>Προφیلόμετρο.....</u>	<u>52</u>
<u>Αποτελέσματα.....</u>	<u>53</u>
<u>Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....</u>	<u>53</u>
<u>Αποτελέσματα.....</u>	<u>54</u>
<u>Ηλεκτρικές Μετρήσεις Αγωγιμότητας.....</u>	<u>55</u>
<u>Αποτελέσματα.....</u>	<u>57</u>
<u>EM δοκιμές.....</u>	<u>60</u>
<u>Διάταξη.....</u>	<u>61</u>
<u>Αποτελέσματα.....</u>	<u>64</u>
<u>Παρατηρήσεις-Συμπεράσματα.....</u>	<u>81</u>
<u>Μελλοντικοί στόχοι.....</u>	<u>83</u>

<u>Παράρτημα.....</u>	<u>84</u>
<u>Βιβλιογραφία.....</u>	<u>88</u>

Ευχαριστίες

Στο προοίμιο της πτυχιακής μου εργασίας, δε θα μπορούσα παρά να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου σε ορισμένους ανθρώπους, οι οποίοι στάθηκαν αρωγοί καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειας μου και που χωρίς τη βοήθειά τους η πραγματοποίηση του εν λόγω πονήματος θα ήταν, αν μη τι άλλο, ανέφικτη.

Χαρακτηριστικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια, κα Ζεργιώτη, η οποία πέραν της εμπιστοσύνης που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή, στάθηκε δίπλα μου σε κάθε δυσχέρεια, πάντα πρόθυμη να προσφέρει την αμέριστη βοήθεια και συμπαράστασή της. Ο καθοδηγητικός και υποστηρικτικός ρόλος της αναμφίβολα υπήρξε εξέχουσας σημασίας και γι' αυτό οφείλω ένα πραγματικά μεγάλο ευχαριστώ.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Θεοδωράκο Ιωάννη, ο οποίος με τις γνώσεις, την επιμονή αλλά και την υπομονή του συνεπικουρούσε την προσπάθειά μου σε κάθε στάδιο της. Από το σχεδιασμό και τη διεξαγωγή των πειραματικών εργασιών έως τη συγγραφή και την εν γένει επιμέλεια της παρούσας εργασίας στάθηκε δίπλα μου, κάνοντας έτσι εφικτή την ολοκλήρωσή της.

Σε καμία περίπτωση δε θα μπορούσα να παραλείψω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή της ομάδας, Ζαχαράτο Φιλήμονα για το ενδιαφέρον και τις ιδιαίτερες εποικοδομητικές παρατηρήσεις του που σε αμέτρητες περιπτώσεις διευκόλυναν το έργο μου και ανέδειξαν νέες προοπτικές. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Καλαϊτζή Αγαμέμνονα για την υποστήριξή του τόσο σε ό,τι αφορά τη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και στη διόρθωση του παρόντος έργου, καθώς και στην Όλγα Κορίτσογλου η οποία με βοήθησε στην εκτέλεση του τελευταίου σταδίου των πειραμάτων :'/.

Τέλος, θα ήμουν αγνώμων αν δεν ευχαριστούσα την οικογένεια αλλά και τους φίλους μου οι οποίοι όλα αυτά τα χρόνια υποστηρίζουν και συμπαραστέκονται σε κάθε εγχείρημά μου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική είναι το προϊόν της συμμετοχής, στα πλαίσια του προπτυχιακού κύκλου σπουδών, στα εργαστήρια του τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών.

Μέσω της συγκεκριμένης συμμετοχής υπήρξε, στον βαθμό που αυτό ήταν δυνατό, εξοικείωση με τεχνικές άμεσης εκτύπωσης και συγκεκριμένα με την τεχνική της “Πρόσθιας εκτύπωσης υλικών με την χρήση λέιζερ” (Laser-Induced Forward Transfer-LIFT).

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει προσπάθεια, τόσο σε ερευνητικό όσο και επέκτασιν και σε βιομηχανικό επίπεδο, της διευκόλυνσης της διαδικασίας κατασκευής ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας είναι η ανάπτυξη τεχνικών άμεσης εκτύπωσης, οι οποίες έχουν καταφέρει να κερδίσουν μία θέση ανάμεσα στους “παραδοσιακούς” τρόπους κατασκευής μικρο-διατάξεων, όπως η τεχνική ψεκασμού μελάνης, η τεχνική με χρήση τεχνολογίας αντλίας και η εναπόθεση μέσω ακίδας.

Ωστόσο, αυτές οι τεχνικές εμφανίζουν προς το παρόν όρια, κυρίως ως προς τα υλικά που δύνανται να χρησιμοποιήσουν ως εκτυπώσιμα. Μία νέα τεχνική η “πρόσθια εκτύπωση υλικών με χρήση λέιζερ (laser induced forward transfer-LIFT)” υπόσχεται να καλύψει το κενό που αφήνουν οι παραδοσιακές τεχνικές άμεσης εκτύπωσης και να διευρύνει το φάσμα των υλικών που μπορούν να εκτυπωθούν.

Παράλληλα με την ανάπτυξη της τεχνικής, συντελείται κι η έρευνα στα προς χρησιμοποίηση από αυτήν υλικά, με κύριο πεδίο αυτό των νανοσωματιδίων. Τα συγκεκριμένα υλικά φαίνεται να εξυπηρετούν σε μεγάλο βαθμό τις ανάγκες που παρουσιάζονται, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, που οφείλονται στο μικρό τους μέγεθος. Αυτό επιφέρει με την σειρά του την ανάγκη έρευνας όσον αφορά το ανεξερεύνητο πεδίο των ιδιοτήτων τους, ώστε να εξακριβωθεί το πώς ανταποκρίνονται σε φαινόμενα εγγενή ως προς τις λειτουργίες τις οποίες καλούνται να εξυπηρετήσουν.

Ένα από αυτά τα φαινόμενα είναι και το φαινόμενο της ηλεκτρο-μετανάστευσης (electromigration), η μελέτη της οποίας είναι ο κεντρικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο, με την χρήση της τεχνικής LIFT, εκτύπωση δομών και μετέπειτα μελέτη τους με την χρήση πειραματικής διάταξης που δημιουργήθηκε από την αρχή.

Τα αποτελέσματα οι παρατηρήσεις και οι μελλοντικοί στόχοι παρατίθενται στο τέλος της εργασίας.

Λέξεις Κλειδιά: πρόσθια εκτύπωση υλικών με χρήση λέιζερ (LIFT), ηλεκτρο-μετανάστευση, μεταφορά μάζας, εκτύπωση, νανοσωματίδια, μοντέλο Black, θεωρία διαφυγής, πυροσυσσώματωση, εύκαμπτα υλικά, λέιζερ, προσδόκιμος χρόνος ζωής, ανοιχτοκύκλωμα, Van der Pauw, επιταχυνόμενη καταπόνηση

Abstract

The present thesis is the product of the participation in the Physics Laboratory of the School of Applied Mathematics and Physical Sciences, in the framework of the undergraduate studies. Through this process, there was, as far as possible, familiarity with direct printing techniques and in particular with Laser-Induced Forward Transfer-LIFT.

In recent years, there has been an effort both in research and industry to facilitate the process of manufacturing electronic circuits. The result of this effort is the development of direct printing techniques, which have managed to gain a place among the "traditional" micro-device manufacturing techniques, such as inkjet technique, pump technology and spike deposition. However, these techniques currently present limits, particularly in terms of the materials they can use as printable ones. A new technique called "laser induced forward transfer-LIFT" promises to fill the gap left by traditional direct printing techniques and to expand the range of materials that can be printed.

Along with the development of the technique, research is being carried out on the materials to be used by it, with the main field that of nanoparticles. These materials seem to serve to a great extent the needs presented, due to their particular properties, and their small size. This, in turn, necessitates research into the unexplored field of their properties to determine how they respond to inherent phenomena in the functions they are called upon to serve.

One of these phenomena is the phenomenon of electromigration, the study of which is the central aim of this diploma thesis.

In this context, the LIFT technique was used to print out structures and then study them using an experimental device created from scratch.

The results of the observations and the future objectives are listed at the end of the thesis.

Keywords: laser induced forward transfer-LIFT, electro-migration, mass transfer, printing, nanoparticles, Black model, percolation theory, sintering, flexible materials, lasers, life expectancy, open circuit, Van der Pauw, accelerating stress tests

1 Εισαγωγή

Η τεχνολογική έκρηξη των τελευταίων δεκαετιών έχει προσανατολίσει μεγάλο κομμάτι της έρευνας στην κατεύθυνση της ανάπτυξης ολοένα και μικρότερων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, τα οποία πρέπει να διακρίνονται σωρευτικά από αξιοπιστία κι ευκολία στην κατασκευή. Η διασύνδεση της καθημερινότητας των ανθρώπων με το “διαδίκτυο των πραγμάτων” (internet of things), ωθεί την έρευνα της μελέτης νέων υλικών και των ιδιοτήτων τους, στα όρια της.

Είναι κοινός τόπος πως η μείωση των διαστάσεων των κυκλωμάτων ακολουθεί εκθετικό ρυθμό, με τεράστια χρηματικά ποσά να δαπανώνται στον διεθνή τεχνολογικό ανταγωνισμό προς αυτήν την κατεύθυνση. Παράλληλα με την μείωση των διαστάσεων, τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί τεράστια βαρύτητα στην προσπάθεια παρασκευής τέτοιων κυκλωμάτων σε χώρους ευκολότερα προσβάσιμους από το εκάστοτε εργαστήριο ή βιομηχανία.

Υπάρχει δηλαδή η τάση να σταματήσει να υπάρχει η de facto αναγκαιότητα ύπαρξης καθαρού χώρου, με τα έξοδα και τις αντικειμενικές δυσκολίες που τον συνοδεύουν, αλλά και των δαπανηρών και χρονοβόρων τεχνικών που απαιτούνται προκειμένου να παρασκευαστεί ένα chip.

Αυτές οι δύο αναγκαιότητες, η μείωση των διαστάσεων αλλά κι η εξατομίκευση της παραγωγής μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων, έχουν κάνει καινούρια φαινόμενα να αναδυθούν, τα οποία χρήζουν συστηματικής μελέτης.

Όσον αφορά το μέγεθος του κυκλώματος, το όριό τους φαίνεται να προσεγγίζεται μιλώντας για κλασικές ημιαγώγιμες διατάξεις, αφού πλέον οι αποστάσεις είναι της τάξεως μερικών nm ενώ το μέγεθος του ατόμου του πυριτίου είναι 0.2 nm.

Στον τομέα της διεύρυνσης της δυνατότητας παραγωγής ηλεκτρονικών κυκλωμάτων στην μικροκλίμακα έχει συντελεστεί σημαντική πρόοδος. Η συγκεκριμένη εξέλιξη έρχεται να απαντήσει στις ανάγκες της βιομηχανίας και του σύγχρονου τρόπου ζωής. Σε αυτά τα πλαίσια, η ψηφιοποίηση όλων των ειδών των πληροφοριών λαμβάνει κεντρικό ρόλο, πληροφορίες οι οποίες στην συνέχεια θα καταχωρηθούν και θα τεθούν υπό επεξεργασία. Προκειμένου κάτι τέτοιο να καταστεί δυνατό, η κατασκευή αισθητήρων οφείλει να πραγματοποιήσει ένα ποιοτικό άλμα ως προς τις σημερινές, ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες. Αυτό το ποιοτικό άλμα περιλαμβάνει την εύρεση νέων μεθόδων παραγωγής μικροκυκλωμάτων αλλά και την διεύρυνση της χρήσης τους όσον αφορά την χρησιμότητα των υλικών/επιφανειών πάνω στα οποία μπορούν να τοποθετηθούν.

Είναι βέβαια προφανές πως οι εδραιωμένες τεχνολογίες κατασκευής κυκλωμάτων έχουν αναπτύξει την ποιότητα και την λειτουργικότητα των αποτελεσμάτων τους σε σημείο που προς το παρόν καμία αναδυόμενη τεχνολογία δεν μπορεί να τις συναγωνιστεί. Εντούτοις το ενδιαφέρον έγκειται στην απλούστευση της υλοποίησης μίας τέτοιας διαδικασίας σε τομείς όπου η δυνατότητα για εξαιρετικά λεπτές τεχνικές παραγωγής δεν τίθενται ως πρώτη αναγκαιότητα, όπως σε εφαρμογές στην μικροκλίμακα.

Νέες μέθοδοι κάνουν την εμφάνισή τους με σαφή πλεονεκτήματα όπως:

- Άμεση, χωρίς την χρήση μάσκας, ψηφιακή εκτύπωση
- Συμβατότητα με εύκαμπτα υλικά
- Μεγάλη ποικιλία των προς εκτύπωση υλικών σε υγρή αλλά και στερεή φάση
- Δυνατότητα εκτύπωσης υλικών μικροηλεκτρονικής, όπως αγωγίμα μελάνια αλλά και βιολογικά υλικά (π.χ. κύτταρα, DNA¹ κλπ).

Σε ότι έχει να κάνει με τις μεθόδους κατασκευής τέτοιων κυκλωμάτων, νέες διεργασίες έχουν προταθεί, με κυρίαρχες αυτές της άμεσης εκτύπωσης, οι οποίες και παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3.

Η μέθοδος η οποία αποτελεί ένα από τα κεντρικά σημεία της εργασίας είναι η “πρόσθια εκτύπωση υλικών με χρήση λέιζερ”, η οποία εκμεταλλεύεται τις σύγχρονες εξελίξεις στην κατασκευή και χρήση διατάξεων λέιζερ ώστε να υπερβεί μειονεκτήματα που παρουσιάζονται εν γένει στις τεχνικές εκτύπωσης. Κύριο πλεονέκτημά της είναι η δυνατότητα χρήσης υλικών τόσο στερεής όσο κι υγρής φάσης (χωρίς περιορισμό στο ιξώδες), καθώς κι η ελευθερία που προσφέρει ως προς την επιλογή του υποστρώματος πάνω στο οποίο θα αναπτυχθεί το εξεταζόμενο κύκλωμα. Δίνεται τοιούτοτρόπως η δυνατότητα εναπόθεσης αισθητήρων σε υλικά καθημερινής χρήσης, όπως εύκαμπτες πλαστικές μεμβράνες, ενδύματα, ακόμη και χαρτί².

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η εν λόγω τεχνική, νέα υλικά και οι ιδιότητές τους μελετώνται ώστε να ευρεθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες τα εκτυπωμένα αποτελέσματα θα χαρακτηρίζονται από λειτουργικότητα κι αξιοπιστία. Υλικά που βρίσκονται στην αιχμή της έρευνας και διαφαίνεται πως δύνανται να επιτελέσουν αυτόν το ρόλο είναι τα μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων. Πρόκειται για μεταλλικά σφαιρίδια με μέγεθος της τάξεως των δεκάδων nm και περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 3.2.

Η τεχνική πρόσθιας εκτύπωσης υλικών με χρήση λέιζερ συνδυάζει την εκτύπωση των δομών με την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, της διαδικασίας δηλαδή με την οποία το υλικό λαμβάνει την τελική του μορφή όσον αφορά τις επιθυμητές από τον κατασκευαστή ιδιότητες. Το ίδιο λέιζερ, το οποίο επιτελεί την εκτύπωση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παροχή της θερμότητας η οποία είναι αναγκαία προκειμένου τα προηγουμένως μη αγώγιμα νανοσωματίδια να συσσωματωθούν και να αποκτήσουν την αναγκαία αγωγιμότητα³

Οι διαστάσεις των νανοσωματιδίων είναι προφανές πως κάνουν τις εκτυπωμένες δομές να διαφέρουν σε σχέση με αυτές που έχουν προκύψει από την χρήση συμπαγών υλικών, με αποτέλεσμα νέους τρόπους καταστροφής να κάνουν την εμφάνισή τους Ένας τέτοιος τρόπος είναι αυτός της ηλεκτρο-μετανάστευσης (electromigration), η μελέτη της οποίας είναι ο κύριος σκοπός αυτής της εργασίας.

Αν κι ως φαινόμενο η ηλεκτρο-μετανάστευση έχει μελετηθεί όσον αφορά τα συμπαγή υλικά⁴, οι εξελίξεις στους τομείς που προαναφέρθηκαν μας αναγκάζουν να ελέγξουμε την απόκριση των δημιουργημένων διατάξεων ως προς την συγκεκριμένη συμπεριφορά.

Η ηλεκτρο-μετανάστευση είναι από τους κύριους μηχανισμούς καταστροφής κυκλωμάτων κατά την μακροχρόνια χρήση τους κι είναι αναπόφευκτη. Το αναπόφευκτο του φαινομένου έχει αναγάγει τον χαρακτηρισμό νέων υλικών ως προς αυτό σε αναγκαιότητα. Ουσιαστικά η ηλεκτρο-μετανάστευση έχει να κάνει με μεταφορά ιόντων η οποία οφείλεται στην μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα μέταλλο και τις συγκρούσεις με τα ακίνητα άτομα του πλέγματος.

Αυτή η μετακίνηση ιόντων επέρχεται κατά την υπέρβαση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a , ενέργεια η οποία είναι χαρακτηριστική για συμπαγή υλικά και συνδέεται με τον χρόνο που χρειάζεται ένας αγωγίμος δρόμος προκειμένου να εμφανίσει αστοχία, υπό καταπόνηση συγκεκριμένων τιμών ρεύματος και θερμοκρασίας λειτουργίας. Αυτή η ενέργεια είναι προϊόν της μεταφοράς ορμής κατά την διάρκεια των συγκρούσεων μεταξύ των κινούμενων ηλεκτρικών φορτίων και των ακίνητων ατόμων, με βάση την εικόνα που υπάρχει για την δομή ενός μετάλλου σύμφωνα με το πρότυπο του Drude.⁵

Όπως αναφέρθηκε, το φαινόμενο έχει ήδη μελετηθεί για συμπαγή υλικά με κυρίαρχο μοντέλο εξήγησης αυτό του Black⁶ και τις διάφορες παραλλαγές του και

περιγράφεται εκτενώς στο Κεφάλαιο 2. Το διαφορετικό ποιοτικά αποτέλεσμα που προκύπτει όμως από την χρήση νέων υλικών μας ωθεί να ελέγξουμε εκ νέου την εφαρμογή του εν λόγω μοντέλου στα νέα δεδομένα.

Για τον λόγο αυτό, αποφασίστηκε η δημιουργία διατάξεων που θα λειτουργήσουν ως πειραματικές, προκειμένου να γίνουν έλεγχοι των χαρακτηριστικών του φαινομένου της ηλεκτρο-μετανάστευσης. Οι διατάξεις δημιουργήθηκαν με την τεχνική LIFT, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4. Εν συνεχεία, στο ίδιο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των διαδικασιών χαρακτηρισμού των εκτυπωμένων διατάξεων όσον αφορά τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες αλλά και τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά. Μετά τον χαρακτηρισμό τους, η κύρια πειραματική διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει δοκιμές επιταχυνόμενης καταπόνησης.

Παράγοντες επιτάχυνσης της διαδικασίας προκειμένου να προκύψει εμφάνιση του φαινομένου κρίθηκαν και με βάση την διεθνή βιβλιογραφία η αυξημένη πυκνότητα ρεύματος και η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας⁷. Σκοπός ήταν να αναδειχθούν εκείνα τα χαρακτηριστικά τα οποία θα συμβάλουν στην εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την συμπεριφορά των υλικών σε σχέση με το υπό εξέταση φαινόμενο. Τα συγκεκριμένα συμπεράσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οδηγός για την περαιτέρω διερεύνηση των μεθόδων κατασκευής κι επεξεργασίας των εν λόγω υλικών, αλλά και την παραμετροποίηση των διεργασιών με στόχο την δημιουργία δομών περισσότερο αξιόπιστων σε ότι έχει να κάνει με τον χρόνο ζωής τους.

Οι μετρήσεις του χρόνου καταστροφής και της παρακολούθησης της αντίστασης στο διάστημα αυτό διενεργήθηκαν σε πληθώρα δειγμάτων, υπό διαφορετικές συνθήκες πυκνότητας ρεύματος και θερμοκρασίας, προκειμένου να υπάρξει αξιόπιστη προσέγγιση του ζητήματος. Από την επεξεργασία των μετρήσεων διεφάνη η ιδιαιτερότητα των εκτυπωμένων αποτελεσμάτων (βλ. υποκεφάλαιο 4.3.4.2), με την έννοια πως οι παρατηρήσεις δεν προσαρμόζονται πλήρως στο μοντέλο του Black αλλά σε νέα μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια, όπως αυτό της “προσέγγισης για πορώδη υλικά ” που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 2.7.2.

Το μοντέλο αυτό βασίζεται στην θεωρία διαφυγής και προσφέρει την δυνατότητα για συμπεράσματα περισσότερο ποιοτικού χαρακτήρα όσον αφορά τον προσδοκώμενο χρόνο ζωής του κυκλώματος, εν αντιθέσει με την θεωρία του Black που έχει ποσοτικοποιήσει την εν λόγω εκτίμηση μέσω του μεγέθους της ενέργειας ενεργοποίησης.

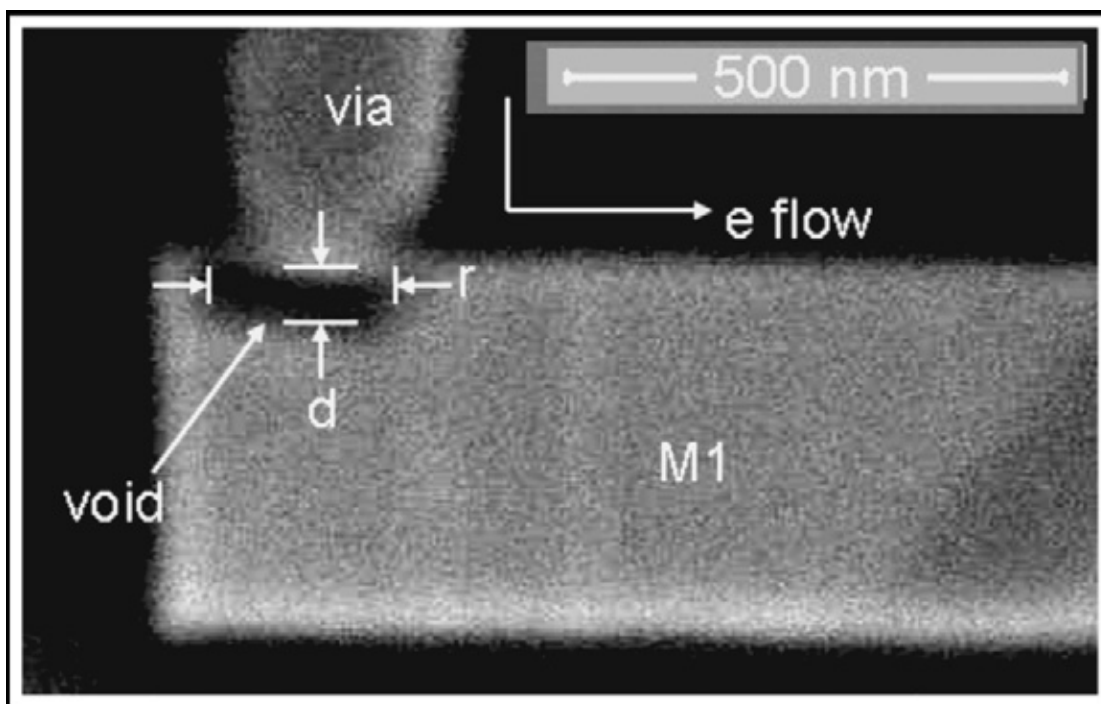
2 Ηλεκτρομετανάστευση

2.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτρο-μετανάστευση (electromigration) είναι ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας σε μέταλλα όταν αυτά διαρρέονται από υψηλές πυκνότητες ρεύματος ($10^5 \frac{A}{cm^2}$).⁸

Το φαινόμενο είναι γνωστό αρκετές δεκαετίες κι έχει παρατηρηθεί σε στερεά αλλά κι υγρά μέταλλα. Η ηλεκτρο-μετανάστευση έχει αναγνωριστεί ως ένας δυναμει μηχανισμός καταστροφής σε ημιαγώγιμες δομές μικρής διατομής που περιλαμβάνουν μέταλλα και γι' αυτό έχουν γίνει σημαντικές μελέτες πάνω σε αυτόν.

Η καταστροφή επέρχεται τελικά στα σημεία όπου αυτή η μεταφορά μάζας γίνεται μέγιστη, τόπος που συμπίπτει με την μεγιστοποίηση της θερμοκρασιακής μεταβολής και της πυκνότητας ρεύματος στο δείγμα. Η διαδικασία αυτή σε μεγέθη της τάξης των δεκάδων κι εκατοντάδων nm οπτικοποιείται από ανοιχτοκύκλωμα όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 1⁹.



Εικόνα 1: Εικόνα καταστροφής λόγω ηλεκτρο-μετανάστευσης

Ο James R. Black ήταν αυτός που πρώτος ανέπτυξε ένα ημι-εμπειρικό φαινομενολογικό μοντέλο που συνέδεε τον χρόνο λειτουργίας μέχρι την καταστροφή ενός υλικού με την ενέργεια ενεργοποίησης των ιόντων του πλέγματος, έναν γεωμετρικό παράγοντα, την πυκνότητα ρεύματος, την θερμοκρασία και την σταθερά του Boltzmann

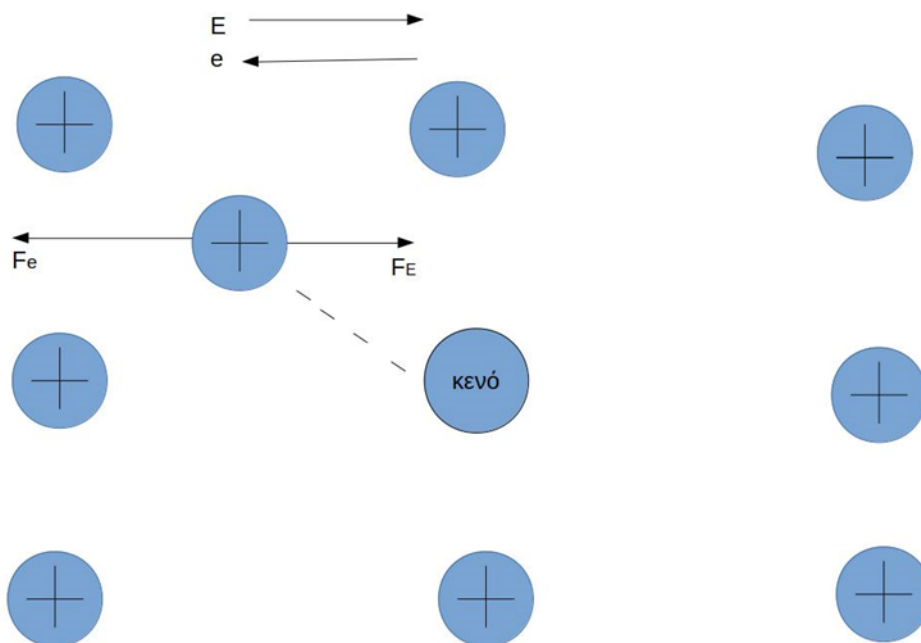
$$\frac{1}{MTTF} = AJ^2 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (1)$$

όπου

- $MTTF$ = Χρόνος μέχρι την καταστροφή του υλικού σε ώρες
- A = Γεωμετρικός παράγοντας που περιλαμβάνει την διατομή του υλικού
- J = Πυκνότητα ρεύματος $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$
- E_a = Ενέργεια Ενεργοποίησης
- k_B = σταθερά Boltzmann
- T = θερμοκρασία υλικού σε Kelvin

2.2 Μηχανισμός

Η πρώτη έρευνα του μηχανισμού της ηλεκτρο-μετανάστευσης έγινε στο Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N.Y., όπου μελετήθηκε η κίνηση εκούσιων μικροτομών πάνω σε συμπαγή μέταλλα και συμπέραναν ότι ένα μεταλλικό ιόν που του έχει δοθεί ενέργεια ικανή να το αναγκάσει να εξέλθει από το πηγάδι δυναμικού του κινείται ελεύθερα στο μεταλλικό πλέγμα, οδηγούμενο κυρίως από δύο δυνάμεις, όπως φαίνεται ποιοτικά στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Οι δύο δυνάμεις που ασκούνται σε ένα ιόν

- F_E : Δύναμη πεδίου που δημιουργείται από τάση ρεύματος
- F_e : Δύναμη από ανταλλαγή ορμής με τα κινούμενα ηλεκτρόνια

Εξαιτίας των ηλεκτρονίων θωράκισης, η δύναμη στο ιόν λόγω της τάσης είναι πολύ μικρή, οπότε η δύναμη που κυριαρχεί είναι η F_e , του ηλεκτρονιακού νέφους⁸. Παρατηρείται λοιπόν μεταφορά ιόντων προς τον θετικό πόλο της πηγής τάσης, αλλά κι οπών προς τον αρνητικό. Διαπιστώθηκε πως η ταχύτητα των εκούσιων μικροτομών πάνω στα συμπαγή μέταλλα του πειράματος ήταν συνυφασμένη με την ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης των ιόντων του μεταλλικού πλέγματος

2.3 Ηλεκτρο-μετανάστευση σε συνδέσεις μικροκυκλωμάτων

Στα μικροηλεκτρονικά κυκλώματα, λόγω της πολύ μικρής διατομής που χρησιμοποιείται, σε συνδυασμό με τα σχετικά μεγάλα ρεύματα, το φαινόμενο της ηλεκτρο-μετανάστευσης δια της διάχυσης είναι πολύ έντονο. Αυτή η σημαντική μεταφορά υλικού κατά το φαινόμενο επιφέρει συσσώρευση οπών ή ατόμων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συσσωρεύσεις (λόφοι) ή κενά στις διασυνδέσεις. Η δημιουργία κενών τελικά έχει ως αποτέλεσμα είτε ανοιχτοκύκλωμα, είτε αύξηση της αντίστασης, με τελικό αποτέλεσμα τη λειτουργική αστοχία. Ακόμη, έχει φανεί πως η θερμοκρασία επιταχύνει τη διαδικασία μεταφοράς μάζας⁶

Η φόρμουλα του Black (1) φαίνεται να χρησιμοποιείται ευρέως στην μελέτη του φαινομένου στις διασυνδέσεις μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Βρέθηκε πως στην Εξίσωση (1) ο γεωμετρικός όρος A παίρνει την μορφή

$$A = B w t$$

όπου, B = χαρακτηριστική σταθερά, w = πλάτος αγωγού, t = πάχος αγωγού και πως η αποδόμηση ακολουθεί σχέση με την θερμοκρασία κατά Arrhenius⁶. Αργότερα ο Blech και οι συνεργάτες του στο Bell Lab ανακάλυψαν πως η μεταφορά μάζας σταματάει όταν ο αγωγός έχει μήκος μικρότερο των 30 μm για συγκεκριμένες συνθήκες EM. Το μήκος αυτό ονομάστηκε “οριακό μήκος” και αποδόθηκε στην “οπίσθια ροή” ατόμων που ρέουν ενάντια στην ροή των ηλεκτρονίων εξαιτίας ανάστροφης μηχανικής τάσης στην διασύνδεση η οποία εμφανίζεται λόγω των κενών και των λοφίσκων που δημιουργούνται από το φαινόμενο της ηλεκτρο-μετανάστευσης¹⁰.

Εφόσον τα μεγέθη των γραμμών των διασυνδέσεων μίκρυναν όλο και περισσότερο, οι Vaidya Kinsbron et al^{11,12} εκτέλεσαν πειράματα συσχέτισης του φαινομένου της ηλεκτρο-μετανάστευσης με το πάχος των γραμμών στα Bell Labs το 1989. Παρατήρησαν πως όταν το μέγεθος του κόκκου σε ένα μεταλλικό φιλμ είναι συγκρίσιμο με το πάχος αυτού, ο χρόνος του φαινομένου συγκρίνεται με αυτόν των φιλμ πολυκρυσταλλιτών κι αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ελαχιστοποίηση της μεταφοράς ατόμων δια των συνόρων των κόκκων, καθώς και στον πολύ μικρό αριθμό τριπλών σημείων στις διασυνδέσεις. Προκειμένου να εξαλείψουν τις αστοχίες επαφής (σκασίματα) λόγω των αλληλεπιδράσεων, ένα υλικό θωράκισης για επιμετάλλωση προτάθηκε στην τεχνολογία των διασυνδέσεων προκειμένου να προστατευτεί η ενδογενής διάχυση ανάμεσα στο αλουμίνιο και στο πυρίτιο. Πυρίμαχα υλικά, όπως τιτάνιο και βολφράμιο, προτάθηκαν ως προστατευτικά, αφού

μπορούν να αντέξουν σε μεγάλες θερμοκρασίες χωρίς ηλεκτρο-μετανάστευση. Άλλοι λόγοι υιοθέτησης αυτών των υλικών ως θωράκιση, είναι η μικρή τους διαχυτότητα μέσα σε οξειδίο του πυριτίου, η υψηλή τους καθαρότητα, η μεγάλη μηχανική αντοχή, η συμβατότητα με τις κλασικές διαδικασίες επιμετάλλωσης, καθώς κι η κοντινή τιμή της σταθεράς πλέγματος σε αυτήν του αλουμινίου κλπ.^{11,12}

Οι επιμεταλλώσεις μικρής διατομής αλουμινίου φάνηκαν να μην ανταποκρίνονται στην ολοένα και πιο επίμονη σμίκρυνση των ηλεκτρονικών συσκευών στην δεκαετία του '90, λόγω των απαιτήσεων των κυκλωμάτων για υψηλή ταχύτητα και της υψηλής του ηλεκτρικής αντίστασης.¹³ Ο χαλκός προτάθηκε ως εναλλακτική, αφού έχει την δεύτερη μικρότερη αντίσταση μετά το ασήμι, το οποίο είναι και πιο εύκολο να υποστεί ηλεκτροχημική μετανάστευση. Οι προσπάθειες να καθιερωθούν οι, βασισμένες στον χαλκό, διασυνδέσεις επιταχύνθηκαν μετά τις ανακοινώσεις των IBM και Motorola να εισάγουν τον χαλκό στην τεχνολογία CMOS.¹³

Παραδόξως, στην ιστορία της ηλεκτρο-μετανάστευσης, ο χαλκός είχε ερευνηθεί πριν το αλουμίνιο. Το πρότερο έργο είχε διενεργηθεί πάνω σε συμπαγή δείγματα, λίγη σχέση όμως είχε με τα προβλήματα που αναδύονται στις επιμεταλλώσεις των διασυνδέσεων. Οι μετρήσεις της ταχύτητας του φαινομένου στα συμπαγή δείγματα αποδόθηκαν στην ηλεκτρο-μετανάστευση που οφείλεται στην διάχυση του πλέγματος, αφού το μέγεθος του κόκκου είναι αρκετά μεγάλο σε αυτά. Αντιθέτως το μικρό μέγεθος του κόκκου του χαλκού στις διασυνδέσεις, αναδεικνύει το μονοπάτι διάχυσης δια των ορίων του κόκκου ως κυρίαρχο¹⁴.

2.4 Εμπειρικός Φορμαλισμός EM

Ενώ υπάρχει θεωρία με στοιχεία κβαντικής μηχανικής που εξηγεί το φαινόμενο αρκετά λεπτομερώς¹⁵, στην πράξη, η αξιολόγηση της αξιοπιστίας των διασυνδέσεων όσον αφορά την ηλεκτρο-μετανάστευση μπορεί να γίνει και με την χρήση ευκολότερων εξισώσεων, που ξεκινούν από την περιγραφή της Εικόνας 2

$$\vec{F}_{em} = \vec{F}_e + \vec{F}_E \quad (2)$$

όπου

$$F_E = Z_d |e| E \quad (3)$$

με το Z_d να είναι μία παράμετρος που συνδέεται με το σθένος του ατόμου του μετάλλου, η οποία απουσία διαδικασίας σκέδασης εκφράζεται ως Z , e το φορτίο του ηλεκτρονίου και E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

Κάνοντας χρήση σχέσεων κβαντομηχανικής κι υπολογίζοντας την πυκνότητα του ατόμου ως

$$N = \frac{n_e}{Z}$$

προκύπτει πως

$$\vec{F}_{em} = (Z_d - Z \left[\frac{\rho_d}{n_d} \right] \left[\frac{N}{\rho} \right]) |e| \vec{E} \quad (4)$$

Όπου n_e η πυκνότητα ηλεκτρονίων, n_d η πυκνότητα των ατελειών, ρ η ολική ειδική αντίσταση και ρ_d η ειδική αντίσταση που εξαρτάται από τις ατέλειες. Η σχέση αυτή απλοποιείται ως

$$\vec{F}_{em} = Z^x |e| \vec{E} = Z^x |e| \rho \vec{j} \quad (5)$$

όπου,

$$Z^x = Z_d - Z \left[\frac{\rho_d}{n_d} \right] \left[\frac{N}{\rho} \right] \quad (6)$$

και καλείται “ενεργός αριθμός φορτίου”, ενώ το Z^x είναι το μέτρο της αλληλεπίδρασης ιόντων-ηλεκτρονίων. Μικρή τιμή αυτής της ποσότητας υποδεικνύει χαμηλή ανταλλαγή ορμής από το ηλεκτρόνιο στο ιόν.

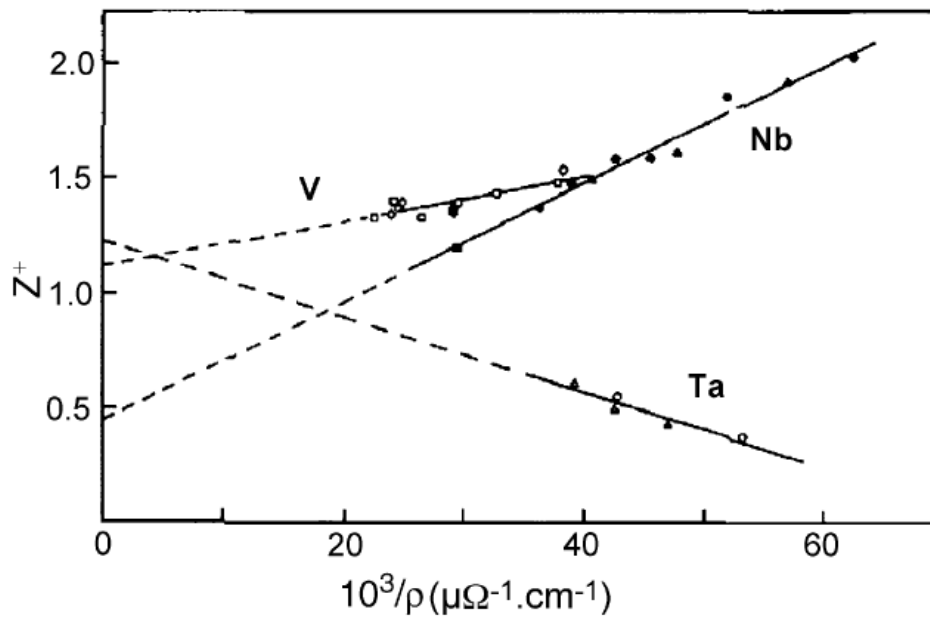
Στην σχέση (5) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση

$$\rho = \frac{E}{j}$$

όπου το j αντιπροσωπεύει την πυκνότητα ρεύματος του αγωγού.

Η φύση της συνεισφοράς των δυνάμεων που ασκούν το πεδίο και το νέφος των ηλεκτρονίων στο EM μπορεί να γίνει αντιληπτή εάν εξετάσουμε το Z^x ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Για να γίνει αυτό, η σχέση (6) πρέπει να εκφραστεί ως

$$Z^x = Z_d + \frac{K}{\rho(T)} \quad (7)$$



Εικόνα 3: Διακύμανση του αριθμού ειδικού φορτίου με την ειδική αντίσταση

Η Εικόνα 3 μας δείχνει πειραματικά αποτελέσματα του Z^x σε V, Nb, Ta και περιγράφει διάφορες τυπικές περιπτώσεις εξάρτησης ενεργών φορτίων με ηλεκτρική αντίσταση¹⁵. Η ταχύτητα ροής του φαινομένου της ηλεκτρο-μετανάστευσης δίνεται από την εξίσωση Nernst-Einstein ως

$$\vec{u}_d = D \frac{\vec{F}_{em}}{k_B T} \quad (8)$$

όπου ο συντελεστής ατομικής διάχυσης δίνεται από τον τύπο

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T} \right)} \quad (9)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (5) και (8) η ταχύτητα μπορεί να γραφτεί¹⁶

$$\vec{u}_d = \frac{D_0}{k_B T} |e| \rho Z^x \vec{j} e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (10)$$

Η διάχυση των ατόμων και των οπών κατά την διάρκεια του φαινομένου περιγράφεται από τους νόμους διάχυσης του Fick με επιπλέον όρους.

Οι Clement και Lloyd συνεισέφεραν σημαντικά στην επίλυση των εξισώσεων διάχυσης που αφορούν την ηλεκτρο-μετανάστευση. Η ροή των οπών (η οποία είναι αντίθετη στην ροή των ατόμων) για την μεταφορά μάζας δίνεται από^{17,18}

$$J = -D \nabla c + \frac{cD}{k_B T} F_{em} \quad (11)$$

όπου c είναι η συγκέντρωση των οπών. (Η δικαιολόγηση της εμφάνισης διάφορων όρων στην παραπάνω εξίσωση ξεπερνά τους σκοπούς της παρούσας εργασίας. Για περισσότερες πληροφορίες ο αναγνώστης παραπέμπεται στο⁹)

Με τον δεύτερο νόμο του Fick να δίνεται ως

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div} J$$

η εξίσωση (11) γίνεται

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div}(D \nabla c) - \text{div}\left(\frac{cD}{k_B T} F_{em}\right) \quad (12)$$

Με την παραδοχή πως το φαινόμενο λαμβάνει χώρα μόνο κατά μήκος (κατά τον άξονα x) του αγωγού μήκους l, η εξίσωση (12) γίνεται

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - a \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right\} \quad (13)$$

με

$$a = \frac{F_{em}}{k_B T}$$

όπου η παράμετρος a έχει μονάδες cm⁻¹ και λαμβάνεται υπόψιν ως το χαρακτηριστικό μήκος για το φαινόμενο της ηλεκτρο-μετανάστευσης¹⁹, ενώ ως συνοριακές κι αρχικές συνθήκες λαμβάνονται οι εξής:

Συνοριακές Συνθήκες

- a) $J(0,t) = 0$
- b) $c(-\infty,t) = c_0$
- c) $J(-l,t) = 0$
- d) $c(-l,t) = c_0$

Αρχική συνθήκη

$$c(x,t=0) = c_0$$

με c₀ την συγκέντρωση των οπών σε ισορροπία. Αριθμητικές λύσεις της σχέσης (13) για x=0 με τις παραπάνω αρχικές και συνοριακές συνθήκες έχουν βρεθεί και μας έχουν δώσει μία εκτίμηση για το MTTF ως εξής^{17,20}

$$MTTF = B T^2 j^{-n} e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (14)$$

όπου φαίνεται να υπάρχει κι ο επιπλέον όρος T² που δεν εμφανίζεται στο ημι-εμπειρικό μοντέλο του Black. Ο εκθέτης n εμφανίζεται διαφορετικός για κάθε μέταλλο.

Η μεταβολή του όρου

$$\ln(MTTF/T^2)$$

ως συνάρτηση του $\frac{1}{k_B T}$ φαίνεται να είναι μία ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας μας

δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης.

Συμπερασματικά, η μοντελοποίηση του φαινομένου είναι πλήρης όσον αφορά τα χαρακτηριστικά του μεγέθους. Αυτά είναι ο χρόνος καταστροφής του υλικού, η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία λειτουργίας κι ο γεωμετρικός παράγοντας της υπό εξέτασης γραμμής. Τα μεγέθη αυτά συνδυασμένα δύνανται να προσφέρουν μια ποσοτική εκτίμηση της αντοχής του υλικού με την μορφή της ενέργειας ενεργοποίησης. Στην συνέχεια της εργασίας λοιπόν, γίνεται η μέτρηση του χρόνου καταστροφής σε διάφορα δείγματα, υπό συγκεκριμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος και θερμοκρασίας, ώστε να επιχειρηθεί εκτίμηση της συγκεκριμένης ενέργειας.

2.5 Η προσέγγιση του μονοπατιού διάχυσης

Σε αυτήν την μεθοδολογία, το ηλεκτρονιακό νέφος θεωρείται η μοναδική πηγή μεταφοράς μάζας. Όλες οι άλλες δυνάμεις παίζουν δευτερεύοντα ρόλο.

Η βασική παραδοχή αυτής της προσέγγισης είναι πως ένα ή περισσότερα μονοπάτια διάχυσης για οπές και μεταλλικά άτομα κυριαρχούν στην ηλεκτρο-μετανάστευση, ενώ άλλα μένουν χωρίς συμβολή στο φαινόμενο. Τυπικά χαρακτηριστικά των μονοπατιών διάχυσης είναι ο τύπος του μονοπατιού (συνόρου κόκκου, διεπιφανειακά, κλπ), το πλάτος του μονοπατιού, το πάχος του (π.χ. 10 nm για διεπιφανειακό μονοπάτι), η ενέργεια ενεργοποίησης, ο ενεργός αριθμός φορτίου, κοκ.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα πιθανά μονοπάτια διάχυσης, η ταχύτητα ροής του φαινομένου της ηλεκτρομετανάστευσης μπορεί να βρεθεί με μία μικρή αλλαγή της Εξίσωσης. (10) εκφρασμένης ως

$$\vec{u}_d = \frac{D_{eff}(t)}{k_B T} (Z_{eff}^x |e| \rho j) \quad (15)$$

όπου

$$D_{eff} Z_{eff}^x = D_b Z_b^x f_b + D_d Z_d^x f_d + D_i Z_i^x f_i + D_s Z_s^x f_s + D_{gb} Z_{gb}^x f_{gb} \quad (16)$$

Οι δείκτες στην εξ.(16) εκφράζουν διάφορα μονοπάτια διάχυσης:

- b = συμπαγή (bulk)
- d = παρεκτόπιση (dislocation)
- i = διεπιφάνεια (interface)
- s = επιφανειακό (surface)
- gb = όριο κόκκου (grain boundary)

ενώ το $f_r (r=b, d, i, s, gb)$ είναι το κλάσμα των ατόμων που διαχέονται δια μέσω του μονοπατιού.

Ένας άλλος τρόπος να εκφράσουμε αυτό το κλάσμα είναι ο λόγος της διατομής ενός συγκεκριμένου μονοπατιού προς την συνολική διατομή του μετάλλου.

Όχι μόνο η διαχυτότητα, αλλά και το ενεργό φορτίο αναμένεται να είναι διαφορετικό για διαφορετικά μονοπάτια καθώς το ηλεκτρονιακό νέφος ποικίλει ανάλογα με το τοπικό περιβάλλον γύρω από το άτομο²¹.

Η συνεισφορά από το “συμπαγές” μέρος είναι σημαντικά μικρή σε σύγκριση με τα άλλα μέρη. Έτσι, στην αξιολόγηση του φαινομένου της ηλεκτρο-μετανάστευσης σε διασυνδέσεις, τα μονοπάτια παρεκτόπισης, διεπιφάνειας, επιφάνειας κι ορίων κόκκου

είναι ιδιαίτερης σημασίας. Πειραματικά δεδομένα της κινητικής της διάχυσης στην φυσική στερεάς κατάστασης υποδεικνύουν πως η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης είναι στενά συνδεδεμένη με την θερμοκρασία στην οποία λιώνει το μέταλλο (T_m) κι έτσι ο λόγος (T/T_m) μπορεί να θεωρηθεί χρήσιμη παράμετρος ώστε να χαρακτηριστεί η διαδικασία της διάχυσης σε θερμοκρασία T . Ο Gjonstein²² εξέφρασε τις ενέργειες ενεργοποίησης και τους προ-εκθέτες ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας στην οποία λιώνουν τα υλικά για διάφορα μονοπάτια διάχυσης και τα οποία φαίνονται στον Πίνακας 1

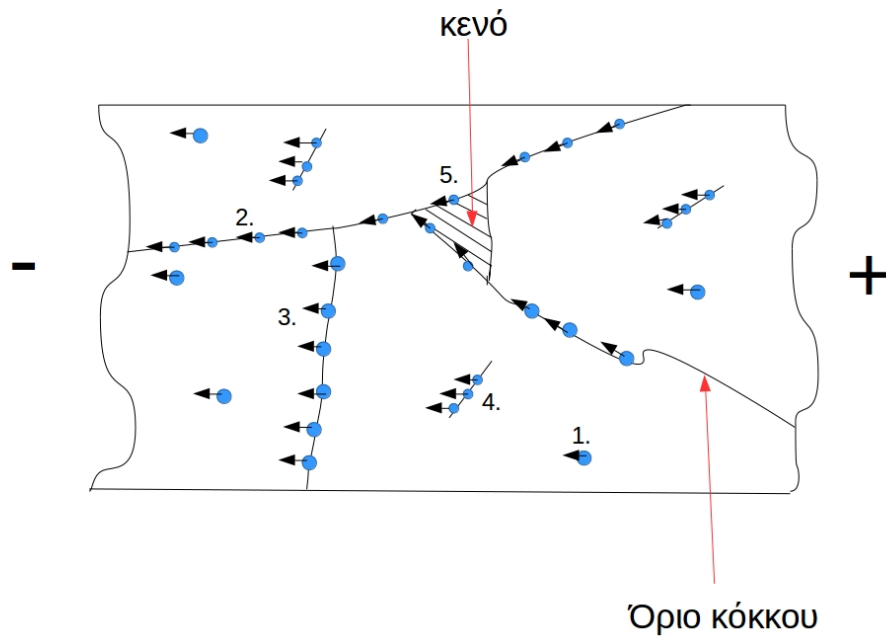
Πίνακας 1: Σχέση ενέργειας ενεργοποίησης με την θερμοκρασία τήξης και τον προεκθετικό παράγοντα της σχέσης του Black

Μονοπάτι διάχυσης	Ενέργεια Ενεργοποίησης	Προεκθετικός παράγοντας
Συμπαγές υλικό	$34T_m$	0.5
Ατέλειες	$25T_m$	2.1
Επιφανειακό	$13T_m$	0.014
Ρια κόκκου	$17.8T_m$	0.3

Πρέπει να σημειωθεί, πως σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από $0.5T_m$ (cal/mole) η διαδικασία της διάχυσης λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω των παρεκτοπίσεων και των ορίων του κόκκου.

Οι Mogro και Campero²³ ανέφεραν παρόμοια τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για το όριο του κόκκου ($17.1T_m$ (cal/mole)). Πρέπει να σημειωθεί πως αυτές οι τιμές δίνονται στην περίπτωση κίνησης ατελειών σε πολυκρυσταλλική μήτρα. Ως εκ τούτου, οι τιμές μπορεί να διαφέρουν στην περίπτωση ηλεκτρο-μετανάστευσης σε πραγματικές διασυνδέσεις.

Για διασυνδέσεις αλουμινίου, ο Schreiber²⁴ υπολόγισε θεωρητικά την ενέργεια ενεργοποίησης για διαφορετικούς μηχανισμούς διάχυσης, οι οποίοι φαίνονται σχηματικά στην Εικόνα 4, ενώ οι εκτιμώμενες ενέργειες ενεργοποίησης φαίνονται στον Πίνακας 2.



Εικόνα 4: Διαφορετικά μονοπάτια διάχυσης

1. συμπαγούς ΕΜ
2. ορίων κόκκου ΕΜ
3. διεπιφάνειας ΕΜ
4. ατελειών ΕΜ
5. επιφανειακό ΕΜ

Πίνακας 2: Ενέργειες ενεργοποίησης για διαφορετικά μονοπάτια διάχυσης στο αλουμίνιο

Μονοπάτι διάχυσης	Ενέργεια ενεργοποίησης(eV)
Διαμέσου του πλέγματος	1.4
Δια του συνόρου των κόκκων	0.4-0.5
Διεπιφάνειας κόκκων-πλέγματος	0.62
Ατελειών του πλέγματος	>0.62
Επιφανειακό	0.28

Επειδή το αλουμίνιο έχει την τάση να προστατεύει την επιφάνειά του με την δημιουργία οξειδίου του αλουμινίου, οι χαρακτηριστικές της ηλεκτρο-μετανάστευσης δείχνουν τον μηχανισμό εξέλιξης δια μέσου των ορίων κόκκου να κυριαρχεί, παρόλο που η ενέργεια ενεργοποίησης στην επιφάνεια είναι μικρότερη από αυτήν του ορίου κόκκου.

Για μεταλλικότητα τύπου bamboo βασισμένη σε χαλκό, η συνεισφορά μεταφοράς μάζας κατά μήκος των ορίων του κόκκου μπορεί να αμεληθεί λόγω της έλλειψης

συνεχόμενων ορίων κόκκου κι η υπεύθυνη για την ηλεκτρο-μετανάστευση δύναμη είναι κάθετη σε αυτά.(Εικόνα 5)



Εικόνα 5: α)Πολυκρυσταλλικά β)τύπου bamboo όρια

Τα νανοσωματίδια ασημιού που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ως αποτέλεσμα εκτύπωσης προσομοιάζουν στην περίπτωση των πολυκρυσταλλικών ορίων, όπως μας έδειξαν κι οι εικόνες SEM. Αναμενόμενος κυρίαρχος τρόπος διάχυσης λοιπόν ήταν αυτός του ορίου κόκκου.

Η βιομηχανία των ημιαγωγών παρ' όλα αυτά χρησιμοποιεί διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης οι οποίες έχουν εξαχθεί από τα πειράματά τους(Πίνακας 3). Οι διαφορετικές τιμές φαίνεται να οφείλονται στις εκλεπτυσμένες διαδικασίες παρασκευής που εν γένει χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία.

Πίνακας 3: Ενέργειες ενεργοποίησης για διάφορα μονοπάτια διάχυσης σε διάφορα μέταλλα

Μέταλλο	Ενέργεια ενεργοποίησης για διάφορους τρόπου διάχυσης (eV)			
	Πλέγματος	Ορίων κόκκου	Επιφανειακό	Διεπιφανειακό
Al	1.4	0.6	NA	
Al/Cu	1.2	0.7	NA	0.9-1.0
Cu	2.1	1.2	0.7	0.8-1.2

Material	d (μm)	Passivation (μm)	Stripe dimensions (w, l, t) (μm)	Stress		Failure criterion	E_a (eV)	n
				$10^{-6}j$ (A/cm^2)	T ($^{\circ}\text{C}$)			
Au/TiW	0.2	-	$\begin{cases} w & 6.5 \\ l & 112 \\ t & 0.8/0.1 \end{cases}$	2-3.5	-	open	0.9	-
Au/Ti	-	-	$\begin{cases} l & 500 \\ t & 0.05/0.05 \end{cases}$	2-8	180	$\Delta R/R$	-	4
Au/Ta	-	no	$\begin{cases} w & 5 \\ l & 254 \end{cases}$	1.7-5.5	254-354	RRC	0.70	3.3
Au/Mo	-	no					0.72	
Mo/Au/Mo	-	2 glass					0.47	
Ag	-	-	$\begin{cases} w & 170 \\ l & 230000 \\ t & 0.17 \end{cases}$	0.6	225-280	RRC	0.95	-
Ag	-	-			160-225		0.3	-
Au	-	-			260-380		0.98	-
Au/Mo	-	-	$\begin{cases} w & 10-25 \\ l & 500 \\ t & 0.5/0.05 \end{cases}$	0.8-2	120-250	tracer	0.8	-
Au/Mo	-	-	$\begin{cases} w & 20 \\ l & 250 \\ t & 0.1-0.18/0.1 \end{cases}$	0.1-2	250-430	drift velocity	0.67-0.72	-
Au/Ti	-	no	$\begin{cases} w & 10 \\ l & 1000 \\ t & 0.3-0.6 \end{cases}$	-	130-340	open	1.0	-
Au	0.5	no	$\begin{cases} w & 40-80 \\ l & 4500 \end{cases}$	0.5-1.8	54-104	SARF	0.94	-
In	-	no	$\begin{cases} w & 40-80 \\ l & 4500 \end{cases}$	0.05-0.25	12-49	SARF	0.4	-
Co	-	-	$\begin{cases} w & 12 \\ l & 400 \\ t & 1 \end{cases}$	1.7	200	$\Delta R/R$	1.5	2

Εικόνα 6: Πίνακας χαρακτηριστικών μεγεθών που συνδέονται με το φαινόμενο της ηλεκτρο-μετανάστευσης

Στην Εικόνα 6 παρουσιάζονται αποτελέσματα μετρήσεων πάνω σε μέταλλα και κράματα μετάλλων, προκειμένου να εξαχθούν χαρακτηριστικές τιμές του φαινομένου της ηλεκτρο-μετανάστευσης. Στην περίπτωση μας ενδιαφέρον παρουσιάζει η στήλη που αναφέρεται στα μεγέθη που προέκυψαν από την έρευνα πάνω στο ασήμι.

2.6 Δομές δοκιμών ηλεκτρο-μετανάστευσης

Ο επιδιωκόμενος χρόνος ζωής σε μία διασύνδεση υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας, όσον αφορά την ηλεκτρο-μετανάστευση, είναι μεγαλύτερος από 10 χρόνια. Για τον λόγο αυτό, δοκιμές επιταχυνόμενης καταπόνησης με στόχο την εμφάνιση του φαινομένου χρειάζεται να λάβουν χώρα, ώστε να επιτευχθεί εκτίμηση του χρόνου ζωής των διασυνδέσεων. Η επιτάχυνση επιτυγχάνεται με εφαρμογή στο

δείγμα θερμοκρασίας πάνω από την θερμοκρασία λειτουργίας αλλά και με χρήση πυκνότητας ρεύματος της τάξεως των MA/cm².

Αυτές οι δοκιμές επιτάχυνσης της εμφάνισης του φαινομένου είναι αναγκαίες για μία πληθώρα λόγων:

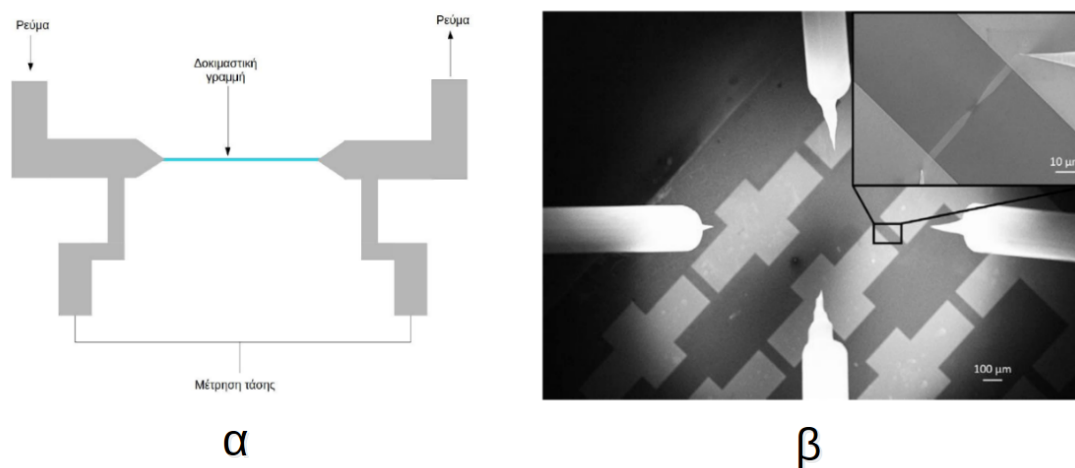
a) Ο κυρίαρχος λόγος για την διεξαγωγή των δοκιμών είναι η διασφάλιση της αξιοπιστίας της διασύνδεσης κι η εξαγωγή μίας ασφαλούς εκτίμησης για τον χρόνο ζωής της υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας

b) Τυπικές δοκιμές ηλεκτρο-μετανάστευσης διενεργούνται σε πολλά εργαστήρια παρασκευής ημιαγωγών για αν διασφαλιστεί η αξιοπιστία των τεχνολογιών διασυνδέσεών τους

c) Όταν νέα υλικά ή αλλαγές σε ήδη υπάρχοντα εισάγονται, τέτοιες δοκιμές διενεργούνται για την αξιολόγησή τους

d) Επί τόπου δοκιμές ηλεκτρο-μετανάστευσης προσφέρουν την δυνατότητα χρησιμοποίησης μίας αναδυόμενης τεχνικής για την ανάπτυξη και την μελέτη της κίνησης κενών

Μία τυπική δομή για Εμ τεστ φαίνεται στην Εικόνα 7.

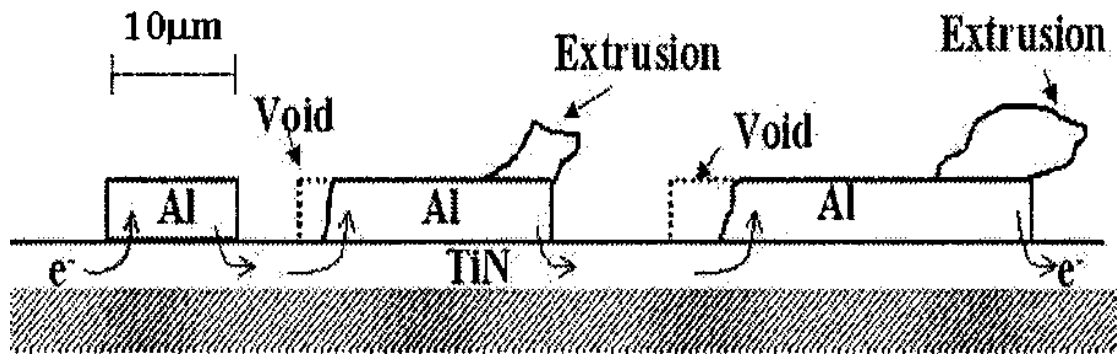


Εικόνα 7: α) σχηματική απεικόνιση δοκιμαστικής δομής β) πραγματική φωτογραφία δοκιμαστικής δομής

Όπως φαίνεται στην εικόνα, μία τυπική δοκιμαστική δομή περιλαμβάνει ουσιαστικά δύο επιφάνειες με εμβαδό σημαντικότερα μεγαλύτερο σε σχέση με την γραμμή πάνω στην οποία θα ελεγχθεί το φαινόμενο.

Ιδανικά, χρησιμοποιούνται δύο πρόβολοι για την παροχή του ρεύματος που είναι αναγκαίο για την ανάδειξη του φαινομένου κι άλλοι δύο για την μέτρηση της τάσης στα άκρα του δείγματος ούτως ώστε να εξαχθεί η αντίσταση του δείγματος. Αυτή η πειραματική διάταξη έχει ως κέρδος την εξάλειψη της αντίστασης επαφής, αντίσταση που αναπτύσσεται ανάμεσα στα μέρη του δείγματος και στην επιφάνεια των δοκιμαστικών ακίδων.

Η πιο απλή δοκιμαστική δομή για την μελέτη του φαινομένου είναι πιθανότατα η “δομή Blech”. Σχηματική αναπαράσταση αυτής φαίνεται στην Εικόνα 8

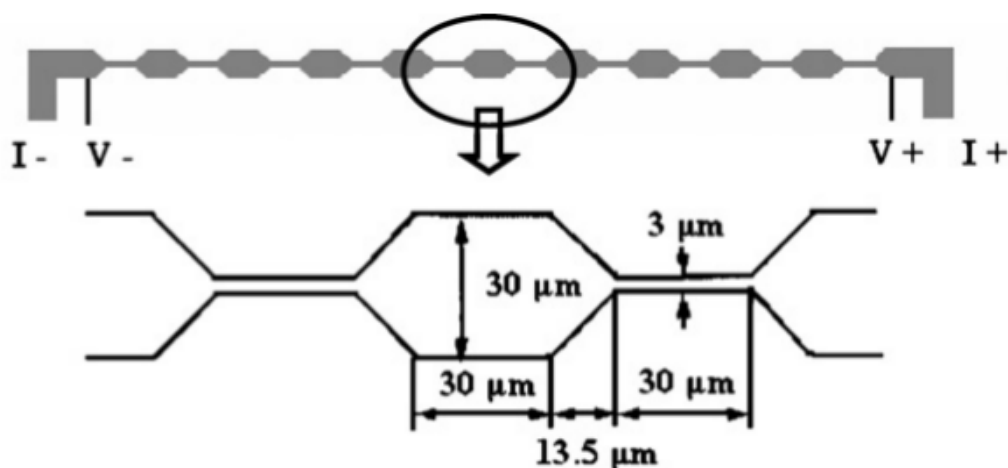


Εικόνα 8: Δομή Blech

Αυτού του τύπου η δομή²⁵ χρησιμοποιείται για την μελέτη των “εξαρθρώσεων” στα άκρα της, ώστε να εκτιμηθεί η ταχύτητα του φαινομένου της ηλεκτρομετανάστευσης. Ρεύμα διαρρέει το υπόστρωμα και κατ’ επέκτασιν το προς δοκιμή υλικό που έχει εναποτεθεί σε αυτό. Με την εφαρμογή υψηλής πυκνότητας ρεύματος παρατηρούνται στα άκρα του προς μελέτη υλικού “λοφίσκοι” ως αποτέλεσμα της μεταφοράς μάζας²⁶.

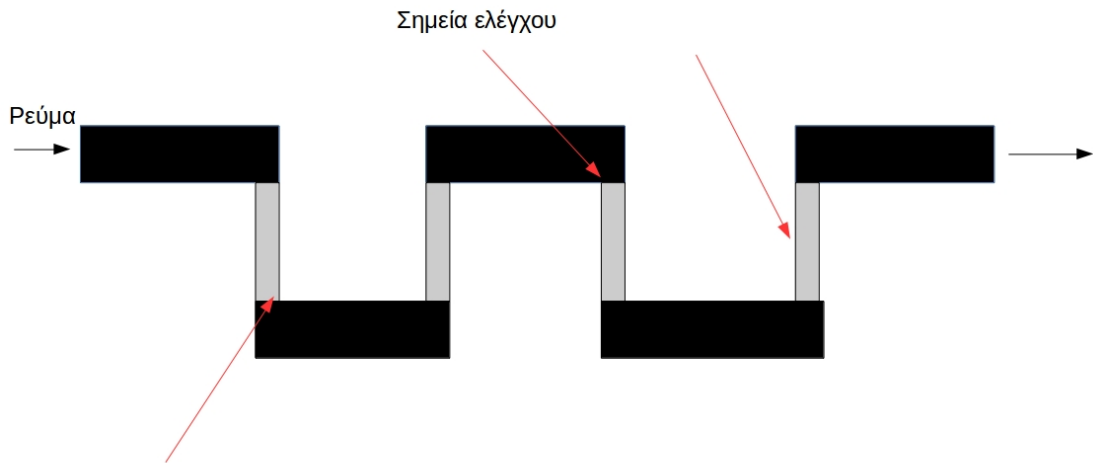
Το Εθνικό Ινστιτούτο Προτύπων και Τεχνολογίας (NIST) στις ΗΠΑ ξεκίνησε να συστηματοποιεί την διαδικασία μελέτης του φαινομένου, λόγω του ιδιαίτερου σημαντικού ρόλου που άρχισε να αποκτά στη βιομηχανία^{27,28}. Γι’ αυτόν τον λόγο πρότεινε μία δομή τύπου Kelvin, με μία μεταλλική λωρίδα μήκους 800 μm ώστε να αποφεύγονται τα φαινόμενα που οφείλονται στο μικρό μήκος αλλά και στην θερμική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μέρη τα οποία ακουμπούν οι δοκιμαστικές ακίδες.

Ένα άλλο πρότυπο δομής είναι το “πρότυπο επιταχυνόμενης EM πάνω σε wafer” (SWEAT). Αυτό το πρότυπο προτάθηκε το 1985²⁹ ως μία πολύ γρήγορη τεχνική χαρακτηρισμού, ικανή να δώσει πληροφορίες για την ποιότητα της επιμετάλλωσης σε λιγότερο από 15 sec. Μία σχηματική αναπαράσταση φαίνεται στην Εικόνα 9.



Εικόνα 9: Πρότυπο δοκιμαστικής δομής SWEAT

Οι προαναφερθείσες δομές NIST και SWEAT είναι δομές μελέτης για ένα επίπεδο μετάλλων. Στην πραγματικότητα, δομές για τον έλεγχο πολυεπίπεδων δομών είναι αναγκαίες. Προκειμένου να καλυφθεί η ανάγκη μελέτης αυτών των συνθετότερων δομών αναπτύχθηκαν δομές με την μορφή αλυσίδας Σχηματική αναπαράσταση δομών για έλεγχο πολυεπίπεδων κυκλωμάτων, όπως αυτές της Εικόνα 10.



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση δομών για έλεγχο πολυεπίπεδων κυκλωμάτων

2.7 Μέθοδοι χαρακτηρισμού της ηλεκτρο-μεταναστευτικής συμπεριφοράς των υλικών

Εν γένει υπάρχουν δύο προσεγγίσεις στην μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρο-μετανάστευσης. Η πρώτη προσέγγιση υιοθετείται από τον τομέα της βιομηχανίας και θέτει ως αντικείμενο της μελέτης της τον προσδιορισμό του μέσου χρόνου για την καταστροφή (MTTF) ενός συστήματος και την αξιολόγηση του δείκτη αξιοπιστίας για την σύγκριση διαφορετικών υλικών και διεργασιών

Η δεύτερη προσέγγιση είναι αυτή της βασικής έρευνας, που θέτει ως στόχο μια εις βάθος κατανόηση του φαινομένου του EM σε μικροσκοπικό επίπεδο.

2.7.1 Κλασική μέθοδος μέτρησης αντίστασης ως προς το χρόνο

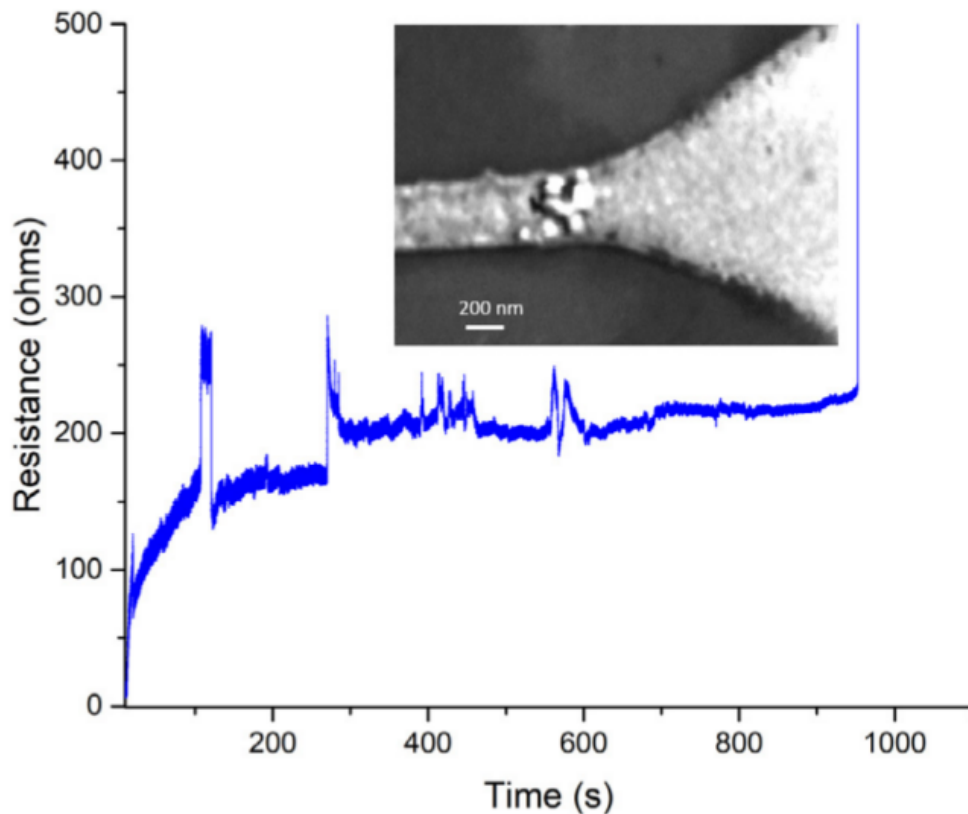
Αυτή η μέθοδος είναι κατά πάσα πιθανότητα η πιο παλιά. Οι Rosenberg et al.³⁰ εισήγαγαν πρώτοι την ιδέα της καταγραφής της αντίστασης, ώστε να μελετηθεί η δομική καταστροφή διασυνδέσεων κατά την διάρκεια δοκιμών επιταχυνόμενης ηλεκτρο-μετανάστευσης. Χρησιμοποίησαν τον ρυθμό της αλλαγής αντίστασης ως εξής

$$\frac{1}{R(t=0)} \frac{dR(t)}{dt} = A e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (17)$$

Στην παραπάνω έκφραση όλα τα σύμβολα έχουν την προαναφερθείσα σημασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης εξάγεται από τον λόγο των ρυθμών αλλαγής αντίστασης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ως εξής

$$\frac{\dot{R}_1}{\dot{R}_2} = e^{\left[-\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]}$$

Γίνεται λοιπόν καταγραφή της μεταβολής της αντίστασης ως προς τον χρόνο με αναμενόμενο αποτέλεσμα την καταστροφή του υλικού δια της μεταφοράς μάζας³¹. Εάν το μέγεθος του υλικού είναι της τάξης των nm, υπάρχει η δυνατότητα οπτικής παρακολούθησης του φαινομένου, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 11.

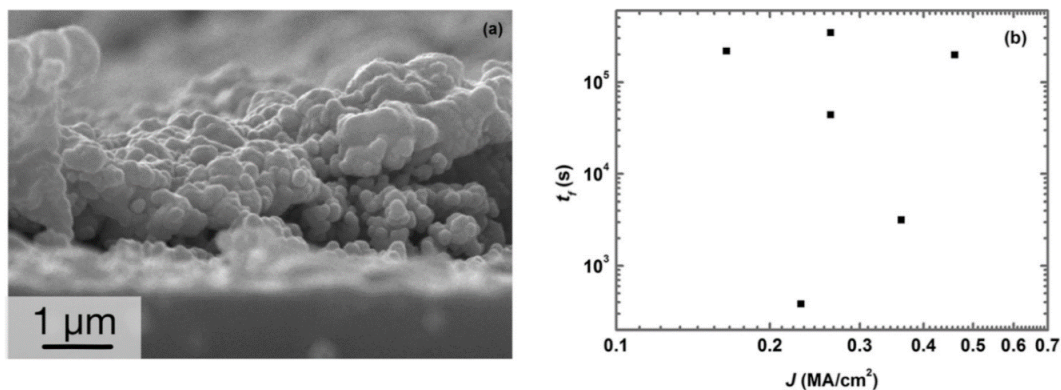


Εικόνα 11: Καταγραφή αντίστασης ως προς χρόνο και οπτικό αποτέλεσμα διαδικασίας

2.7.2 Προσέγγιση για πορώδη υλικά

Τα τελευταία χρόνια τα μελάνια των μεταλλικών νανοσωματιδίων αρχίζουν κι αναδεικνύονται στην έρευνα με την προοπτική να ενσωματωθούν στην παραγωγή, λόγω των πολύ καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Τα μελάνια αυτά, ιδιαίτερα αυτά με νανοσωματίδια ασημιού, φαίνεται να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό αγώγιμων δρόμων σε εκτυπώσιμα, εύκαμπτα ηλεκτρονικά.³² Ιδιαίτερη σημασία λοιπόν αποκτά η μελέτη υλικών τα οποία εμφανίζουν πόρους στον όγκο τους.

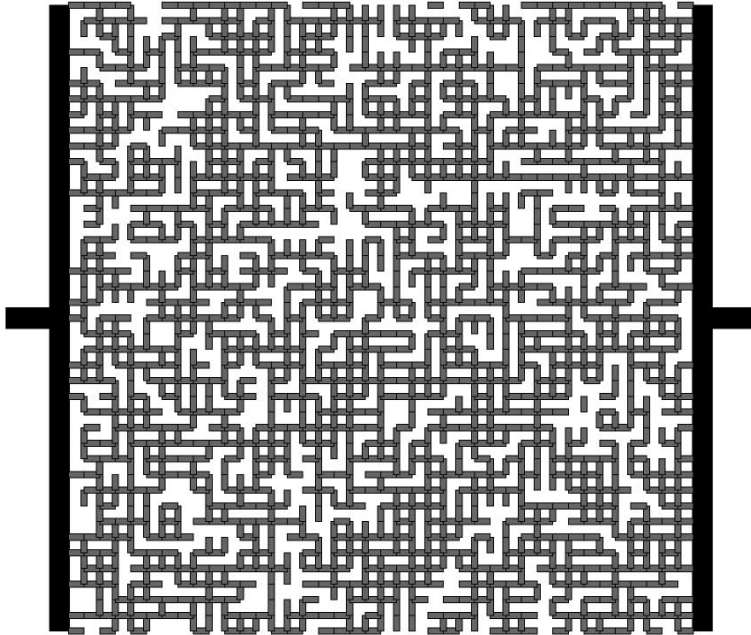
Μία τέτοια εργασία έγινε από τους Zhao et al.³², οι οποίοι μελέτησαν τους μηχανισμούς αστοχίας γραμμών εκτυπωμένου, σε χαμηλή θερμοκρασία, ασημιού. Παρατήρησαν πως το μοντέλο του Black δεν προβλέπει ακριβή αποτελέσματα για εκτυπωμένο ασημί ή άλλα πορώδη υλικά.



Εικόνα 12: α)Πορώδες υλικό β)Ασυμφωνία με μοντέλο Black

Όπως φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 12α, το υλικό είναι πορώδες κι αυτή είναι η αιτία που δεν ακολουθεί τον νόμο του Black. Σε αυτήν την περίπτωση θα έπρεπε οι χρόνοι καταστροφής συναρτήσει του ρεύματος να έχουν γραμμική σχέση στο λογαριθμικό γράφημα(Εικόνα 12β).

Ο χρόνος που χρειάζεται η διάχυση για να λάβει χώρα είναι σαφώς μικρότερος διαμέσου των ορίων των κόκκων, συγκρινόμενος με αυτόν των συμπαγών μετάλλων. Όταν λοιπόν το υλικό αποτελείται από μεγάλο αριθμό μικρών κόκκων, τότε το φαινόμενο της διάχυσης είναι αισθητά εντονότερο. Λαμβάνοντας υπόψιν προγενέστερη εργασία³³, η οποία θεωρούσε τον αγωγό ως ένα πρότυπο διήθησης αναπτύχθηκε νέο μοντέλο με βάση τις μετρήσεις τους, στο οποίο υπολόγισαν την διατομή χωρίς τους πόρους και μετέτρεψαν τις κλασικές σχέσεις, ούτως ώστε να ενσωματώνεται σε αυτές η πορώδης φύση του υλικού. Το μοντέλο αυτό αντιμετωπίζει τον αγωγό ως ένα υλικό αποτελούμενο από πολλούς μικρότερους αγωγούς, όπως φαίνεται στην Εικόνα 13.



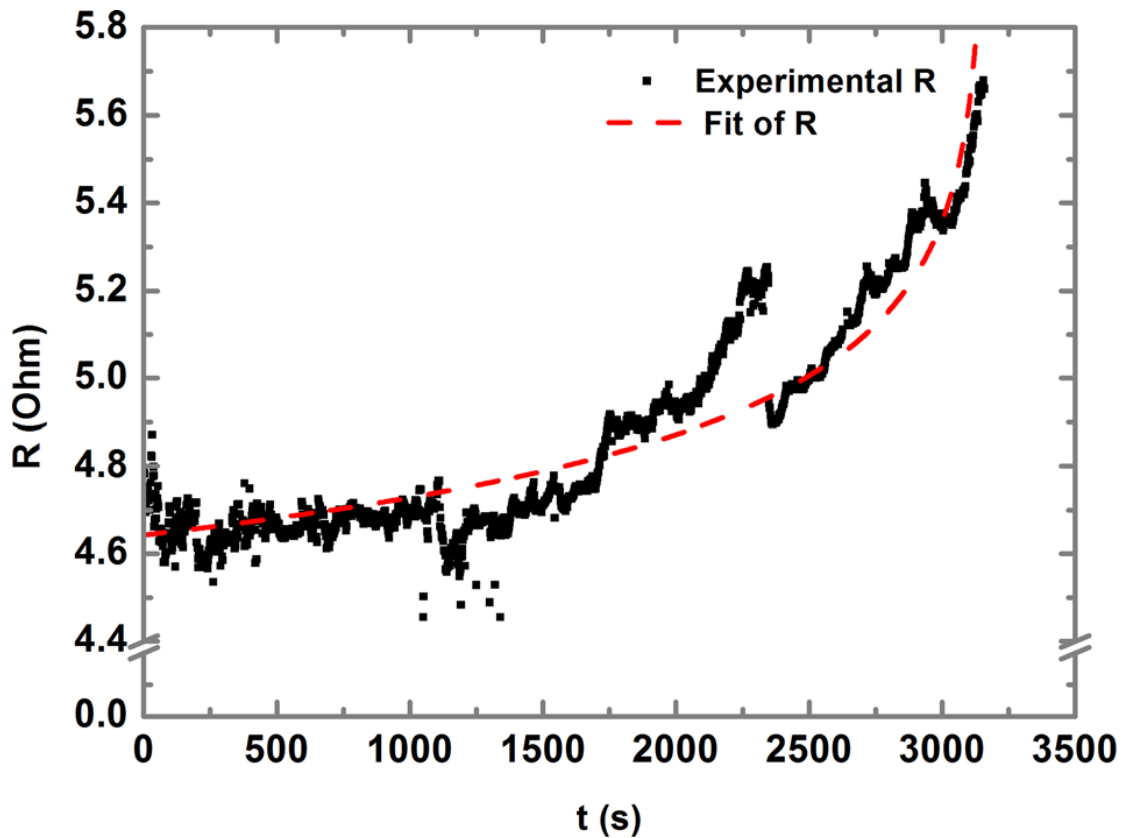
Εικόνα 13: Μοντέλο αγωγού. Σε αυτόν, η αντίσταση είναι 3.5 φορές μεγαλύτερη ενός συμπαγούς υλικού

Σε αυτό το μοντέλο η αντίσταση υπολογίζεται από την σχέση

$$R \sim |p - p_c|^{-u}$$

όπου, p είναι το κλάσμα κατεστραμμένων αντιστατών, p_c η κρίσιμη τιμή του p πέρα από την οποία έχει επέλθει κατάρρευση του υλικού και u ο εκθέτης αγωγιμότητας και η οποία γίνεται

$$R(t) = |t - \tau|^{-u}$$



Εικόνα 14: Προσαρμογή μετρήσεων στο μοντέλο

Με βάση αυτές τις παραδοχές διενεργήθηκαν μετρήσεις της μεταβολής της αντίστασης ως προς τον χρόνο, οι οποίες προσαρμόστηκαν στην σχέση (Εικόνα 14)

$$R(t) = \gamma R_0 \left(1 - \frac{t}{t_f}\right)^{-\mu}$$

Όπου:

- γ : ένας παράγοντας στατιστικής διακύμανσης χωρίς φυσική σημασία ο οποίος υπάρχει λόγω της στατιστικής διακύμανσης κατά την συλλογή των δεδομένων
- t : ο χρόνος της μέτρησης
- t_f : ο χρόνος καταστροφής
- μ : αδιάστατη παράμετρος πορωσιμότητας, συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος και της θερμοκρασίας που ασκείται στο δείγμα

Μετά την προσαρμογή, οι παράμετροι της πορωσιμότητας και της στατιστικής διακύμανσης μπορούν να εξαχθούν για τον χαρακτηρισμό του εκάστοτε δείγματος. Είναι εμφανές πως αυτή η σχέση δεν λαμβάνει υπόψη της τη δημιουργία και την εξέλιξη των κενών μέσα στο υλικό. Προκειμένου και αυτή η παράμετρος να ενσωματωθεί, καταλήγουμε στην σχέση

$$R(t) = \gamma \frac{\rho_0 (1 - f_v)^{1-m} l}{A_{Ag}} \left(1 - \frac{t}{t_f}\right)^{-\mu}$$

Όπου:

- το ρ_0 είναι παράγοντας αναλογίας με την ειδική αντίσταση του συμπαγούς μετάλλου
- το f_v είναι το κλάσμα των κενών στο δείγμα

$$f_v = 1 - \frac{A_{Ag}}{A_{measured}}$$

με A_{Ag} το εμβαδόν διατομής του υλικού με το σήμι χωρίς τα κενά και $A_{measured}$ το μετρημένο από την τεχνική προφίλομετρίας εμβαδόν διατομής

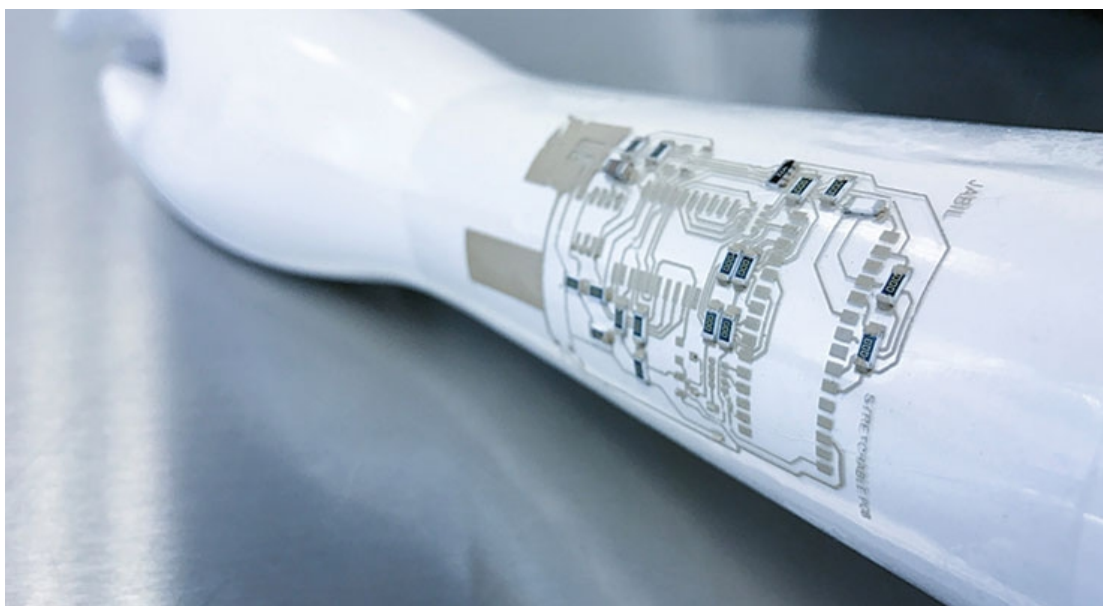
- m συντελεστής διαφυγής
- l το μήκος του υλικού

Η προσέγγιση που περιγράφηκε δεν προσφέρει ποσοτική εκτίμηση του φαινομένου της ηλεκτρο-μετανάστευσης. Παρ' όλα αυτά προβλέπει με εντυπωσιακό τρόπο την εξέλιξη της αντίστασης, ενώ ο συντελεστής πορωσιμότητας μπορεί να δώσει μία ποιοτική εικόνα της απόκρισης του υλικού. Τα μελάνια ασημιού που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να κατασκευαστούν οι αγώγιμες δομές των πειραμάτων που διενεργήθηκαν, έχουν την ίδια πορώδη δομή όπως έδειξαν οι εικόνες SEM. Εξαιτίας αυτού, το συγκεκριμένο μοντέλο αποδείχτηκε εξαιρετικά χρήσιμο ως προς την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τις δομές μας.

3 Εκτυπώσιμα υλικά

Στο κοντινό μέλλον, μία πρωτοποριακή συνάντηση τριών τεχνολογικών πεδίων -των μικροηλεκτρονικών, της χημείας και της εκτύπωσης- διαφαίνεται πως θα δημιουργήσει αγορές με προσδοκώμενα κεφάλαια ύψους εκατοντάδων δις ευρώ³⁴. Ο συνδυασμός αγώγιμων πολυμερών κι ανόργανων υλικών με τεχνολογίες εκτύπωσης επιτρέπουν την κατασκευή λεπτών, ελαφριών κι εξαιρετικά αποδοτικών, όσον αφορά το κόστος, ηλεκτρονικών συστημάτων. Προς το παρόν την αγορά οδηγούν τα οργανικά φωτοβολταϊκά³⁵, οι εύκαμπτες μπαταρίες³⁶, οι ηλεκτρο-οπτικές συσκευές³⁷, οι απεικονιστές, οι λογικές πύλες και οι μνήμες-συμπεριλαμβανομένων τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET) και τρανζίστορ λεπτών φιλμ (TFT)³⁸, διατάξεις αισθητήρων³⁹ και τέλος ετικέτες αναγνώρισης ράδιο-συχνοτήτων (RFID)⁴⁰. Μικροηλεκτρονικές διατάξεις εκτυπωμένες σε εύκαμπτες επιφάνειες (εικόνα 15) αρχίζουν να κάνουν την εμφάνισή τους για εφαρμογή σε πληθώρα τομέων όπως της ιατρικής, της ένδυσης κλπ.

Όλες αυτές οι συσκευές έχουν ανάγκη από επαφές κι αγώγιμες δομές, με τα μέταλλα να αποτελούν το κυρίαρχο υλικό, λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας.



Εικόνα 15: Μικροηλεκτρονικά ικανά να φορεθούν

Τα προβλήματα που ανακύπτουν, εν προκειμένω, σχετίζονται με τα χρησιμοποιούμενα υλικά, τα οποία ενώ στην αρχή βρίσκονται σε υγρή μορφή, στη συνέχεια αποκτούν τις επιθυμητές ιδιότητες μέσω ποικίλων διεργασιών.

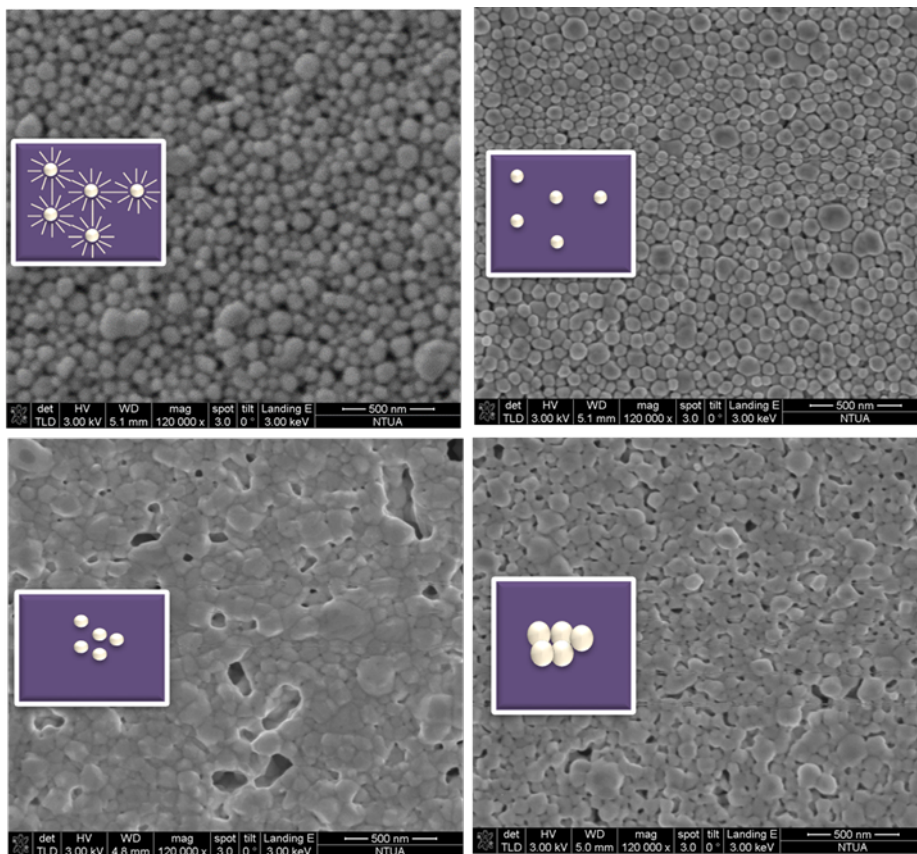
Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο για την εκτύπωση ηλεκτρονικών κυκλωμάτων διακρίνονται σε τεχνικές άμεσης εκτύπωσης κι άμεσης εκτύπωσης με λέιζερ. Μερικές από τις τεχνικές άμεσης εκτύπωσης είναι η τεχνική ψεκασμού μελάνης, η οποία είναι κι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη, η τεχνική με χρήση τεχνολογίας αντλίας κι η εναπόθεση μέσω ακίδας. Τεχνικές που κάνουν χρήση λέιζερ είναι η τεχνική παλμικής εξάχνωσης υποβοηθούμενη από μήτρα κι η πρόσθια εκτύπωση υλικών (laser induced forward transfer-LIFT). Η τεχνική LIFT είναι η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία των δομών που ελέγχθηκαν ως

προς το φαινόμενο της ηλεκτρο-μετανάστευσης. Στα επόμενα περιγράφονται οι δύο κυριότερες τεχνικές εκτύπωσης.

3.1 Μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων

Μεταλλικά νανοσωματίδια είναι ένας όρος που περιγράφει μέταλλα, οι διαστάσεις των οποίων κυμαίνονται από μερικές δεκάδες έως λίγες εκατοντάδες nm. Αυτά τα σωματίδια έχουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς το μέγεθός τους συμβάλει στο να αναδυθούν νέες ιδιότητες των υλικών, αλλά επίσης χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου οι διαστάσεις μικραίνουν όλο και περισσότερο. Επαφές και διεπαφές εκτυπώνονται κυρίως με την χρήση τέτοιων μελανιών εξαιτίας των πολύ μεγάλων τιμών αγωγιμότητας συγκρινόμενης με αυτήν των αγωγίμων πολυμερών⁴¹.

Ουσιαστικά πρόκειται για νανοσωματίδια εμβαπτισμένα σε διαλύτη. Μιλάμε λοιπόν για ένα σύνθετο υλικό, του οποίου οι ιδιότητες εξαρτώνται τόσο από το ίδιο το μεταλλικό νανοέγκλεισμα, όσο κι από τον διαλύτη.



Εικόνα 16: Εκτυπωμένα και πυροσυσσωματωμένα σωματίδια

Η δημιουργία αγωγίμων δομών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων γίνεται με την εναπόθεση των σωματιδίων σε ένα υπόστρωμα κι εν συνεχεία, μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας, την δημιουργία αγωγίμων δρόμων. Το προϊόν αυτών των διαδικασιών σε πολλές περιπτώσεις φαίνεται να πληροί τις προϋποθέσεις που χρειάζεται, προκειμένου η τεχνολογία να ξεκινήσει να ενσωματώνεται στις κατασκευαστικές μεθόδους αγωγίμων διατάξεων.⁴²

Η τεχνική κατά την οποία επέρχεται συσσωμάτωση ονομάζεται πυροσυσσωμάτωση (Εικόνα 16). Αυτή έχει δύο στόχους:

- A) Να επιτύχει την παρουσία αγωγιμότητας στην χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία
- B) Να βρεθεί ο βέλτιστος συνδυασμός χαμηλής ειδικής αντίστασης με χαμηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.

Οι κύριοι μηχανισμοί πυροσυσσωμάτωσης είναι οι εξής:

- Πυροσυσσωμάτωση με χρήση φούρνου

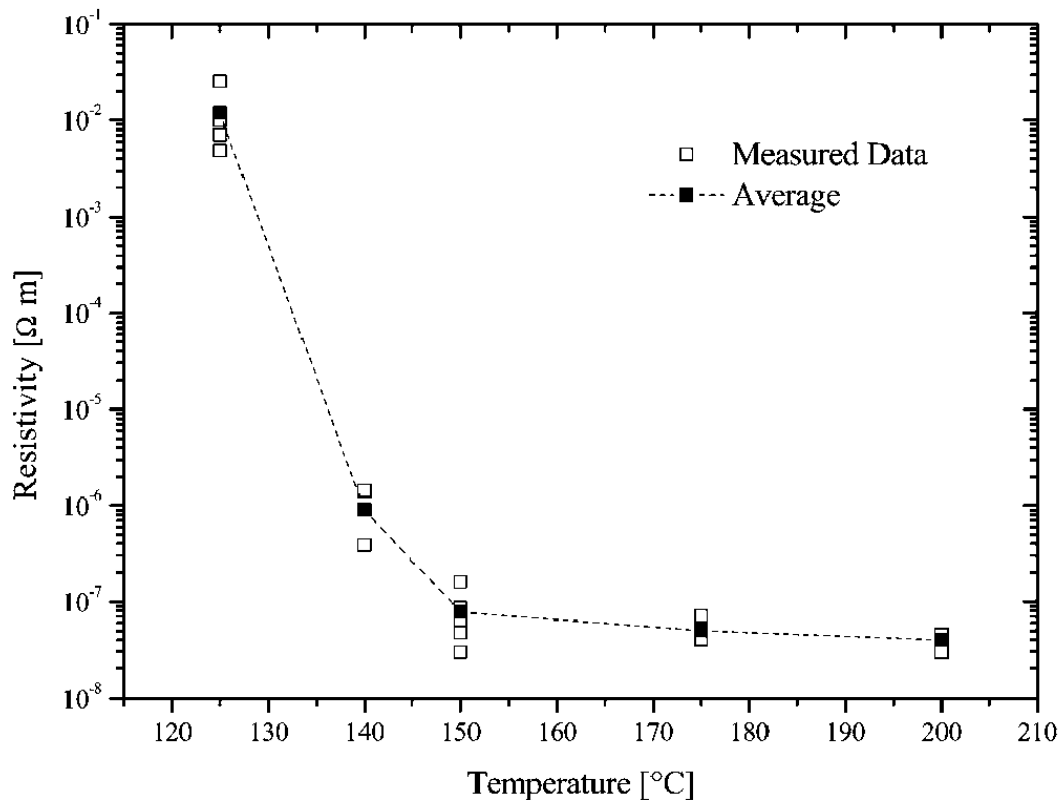
Με αυτήν την διαδικασία το υλικό τοποθετείται σε φούρνο. Η θερμοκρασία του φούρνου έχει άμεση σχέση με το αποτέλεσμα της συσσωμάτωσης και τις ιδιότητες του συσσωματώματος. Τυπικές θερμοκρασίες είναι μεταξύ 150-300°C, στην επιλογή των οποίων καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει το υπόστρωμα. Το δείγμα χρειάζεται αρκετό χρόνο (1 h) προκειμένου να επέλθει η επιθυμητή κατάσταση. Η συγκεκριμένη τεχνική δεν είναι συμβατή με ευαίσθητα εύκαμπτα υποστρώματα.

- Πυροσυσσωμάτωση με χρήση λέιζερ

Με την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ η θερμοκρασία του υλικού αυξάνεται τοπικά μέσω της εφαρμογής παλμών λέιζερ υψηλής ισχύος. Πλεονέκτημά της είναι πως μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε υπόστρωμα, ενώ ο χρόνος περάτωσης της διαδικασίας είναι ελάχιστος. Αυτός ο τρόπος πυροσυσσωμάτωσης βρίσκεται ακόμη σε πειραματικό στάδιο³.

- Χημική συσσωμάτωση

Η χημική συσσωμάτωση περιλαμβάνει τη μεταχείριση των νανοσωματιδίων με διαλύτες ή ηλεκτρολύτες ώστε να αφαιρεθεί η πολυμερική μεμβράνη⁴³.



Εικόνα 17: Σχέση ειδικής αντίστασης με θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης

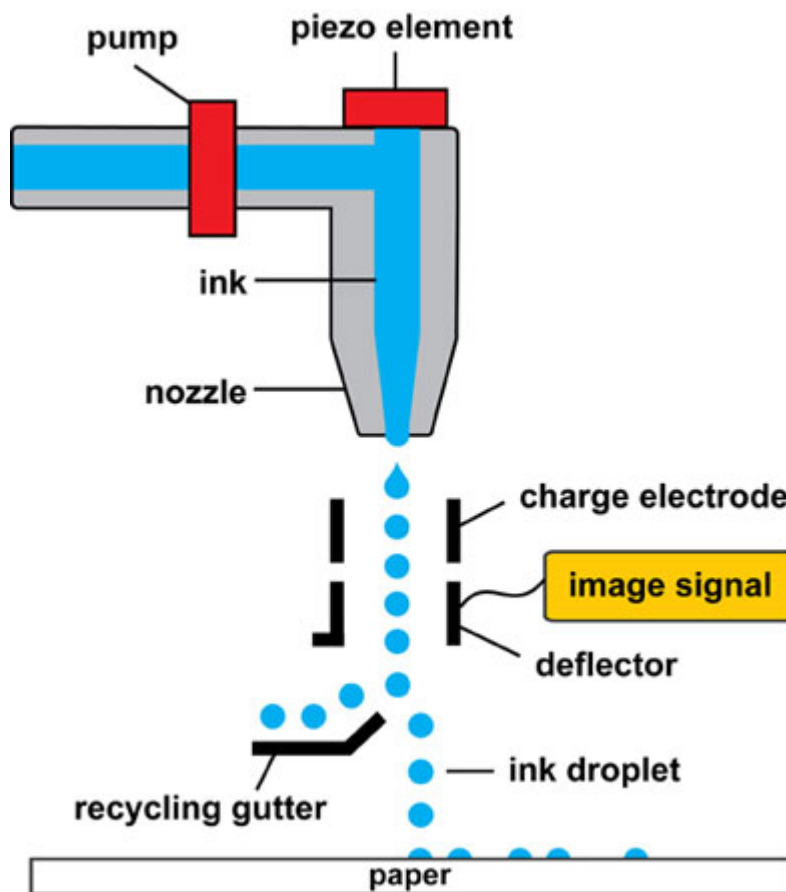
Στην περίπτωση της χρήσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων για μικροηλεκτρονικά κυκλώματα, το αποτέλεσμα δεν φαίνεται να υπολείπεται σε σύγκριση με τα συμπαγή (bulk) υλικά, με την προϋπόθεση η πυροσυσσώματωση να συντελεστεί στις βέλτιστες συνθήκες (Εικόνα 17). Παραδείγματος χάριν, η αντίσταση του συμπαγούς ασημιού είναι $1.62 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}^{44}$, ενώ των νανοσωματιδίων κυμαίνεται, ανάλογα με την τεχνική και την κατεργασία που έχουν υποστεί μετά την εναπόθεσή τους, ανάμεσα σε τιμές της τάξεως των $10^{-8} \Omega\text{m}^{45}$. Επιπλέον, ως ισχυρό πλεονέκτημα εμφανίζεται το γεγονός πως ενώ η θερμοκρασία τήξης του συμπαγούς ασημιού είναι $961,8^\circ\text{C}$, οι θερμοκρασίες που χρειάζονται τα νανοσωματίδια ασημιού ώστε να συσσωματωθούν είναι αρκετά χαμηλότερες³⁷.

Τα ιδιαίτερα αυτά χαρακτηριστικά, δηλαδή η ισχυρή εξάρτηση του αγωγίμου αποτελέσματος από την θερμοκρασία, κάνουν το φαινόμενο της ηλεκτρομετανάστευσης περισσότερο σύνθετο. Στα πειράματα φάνηκε πως ο τρόπος πυροσυσσώματωσης των νανοσωματιδίων μετέβαλε τις συνθήκες με τέτοιον τρόπο ώστε ξεχωριστή μελέτη έπρεπε να διενεργηθεί για κάθε διαφορετική θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης.

3.2 Τεχνικές Άμεσης Εκτύπωσης

3.2.1 Τεχνική Ψεκασμού Μελάνης

Η πιο δημοφιλής τεχνική άμεσης εκτύπωσης είναι αυτή του ψεκασμού μελάνης (Εικόνα 18).



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση τεχνικής ψεκασμού μελάνης

Σε αυτήν την τεχνική χρησιμοποιούνται πιεζοηλεκτρικά ή άλλα μέσα προώθησης ώστε μικρο-σταγόνες (της τάξεως των 10–150 μm , ανάλογα με την διάμετρο της κεφαλής) του υγρού που μας ενδιαφέρει να εναποτεθούν στο υπόστρωμα, με την χρήση ακροφυσίου.

Αυτή η τεχνική είναι ιδανική διότι:

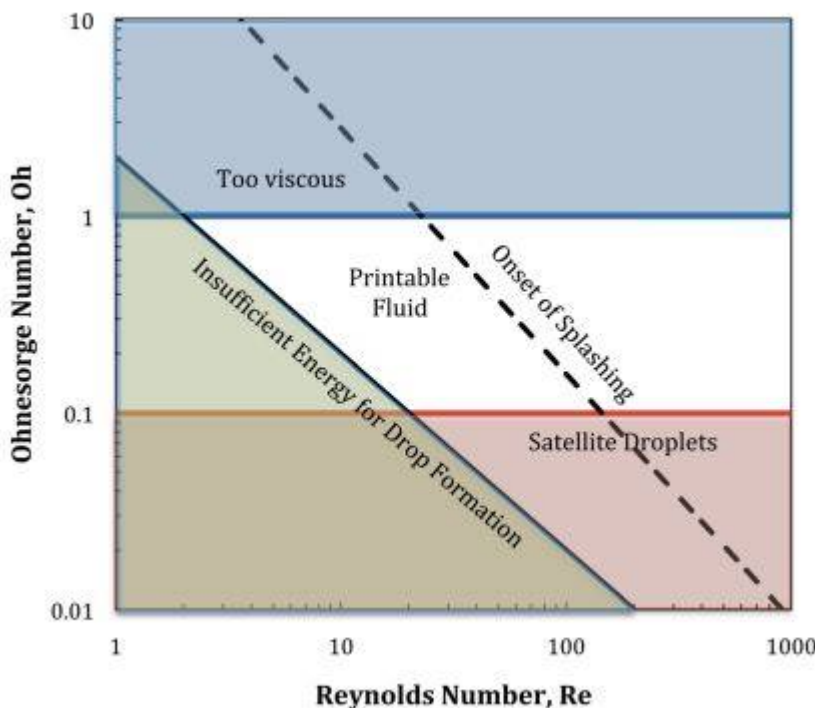
- Πρόκειται για μια ανέπαφη διαδικασία που πραγματοποιεί επιλεκτική εναπόθεση σε ένα μεγάλο εύρος υποστρωμάτων σταγόνα τη σταγόνα
- Συνιστά τεχνική χαμηλού κόστους καθ' ότι η αρχική αγορά εκτυπωτή δεν είναι ιδιαίτερος κοστοβόρα.
- Δύναται να χρησιμοποιηθεί σε πολλές κλίμακες παραγωγής, από την παραγωγή πρωτοτύπων έως μεγάλης κλίμακας παραγωγή

- Διακρίνεται από ευελιξία, δεδομένου του ότι μπορεί να μεταφερθεί σε οποιοδήποτε σημείο της αλυσίδας παραγωγής
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσθήκη μικροδομών σε ήδη δομημένα ηλεκτρονικά υποστρώματα
- Δημιουργεί ελάχιστο όγκο αποβλήτων κι είναι εξαιρετικά αποδοτική στην διαχείριση ακριβών υλικών
- Επιτυγχάνει υψηλή ταχύτητα εκτύπωσης

Όσον αφορά τα μειονεκτήματά της, η τεχνική δεν προσφέρει ευελιξία όσον αφορά τις διαδικασίες που έπονται της εκτύπωσης, αφού είναι συμβατή μόνο με τον τρόπο πυροσυσσωμάτωσης που χρησιμοποιεί φούρνο. Αυτό έχει ως συνέπεια να μην μπορεί να γίνει χρήση εύκαμπτων υποστρωμάτων με χαμηλό σημείο τήξης, ενώ η διαδικασία αποδεικνύεται σημαντικά χρονοβόρα⁴⁶.

Επίσης σημαντικό στοιχείο είναι η ύπαρξη μικρού εύρους υλικών δυνάμενων να προωθηθούν επιτυχώς με αυτό το σύστημα καθώς για μεγάλες τιμές ιξώδους των υγρών, η προώθησή τους καθίσταται αδύνατη⁴⁷.

Η γραφική παράσταση της Εικόνα 19 υποδεικνύει ποιά υγρά δύνανται να εκτυπωθούν με την τεχνική ψεκασμού μελάνης, συναρτήσει των αδιάστατων ρευστομηχανικών αριθμών Reynolds και Ohnesorge.



Εικόνα 19: Γράφημα αδιάστατων ρευστομηχανικών μεγεθών

Πιο συγκεκριμένα

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu}$$

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho \sigma L}}$$

όπου

- ρ = πυκνότητα υγρού (kg/m^3)
- u = ταχύτητα υγρού (m/s)
- L = μονάδα μήκους (m)
- μ = ιξώδες ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
- σ = επιφανειακή τάση

Είναι εμφανές πως η χρήση των υγρών σε αυτού του είδους τους εκτυπωτές περιορίζεται σε ένα μικρό “παράθυρο” στο γράφημα των αριθμών Reynolds και Ohnesorge.

3.2.2 Πρόσθια εκτύπωση υλικών με χρήση λέιζερ

Η μεταφορά υλικών με την χρήση λέιζερ αποτελεί αντικείμενο ερευνών τις τελευταίες δεκαετίες. Η πρώτη δημοσιευμένη διαδικασία σχετική με την πρόσθια εκτύπωση υλικών με χρήση λέιζερ (LIFT) πραγματοποιήθηκε από τους Braudy et al⁴⁸. Εστιασμένη δέσμη CW laser (488 nm, 7 και 20mW) χρησιμοποιήθηκε ώστε να μεταφερθούν διάφορα μελάνια, τα οποία προηγουμένως είχαν εναποτεθεί σε καθαρή ταινία Mylar. Με αυτόν τον τρόπο, κατάφεραν να εκτυπώσουν γραμμές σε υπόστρωμα, σε συνθήκες τόσο κενού όσο κι ατμοσφαιρικές. Εκείνη η διαδικασία είχε ακόμη το όνομα Laser Writing ή Material Laser Recording.

Λίγα χρόνια αργότερα, το 1986 από τους Bohandy et al⁴⁹., παρουσιάστηκε για πρώτη φορά η τεχνική Laser Induced Forward Transfer. Οι Bohandy et al. χρησιμοποίησαν ένα λέιζερ διεγερμένων διμερών κι επέτυχαν να μεταφέρουν χαλκό πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, ο οποίος ήταν πριν αποθεμένος πάνω σε τήγμα πυριτίου, και με αυτόν τον τρόπο δημιούργησαν συνεχείς γραμμές. Έδειξαν πως το πάχος των γραμμών αυξανόταν όταν η ενέργεια του παλμού αυξανόταν επίσης.

Αυτή η εργασία θεωρείται ως η απαρχή της διαδικασίας LIFT, παρόλο που ο όρος χρησιμοποιήθηκε από τους ίδιους το 1988 σε μία νέα τους εργασία. Σε αυτήν χρησιμοποιήθηκε λέιζερ Nd:Yag στα 532 nm κι έγινε μεταφορά χαλκού κι ασημιού σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το πείραμα δεν έχει αλλάξει σημαντικά ως τις μέρες μας.

Αν κι η τεχνική LIFT φάνηκε αρκετά ελπιδοφόρα σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς από την αρχή, το κόστος εγκατάστασης και συντήρησης μίας τέτοιας διάταξης δεν της επέτρεψε να γνωρίσει μεγάλη διάδοση μέχρι πρότινος. Πλέον, διάφορες εταιρείες όπως η Orbotek, η BASF, η Roietis, η Innofluence κι άλλες, αλλά και διάφορα ινστιτούτα και πανεπιστήμια εμπλέκονται στην προετοιμασία για την εισαγωγή της στην βιομηχανία.

Η πρόσθια εκτύπωση υλικών με χρήση λέιζερ είναι μία τεχνική λέιζερ άμεσης εκτύπωσης, που δύναται να μεταφέρει μία μεγάλη ποικιλία υλικών (ανόργανα, οργανικά αλλά ακόμη και βιολογικά υλικά, διαλυμένα σε μήτρα) στην επιθυμητή ποσότητα, σε οποιοδήποτε υπόστρωμα. Χρησιμοποιεί παλμούς λέιζερ ώστε να προωθήσει μικρούς όγκους υλικού πάνω στο υπόστρωμα του υποδοχέα. Είναι ένας σύνθετος μηχανισμός αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας κι ύλης, ο οποίος περιλαμβάνει μετατροπές ενέργειας κι αλλαγές φάσης. Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές ως προς την τεχνική αλλά όλες ακολουθούν κοινή μεθοδολογία κι όργανα. Αναλυτικότερα:

- Ο δότης (donor) αποτελείται από πολλά στρώματα.

Ένα υπόστρωμα διαφανές στην συγκεκριμένη ακτινοβολία του υπό χρησιμοποίηση λέιζερ. Στα μήκη κύματος το κοντινού υπέρυθρου και του ορατού, το γυαλί είναι η πιο συχνή επιλογή, ενώ στο υπεριώδες επιλέγεται χαλαζίας ή τηγμένο πυρίτιο. Ένα λεπτό φιλμ του υπο-εκτύπωση υλικού που εναποτίθεται στο διαφανές υπόστρωμα. Επιστρώνεται χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους, όπως το doctor blade ή το spin coating. Το πάχος του φιλμ κυμαίνεται μεταξύ 0.1-100 μm

- Ο υποδοχέας (substrate)

Ο υποδοχέας είναι η επιφάνεια πάνω στην οποία το υλικό εκτυπώνεται με την μορφή σταγόνων. Η ικανότητα διαβροχής του υποδοχέα, η οποία επηρεάζεται από την τραχύτητα, είναι σημαντική για το τελικό σχήμα του εκτυπωμένου υλικού.

- Διάκενο

Ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ της ελεύθερης επιφάνειας του δότη και του υποδοχέα, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι παράλληλα. Είναι μία σημαντική παράμετρος της τεχνικής, και το μέγεθός του κυμαίνεται μεταξύ 0.1-1000 μm .

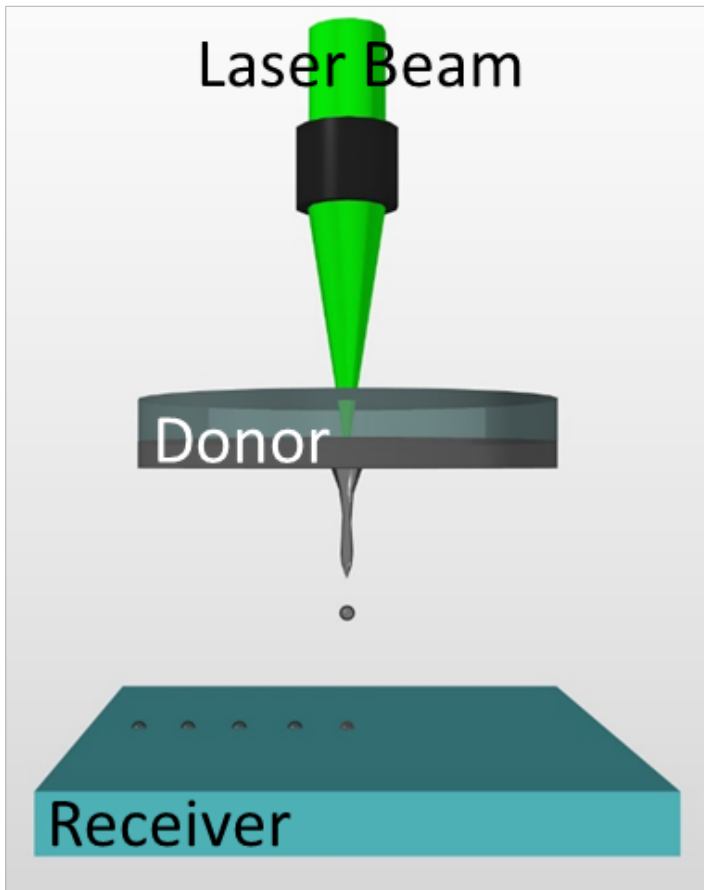
- Πηγή λέιζερ

Οι πιο πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με την χρήση βραχέων (ns) κι υπερ-βραχέων παλμών (ps,fs)⁵⁰, αν και μερικές παραλλαγές LIFT χρησιμοποιούν πιο μακρείς παλμούς (μs έως και συνεχούς λειτουργίας)⁵¹. Οι βραχείς παλμοί είναι επιθυμητοί προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα θερμικά φαινόμενα αλλά κι εκτύπωση μικρότερων σταγόνων. Το μήκος κύματος είναι έτσι επιλεγμένο ώστε η αλληλεπίδραση μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης να είναι βέλτιστη. Η ενέργεια του παλμού και το μέγεθος του μετώπου της δέσμης είναι καθοριστικοί παράγοντες της διαδικασίας.

Ο παλμός του λέιζερ χτυπάει την μη-επιστρωμένη πλευρά του δότη, ώστε η ενέργειά του να περάσει μέσα από το διάφανο πλακίδιο και να απορροφηθεί στην διεπιφάνεια υλικού-πλακιδίου.

Εκεί δημιουργείται τοπική ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα την εξάχνωση μέρους του υλικού (κατά βάση του διαλύτη) και τη δημιουργία ενός θύλακα αερίου. Λόγω της υψηλής πίεσης η φυσαλίδα εκτονώνεται προς την πλευρά του υποστρώματος (substrate) συμπαρασύροντας το υπερκείμενο υγρό. Όταν η εξωτερική πίεση γίνει μεγαλύτερη της πίεσης του θύλακα αυτός καταρρέει. Εάν το προς εκτύπωση υγρό έχει την απαραίτητη ορμή (η οποία σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια του παλμού λέιζερ) τότε συνεχίζει να προωθείται υπό τη μορφή πίδακα και τελικά εναποτίθεται υπό μορφή σταγόνας στην επιφάνεια του υποστρώματος.

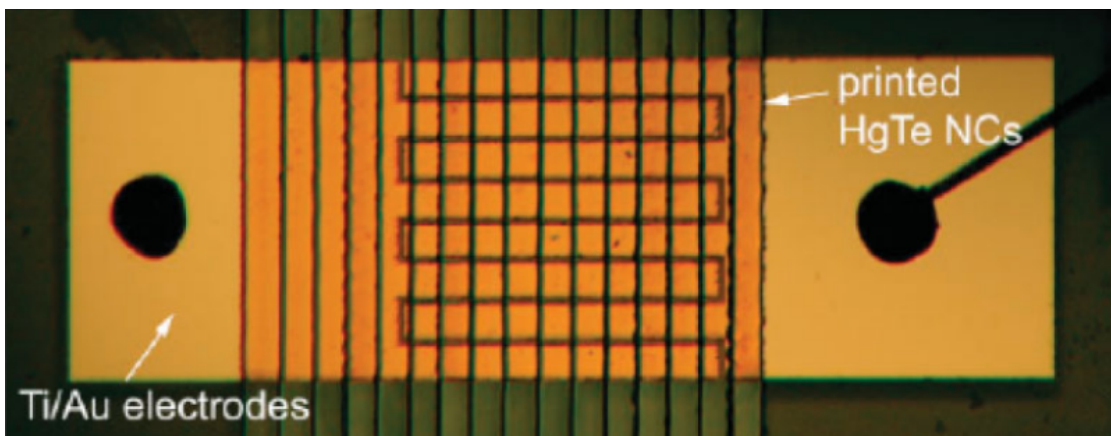
Προκειμένου να παραχθεί σύνθετο εκτυπωμένο αποτέλεσμα, είναι δυνατό η δέσμη του laser να “σκανάρει” τον δότη με την χρήση γαλβανομετρικών καθρεπτών, ή ο δότης και ο υποδοχέας να κινούνται, συγχρονισμένα, οι ίδιοι (Εικόνα 20).



Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση LIFT

Πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι

- η εύκολη εγκατάσταση και διαμόρφωση των, απαραίτητων για την λειτουργία, μερών της,
- η ευχέρεια που προσφέρει ως προς την χρήση διαφόρων υλικών, εκτυπώσιμων (ανεξαρτήτως ιξώδους) αλλά κι υποστρώματος (Εικόνα 21)
- η οικονομική ευκολία με την οποία, πλέον, σε βιομηχανικό επίπεδο, μπορεί να κατασκευαστεί η διάταξη
- η λειτουργία της σε συνθήκες περιβάλλοντος



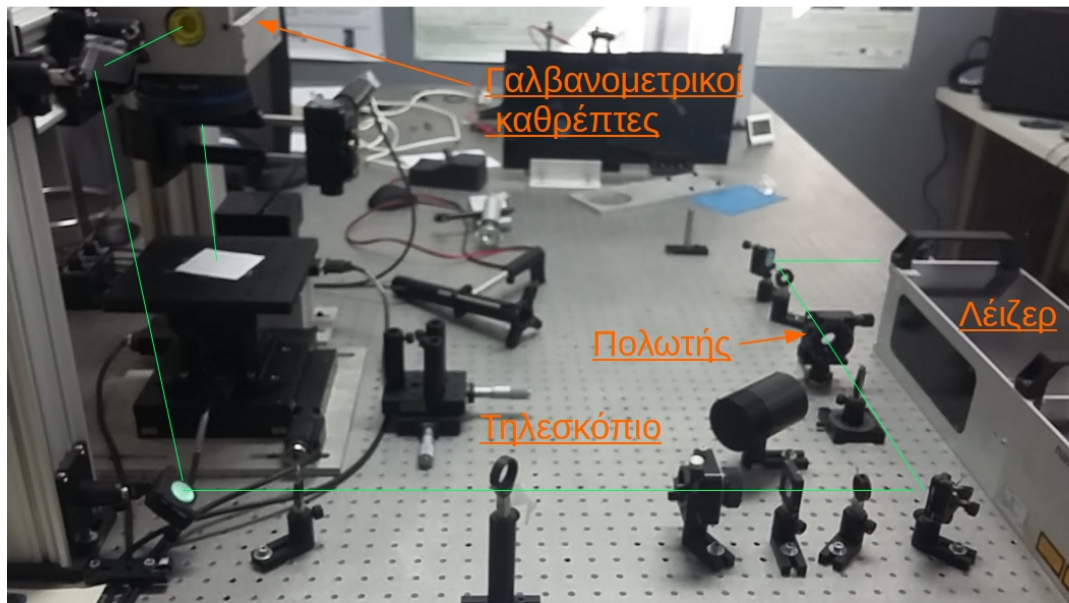
Εικόνα 21: Εκτυπωμένη διάταξη με την τεχνική LIFT

4 Πειραματική Διάταξη Για την Δημιουργία των Δειγμάτων

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, τα προς μελέτη δείγματα δημιουργήθηκαν σε πειραματική διάταξη με την τεχνική LIFT. Η πειραματική αυτή διάταξη περιλάμβανε ένα επιτραπέζιο σύστημα LIFT, στο οποίο τα σταγονίδια εκτυπώθηκαν σύμφωνα με την φορά της βαρύτητας. Η δέσμη του λέιζερ, με την βοήθεια γαλβανομετρικών καθρεφτών, μπορούσε να σαρώνει την οπίσθια επιφάνεια του δότη ούτως ώστε να παραχθεί το επιθυμητό εκτυπωμένο σχήμα. Εν συνεχεία μετρήσεις χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων των υλικών έλαβαν χώρα. Εξετάστηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους καθώς και οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Τέλος, δοκιμές επιταχυνόμενης καταπόνησης διενεργήθηκαν για την μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρομετανάστευσης.

4.1 Διάταξη LIFT με γαλβανομετρικούς καθρέπτες

Στο σύστημα που χρησιμοποιήθηκε, έγινε χρήση ενός παλμικού laser στερεάς κατάστασης με διάρκεια παλμού ~ 100 ns και μήκους κύματος ακτινοβολίας στα 532 nm. Η διαδρομή της δέσμης ξεκινάει από την έξοδο του laser και κατόπιν προσπίπτει σε δύο διαδοχικούς καθρέπτες, ώστε να εξασφαλιστεί η παράλληλη μετατόπιση αυτής ως προς το οπτικό τραπέζι καθώς κι η διατήρηση του ύψους της πάνω από αυτό. Έπειτα, η δέσμη προσπίπτει σε έναν πολωτή κι ένα πλακίδιο $\lambda/2$ στραμμένο υπό γωνία Brewster σε σχέση με αυτόν, ώστε με την δυνατότητα στροφής που υπάρχει στον πολωτή να επιτυγχάνεται η επιθυμητή εξασθένιση της δέσμης. Εν συνεχεία, η διάμετρος της δέσμης διευρύνεται περίπου στα 14 mm περνώντας μέσα από ένα σύστημα φακών το οποίο λειτουργεί ως τηλεσκόπιο, πρώτου τελικά εισέλθει στο σύστημα με τους γαλβανομετρικούς καθρέπτες. (Εικόνα 22)



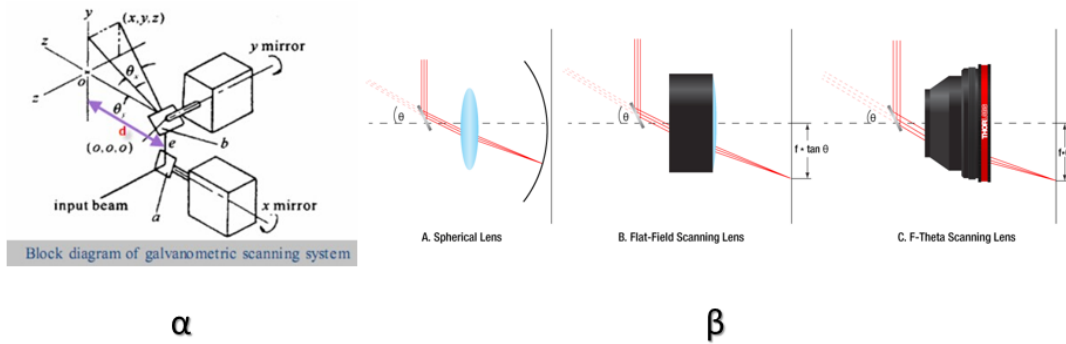
Εικόνα 22: Διάταξη LIFT

Η μεγέθυνση εξασφαλίζει το μικρότερο δυνατό μέγεθος δέσμης ($\sim 20 \mu\text{m}$) στην εστία του φακού εστίασης F-Θήτα, όπου και τοποθετείται η διεπιφάνεια του δότη. Σε αυτό το σύστημα η πορεία της δέσμης μεταβάλλεται κατά το δοκούν κι εξέρχεται περνώντας τελικά από έναν φακό F-Θήτα, ο οποίος διορθώνει την εστιακή απόσταση και την κρατάει σταθερή σε όλην την δυνατή επιφάνεια σάρωσης του γαλβανομετρικού συστήματος ($8 \times 8 \text{ cm}^2$).

Οι φακοί F-Θήτα έχουν κατασκευαστεί προκειμένου να παρέχουν την βέλτιστη επίδοση σε εφαρμογές σάρωσης ή εγχάραξης με δέσμη λέιζερ. Είναι ιδανικοί για εγχάραξη, μεταφορά εικόνας κι επεξεργασία υλικών. Για πολλές εφαρμογές σε συστήματα λέιζερ σάρωσης κι εγχάραξης, ένα επίπεδο οπτικό πεδίο είναι επιθυμητό για το βέλτιστο αποτέλεσμα.

Ένας σφαιρικός φακός μπορεί να απεικονίσει μόνο κατά μήκος μίας σφαιρικής διαδρομής. Ένας φακός επίπεδου πεδίου μπορεί να λύσει αυτό το πρόβλημα, όμως η μετατόπιση της δέσμης εξαρτάται από το γινόμενο του ενεργού εστιακού μήκους (f) με την εφαπτομένη της ανακλώμενης γωνίας (θ). Ενώ αυτή η μετατόπιση μπορεί να λογαριαστεί με το κατάλληλο λογισμικό, η ιδανική λύση είναι να παραχθεί γραμμική μετατόπιση. Οι φακοί F-Θήτα είναι κατασκευασμένοι με κυλινδρική απόκλιση με αποτέλεσμα η σχέση της μετατόπισης με το γινόμενο γωνίας και εστιακού μήκους να είναι γραμμική (Εικόνα 23β).

Για την σάρωση του δείγματος με την δέσμη του λέιζερ, χρησιμοποιήθηκαν γαλβανομετρικοί καθρέπτες (Εικόνα 23α). Μέσω της χρήσης κατάλληλου λογισμικού, ένα ζευγάρι καθρεπτών μπορεί να συνδυαστεί με τέτοιο τρόπο, ούτως ώστε προσφέροντας ο καθένας ελευθερία κίνησης σε έναν άξονα, να δίνεται η δυνατότητα σάρωσης σε ολόκληρο το επίπεδο που ορίζεται από αυτούς τους δύο άξονες. Είναι προφανές πως με αυτόν τον τρόπο μπορούν να επιτευχθούν πολύ μεγάλες ταχύτητες σάρωσης.



Εικόνα 23: α) Γαλβανομετρικοί καθρέπτες και β) φακοί F-Θήτα

4.2 Πειραματικά υλικά

Το μελάνι νανοσωματιδίων ασημιού εκτυπώθηκε πάνω σε δύο υποστρώματα διαφορετικών ιδιοτήτων, ένα υπόστρωμα χαλαζία (quartz) κι ένα διηλεκτρικό φιλμ (polyethylene naphthalate-PEN) της Teonex πάχους 125μm. Το υπόστρωμα τύπου PEN έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης τους 121°C και θερμοκρασία τήξης τους 269°C, ενώ το υπόστρωμα χαλαζία κατά πολύ υψηλότερη. Λόγω της διαφορετικής φύσης των δύο υποστρωμάτων το εκάστοτε δείγμα υπέστη διαφορετική επεξεργασία, γεγονός που επιτρέπει την πολύπλευρη προσέγγιση του ζητήματος.

Το συγκεκριμένο μελάνι βρίσκεται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο παραγωγής και χρήσης, με τις ιδιότητες τους να είναι προς το παρόν αντικείμενο μελέτης. Στόχος των εργαστηρίων που το αναπτύσσει είναι να βρεθεί η βέλτιστη διαδικασία παραγωγής, η οποία να παρέχει στις τεχνικές εκτύπωσης την δυνατότητα για επιθυμητό αποτέλεσμα. Είναι προφανές πως πολλοί παράγοντες επηρεάζουν το τελικό προϊόν της εκτύπωσης:

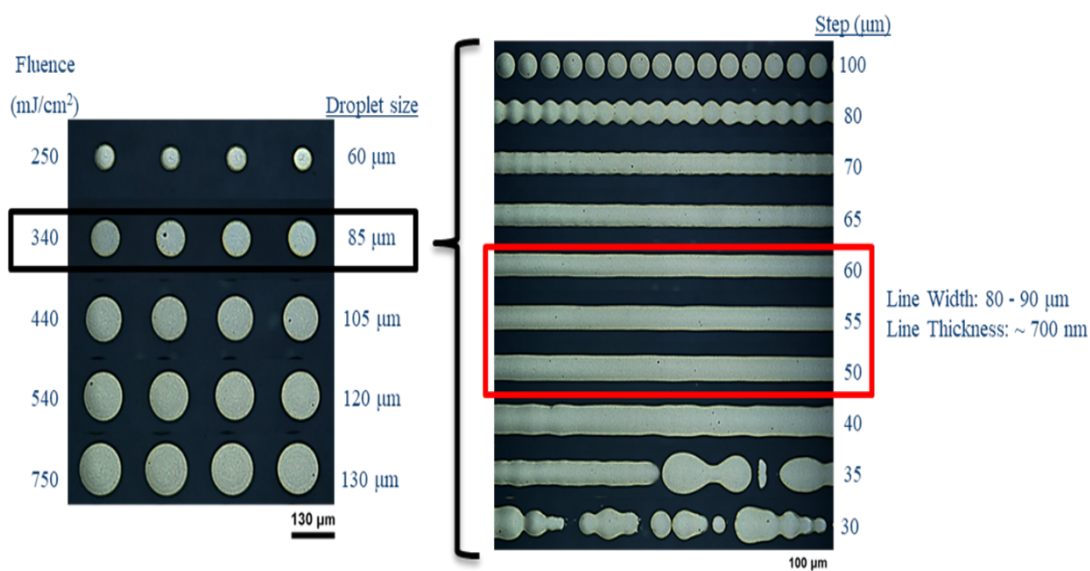
- το ίδιο το μελάνι όπως παράχθηκε από την εταιρεία κατασκευής
- η διαδικασία συντήρησης του φιαλιδίου μετά το άνοιγμα
- ο τρόπος επίστρωσής του
- η αλληλεπίδραση του με το μήκος κύματος και την ισχύ της δέσμης λέιζερ
- η κατάσταση του υποστρώματος
- η διαδικασία του sintering

4.3 Μελάνι Νανოსωματιδίων Ασημιού

Το μελάνι νανოსωματιδίων ασημιού αναπτύχθηκε από την P.V. Nano Cell Ltd. και είχε μεταλλικό περιεχόμενο 70-75% κατά βάρος. Το ιξώδες του ποικίλει μεταξύ 15.000-100.000 cP

4.3.1 Εκτύπωση σε γυαλί

Για τις ανάγκες του πειράματος το προς εκτύπωση σχέδιο δημιουργήθηκε από την αρχή με το πρόγραμμα Laserdesk, καθώς οι απλές εκτυπωμένες γραμμές που υπήρχαν ήδη στην διάθεσή μας δεν είχαν την επιθυμητή απόκριση. Η επαφή της ακίδας με την γραμμή δεν ήταν η βέλτιστη, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να διενεργηθούν μετρήσεις με τέτοιον τρόπο ώστε να αναδεικνύονται οι συγκεκριμένες ιδιότητες του υλικού.



Εικόνα 24: Διαδικασία εκτύπωσης

Για τον λόγο αυτό αποφασίστηκε η δημιουργία νέου σχεδίου με δύο τετράγωνα μέρη τα οποία συνδέονταν με μία ευθεία γραμμή μήκους 4mm. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύχθηκε το σφάλμα κατά την επαφή γραμμής-ακίδας κι η μεγάλη αντίσταση επαφής που αναπτυσσόταν σε εκείνο το σημείο, καθώς πλέον η ακίδα είχε μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής πάνω στην τετράγωνη επιφάνεια. Επίσης, το μεγάλο μήκος των γραμμών σε συνάρτηση με το μικρό τους πάχος, μετέφερε τα κυριότερα σημεία καταπόνησης των υλικών στο σημείο που είχε κριθεί ως κατάλληλο στα πλαίσια της μελέτης του φαινομένου, δηλαδή πάνω στις ίδιες τις γραμμές κι όχι στο σημείο επαφής ακίδας-τετράγωνης επιφάνειας

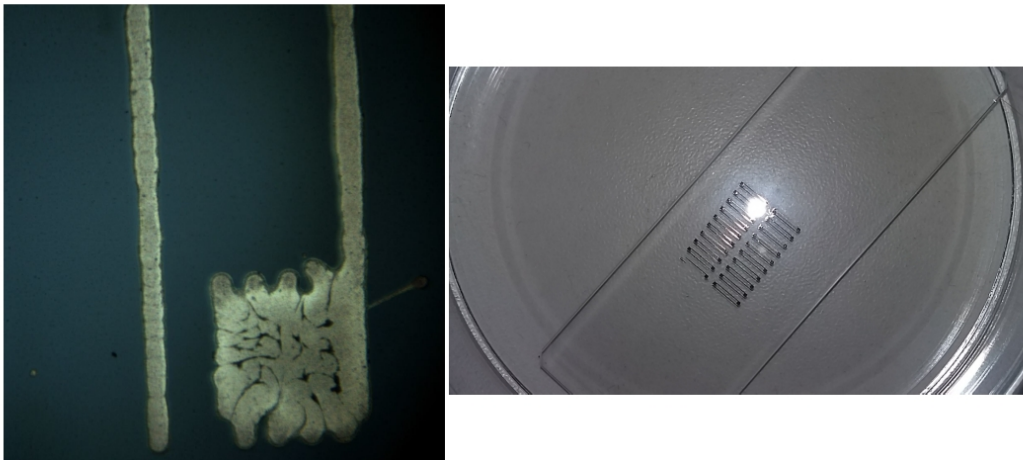
Η διαδικασία εκτύπωσης περιλαμβάνει αρκετά βήματα προκειμένου το αποτέλεσμα να είναι το επιθυμητό (Εικόνα 24).

1. Εύρεση της ενέργειας της δέσμης η οποία η οποία εκτυπώνει μία σειρά σταγόνων ομοιόμορφων
2. Εύρεση της ταχύτητας σάρωσης του λέιζερ ώστε να επιτευχθεί ενωμένη γραμμή (αποτελούμενη από τις παραπάνω σταγόνες) με όσο το δυνατόν λιγότερες ανομοιομορφίες
3. Εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού ταχύτητας σάρωσης και ενέργειας δέσμης ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος γραμμής

Πρέπει να αναφερθεί πως μετά την πυροσυσσωμάτωση, λόγω της εξάτμισης του διαλύτη αλλά και της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, το ύψος των γραμμών είναι μειωμένο κατά 15% περίπου.

Τέσσερα δείγματα εκτυπώθηκαν πάνω σε γυαλί χαλαζία με την μέθοδο του LIFT. Από προηγούμενες δοκιμές μας η εκτύπωση πάνω σε γυαλί έχει φανεί πως δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά την ποιότητα των γραμμών που προκύπτουν. Αυτό οφείλεται στις μηχανικές ιδιότητες του χαλαζία, οι οποίες δεν επιτρέπουν παραμόρφωση της επιφάνειας. Με αυτόν τον τρόπο η τραχύτητα του υποστρώματος, που υπό συνθήκες είναι επιθυμητή έως μία τιμή, παραμένει σταθερή με επακόλουθο ομοιόμορφο αποτέλεσμα εκτύπωσης.

Το αποτέλεσμα των εκτυπωμένων γραμμών φαίνεται στην εικόνα 25 .



α

Εικόνα 25: α) εικόνα δοκιμαστικής γραμμής μέσα από φακό 4x. β) εικόνα του δείγματος με γυμνό μάτι

Αφού εκτυπώθηκε το σχέδιο, πυροσυσσωμάτωση με την χρήση φούρνου έλαβε χώρα προκειμένου οι γραμμές να αποκτήσουν αγωγιμότητα με την άνοδο της θερμοκρασίας και την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.

Οι θερμοκρασίες του φούρνου που επιλέχθηκαν έχουν να κάνουν αφενός με την δυνατότητα του γυαλιού να αντέξει σε υψηλές θερμοκρασίες, αφετέρου καλύπτουν

ένα φάσμα τιμών το οποίο είναι εύκολα χρησιμοποιήσιμο σε διεργασίες ανάπτυξης νέων υλικών. Αυτές οι θερμοκρασίες είναι οι 150 °C, οι 200 °C, οι 250 °C κι οι 300

°C. Επιπλέον, η αγώγιμη συμπεριφορά των μελανιών μεταλλικών σωματιδίων έχει μελετηθεί για αυτές τις τιμές θερμοκρασιακής μεταχείρισης.⁵²

Τα νανοσωματίδια λόγω μεγάλου λόγου επιφάνειας-όγκου έχουν την ιδιότητα να τήκονται σε αισθητά χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας σε σχέση με τα αντίστοιχα συμπαγή υλικά, όπως έχει προαναφερθεί.

Το τελικό αποτέλεσμα είναι τελικά γραμμές πάχους $70 \mu\text{m} \pm 10$

4.3.2 Εκτύπωση σε εύκαμπτο πλαστικό

Τρεις σειρές είκοσι δειγμάτων εκτυπώθηκαν πάνω στο πλαστικό μας φιλμ (PEN). Λόγω της υψηλής ευαισθησίας του φιλμ σε υψηλές θερμοκρασίες, αποφασίστηκε αυτό να είναι το υπόστρωμα στο οποίο θα διενεργηθεί η πυροσυσσωμάτωση με την βοήθεια του λέιζερ.

Το συγκεκριμένο υπόστρωμα παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία σε παραμορφώσεις της επιφάνειάς του, οι οποίες με την σειρά τους επηρεάζουν το εκτυπωμένο αποτέλεσμα.

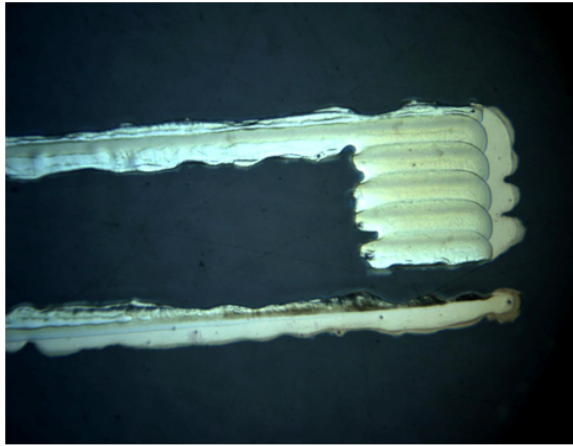
Αφού οι εκτυπωμένες γραμμές με τα τετράγωνα σημεία επαφής αφέθηκαν για δύο ώρες σε συνθήκες δωματίου προκειμένου ο διαλύτης να εξατμιστεί, χρησιμοποιήσαμε τέσσερις διαφορετικές τιμές ισχύος ώστε να επιτύχουμε την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.

Οι ισχύες δέσμης που χρησιμοποιήθηκαν ελεγχόντουσαν από τον πολωτή της διάταξης του λέιζερ. Από προηγούμενες μετρήσεις βαθμονόμησης της διάταξης, έχει βρεθεί πως με την εφαρμογή 28 A στο διοδικό λέιζερ που δρα βοηθητικά και ενεργοποιεί τον κρύσταλλο του κύριου λέιζερ και με κατάλληλη περιστροφή του πολωτή, έχουμε μια ευρεία περιοχή δυνατών τιμών για την ισχύ της δέσμης

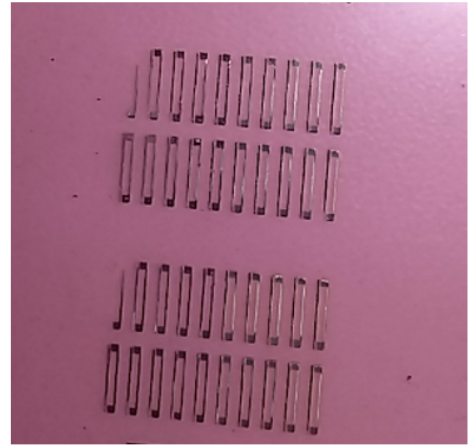
Ισχύς Δέσμης (mW)
200
300
550
750

Πίνακας 4: Διαφορετικές ισχύες δέσμης λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν για πυροσυσσωμάτωση

Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 26.



α



β

Εικόνα 26: α) εικόνα δοκιμαστικής γραμμής μέσα από φακό 4x. β) εικόνα του δείγματος με γυμνό μάτι

Στην Εικόνα 26β διακρίνεται με γυμνό μάτι πως η ποιότητα του συνολικού εκτυπωμένου αποτελέσματος είναι καλύτερη σε κάποια σημεία απ' ό,τι σε άλλα. Αυτό το επαναλαμβανόμενο σφάλμα της εκτύπωσης έχει να κάνει είτε με την μη επίτευξη πλήρους παραλληλοποίησης του δότη με το υπόστρωμα, είτε σε σημεία του δότη με μεγαλύτερο πάχος από άλλα.

Στην Εικόνα 26α εμφανίζονται ανομοιομορφίες που αφορούν την κάθε δοκιμαστική δομή ξεχωριστά. Αιτία αυτών είναι ατέλειες τόσο της επιφάνειας του υποστρώματος όσο και του στρωσίματος του μελανιού στον δότη.

Το πάχος των σωστά εκτυπωμένων γραμμών είναι $100 \pm 10 \mu$

4.4 Χαρακτηρισμός εκτυπωμένων διατάξεων

Μετά την δημιουργία των δειγμάτων που θα χρησιμοποιούνταν για την διερεύνηση του φαινομένου, μία σειρά μετρήσεων έπρεπε να πραγματοποιηθούν προκειμένου να αποκτηθεί μία πληρέστερη εικόνα των παραμέτρων των υλικών μας, προτού υλοποιηθεί το κυρίως πείραμα της επιταχυνόμενης ΕΜ.

Κατ' αρχάς έγιναν μετρήσεις των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (ύψους και πλάτους) των εκτυπωμένων γραμμών, ούτως ώστε να εκτιμηθεί η μέση διατομή των δοκιμίων μας, μέγεθος σημαντικό τόσο για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την αγωγιμότητα του υλικού, όσο και για το φαινόμενο της ηλεκτρομετανάστευσης.

Εν συνεχεία εκτιμήθηκε πως ήταν αναγκαία μια ακριβέστερη εποπτεία της εικόνας του υλικού, όσον αφορά την πορωσιμότητά του. Γι' αυτόν τον λόγο χρησιμοποιήθηκε η διάταξη ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy ή αλλιώς SEM) του ερευνητικού κέντρου «Δημόκριτος». Η πορωσιμότητα του υλικού διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου.

Πριν πραγματοποιηθούν οι δοκιμές της επιταχυνόμενης καταπόνησης, έλαβαν χώρα απλές ηλεκτρικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό βασικών μεγεθών

ηλεκτρικής φύσης των αγώγιμων δειγμάτων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός του εργαστηρίου ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του τομέα Φυσικής, αλλά και διάταξη η οποία δημιουργήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων ηλεκτρομετανάστευσης.

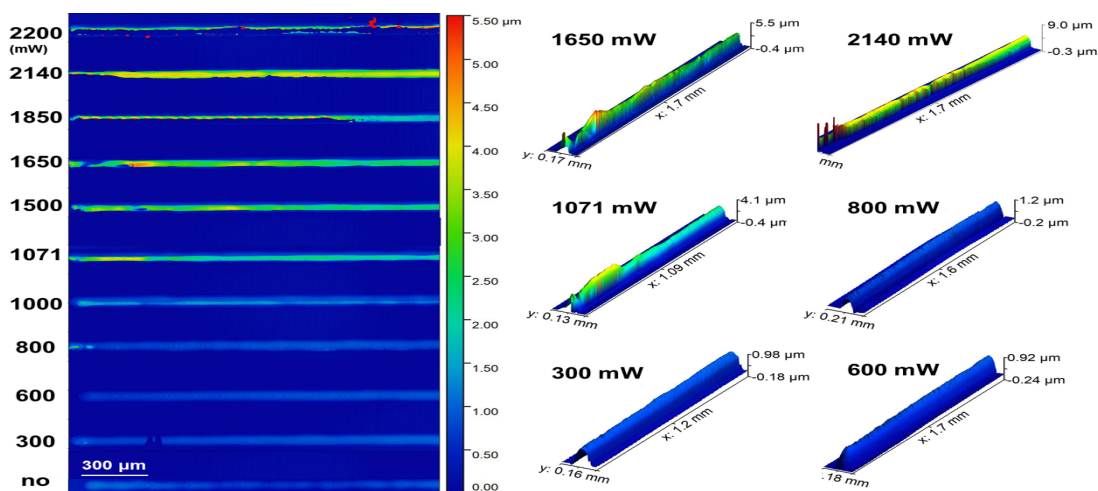
Εφόσον είχε ληφθεί μια όσο το δυνατόν πληρέστερη εικόνα των βασικών μορφολογικών κι ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις της επιταχυνόμενης ΕΜ, στην πειραματική διάταξη που δημιουργήθηκε από την αρχή για αυτόν τον σκοπό.

4.4.1 Προφιλόμετρο

Το προφιλόμετρο είναι μία μετρητική συσκευή που χρησιμοποιείται για να μετρήσει το προφίλ μίας επιφάνειας και ποσοτικοποιεί την τραχύτητα. Βασικά μεγέθη όπως το βήμα (ύψος), η καμπυλότητα και η επιπεδότητα υπολογίζονται από την επιφανειακή τοπογραφία.

4.4.1.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων όσον αφορά το ύψος των εκτυπωμένων γραμμών, φαίνονται στην εικόνα 27. Πρόκειται για μελέτη δειγμάτων που έγινε με την χρήση τρισδιάστατου προφιλόμετρου³



Εικόνα 27 Αποτελέσματα προφίλομετρίας

Πρέπει να αναφερθεί πως και στις δύο τεχνικές πυροσυσσωμάτωσης που χρησιμοποιήθηκαν, τόσο σε αυτήν που περιλαμβάνει φούρνο όσο και αυτή που εμπεριέχει χρήση λέιζερ, το ύψος του τελικού αποτελέσματος είναι το ίδιο. (~ 0.8 μm)

Φαίνεται πως υπάρχει ελάττωση ύψους μεταξύ πυροσυσσωματωμένων και μη γραμμών της τάξης του 10-20%, ενώ σε πολύ μεγάλες ισχύεις ακτινοβολίας λέιζερ προκύπτει σημαντική ανομοιομορφία όσον αφορά το τελικό ύψος.

4.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope) είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.

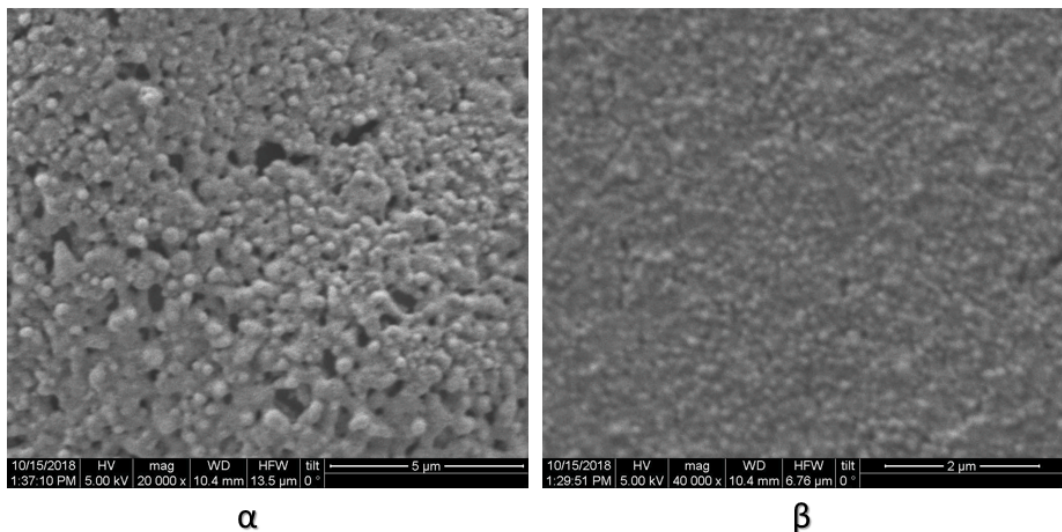
Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού).

4.4.2.1 Αποτελέσματα

Οι εικόνες των εκτυπωμένων δομών που προκύπτουν από τη χρήση SEM ανέδειξαν την πορώδη φύση των υλικών που μας απασχόλησαν, όπως ήταν αναμενόμενο.

Οι δομές αυτές είναι αυτές που υποβλήθηκαν σε πυροσυσσώματωση με την χρήση λέιζερ.

Στην εικόνα 28α μπορεί να γίνει εμφανές πως το υλικό μας στις γραμμές δεν μπορεί να θεωρηθεί συμπαγές σε καμία περίπτωση.



Εικόνα 28: α)Δοκιμαστική γραμμή β)τετράγωνο μέρος επαφής ακίδας

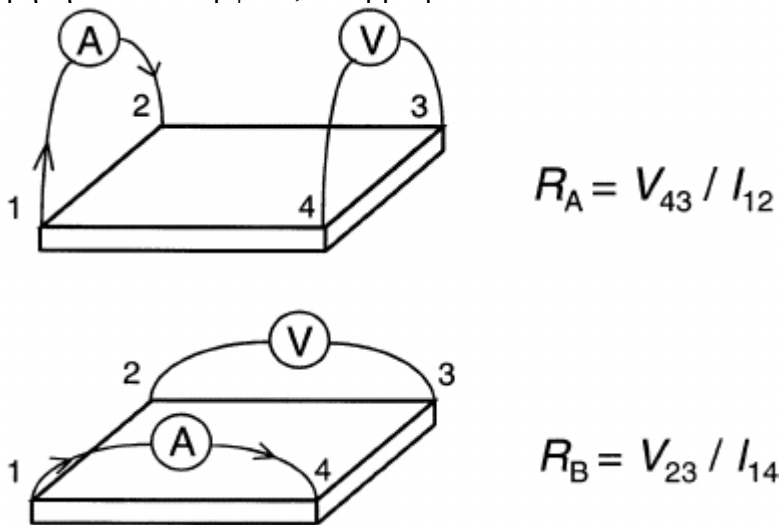
Η συσσωμάτωση στην επιφάνεια της επαφής των ακίδων φαίνεται να έχει καλύτερο αποτέλεσμα από αυτήν της γραμμής (εικόνα 28β). Αυτό υποδηλώνει πως η ειδική αντίσταση της γραμμής αναμένεται να είναι μεγαλύτερη.

4.4.3 Ηλεκτρικές Μετρήσεις Αγωγιμότητας

Το κύριο μέρος του χαρακτηρισμού των δειγμάτων, περιελάμβανε τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους. Αυτός έγινε σε δύο φάσεις.

Κατ' αρχάς η ειδική αντίσταση των χρησιμοποιούμενων υλικών μετρήθηκε με την μέθοδο Van der Pauw στο εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του τομέα Φυσικής. Η διάταξη στην οποία διενεργήθηκαν οι μετρήσεις λειτούργησε και ως αναφορά για τις μετέπειτα μετρήσεις που θα γίνονταν από το σύστημα που αναπτύχθηκε για το κύριο μέρος του πειράματος.

Η μέθοδος Van der Pauw είναι μία μέθοδος τεσσάρων ακίδων οι οποίες ακουμπούν το δείγμα (εικόνα 29). Προκειμένου η μέθοδος να μπορεί να χρησιμοποιηθεί, πρέπει το πάχος του δείγματος να είναι αρκετά μικρότερο του μήκους και πλάτους του, ενώ για να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα, πρέπει το υπό μέτρηση υλικό να εμφανίζει συμμετρία.



Εικόνα 29: Μέθοδος Van der Pauw

Η αρχή της τεχνικής είναι η εξής. Προκειμένου να γίνει η μέτρηση, ρεύμα πρέπει να διαρρέει το δείγμα ($I_{1,2}$) και τάση να μετράται στις απέναντι γωνίες ($V_{3,4}$). Προκύπτει πως η οριζόντια αντίσταση υπολογίζεται ως

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}}$$

Με αντίστοιχη συνδεσμολογία βρίσκεται και η αντίσταση $R_{23,41}$.

Εν συνεχεία, από τον τύπο του Van der Pauw

$$e^{-\pi \frac{R_{12,34}}{R_s}} + e^{-\pi \frac{R_{23,41}}{R_s}} = 1$$

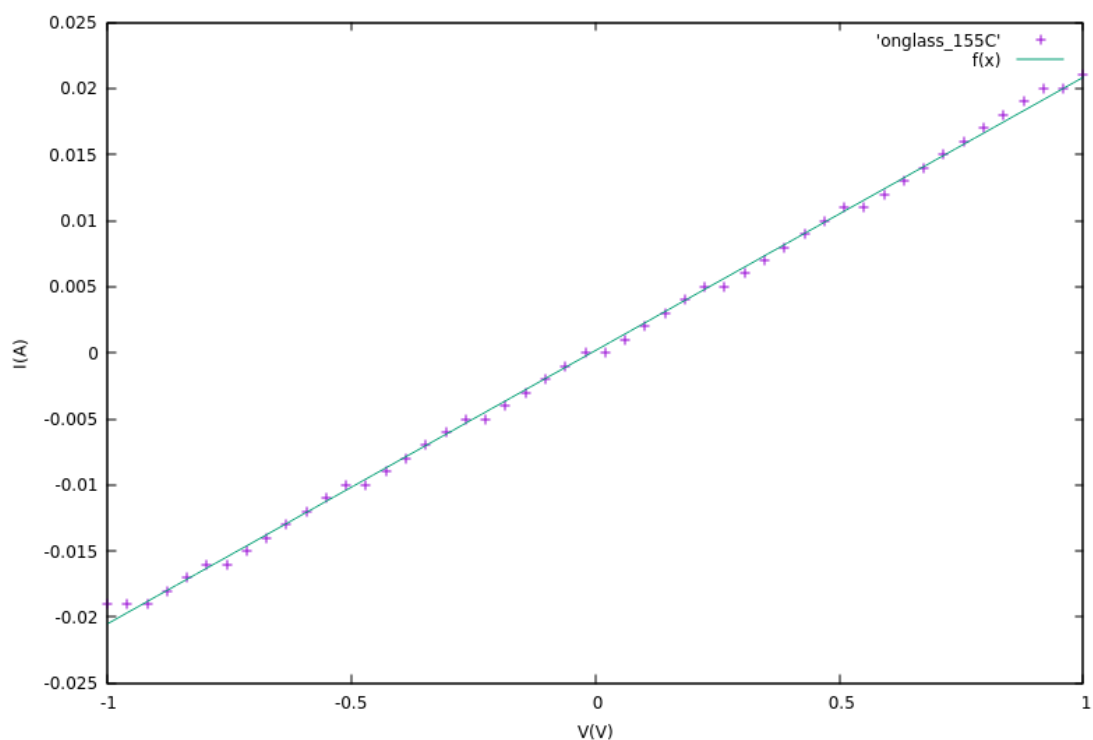
μπορεί να υπολογιστεί η επιφανειακή αντίσταση R_s (Ohm/sq) και εν τέλει η ειδική αντίσταση ρ (Ohm·cm).

Λόγω του πολύ μεγάλου αριθμού των δειγμάτων που μετρήθηκαν κατά την διαδικασία της τεχνικής Van der Pauw, αναπτύχθηκε ειδική ομάδα εντολών για το πρόγραμμα Matlab προκειμένου να αυτοματοποιηθεί κομμάτι της διαδικασίας για την εύρεση της αντίστασης των δειγμάτων μας. Ο κώδικας επισυνάπτεται στο τέλος της παρούσας εργασίας (Παράρτημα Α).

Η πειραματική διάταξη που δημιουργήθηκε για τις επιταχυνόμενες δοκιμές EM επίσης χρησιμοποιήθηκε για μέτρηση αντίστασης (Η διάταξη θα περιγραφεί στο

επόμενο κεφάλαιο). Οι τιμές που μας έδωσαν οι δύο μέθοδοι συμφωνούν στα όρια του σφάλματος που έχουμε ορίσει.

Προκειμένου να εξαχθεί η αντίσταση των δειγμάτων μας, με την χρήση της μετρητικής συσκευής του Keithley, απλές μετρήσεις Τάσης-Ρεύματος διενεργήθηκαν στις ίδιες γραμμές στις οποίες εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές της ηλεκτρο-μετανάστευσης.



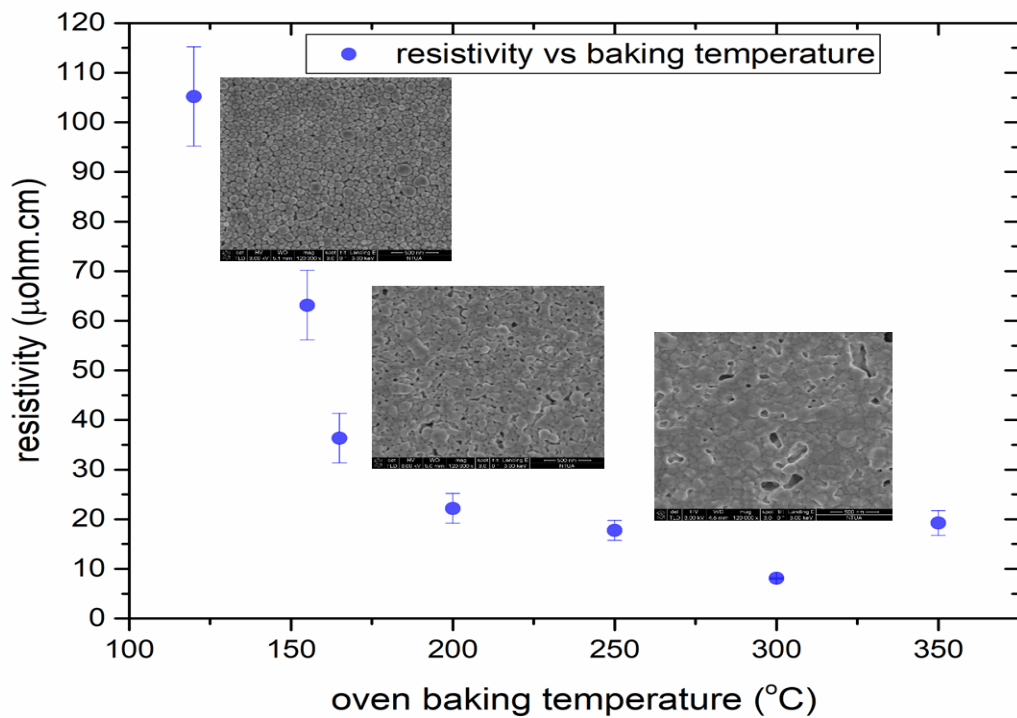
Εικόνα 30: Μέτρηση Τάσης-Ρεύματος (V-I) με προσαρμογή ως προς ευθεία

Από το αρχείο των τιμών και χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gnuplot, έγινε προσαρμογή (fitting) των δεδομένων με μία ευθεία γραμμή και εξήχθη η κλίση της (εικόνα 30), η οποία στην περίπτωσή μας, και λόγω του νόμου του Ohm

$$I = \frac{V}{R}$$

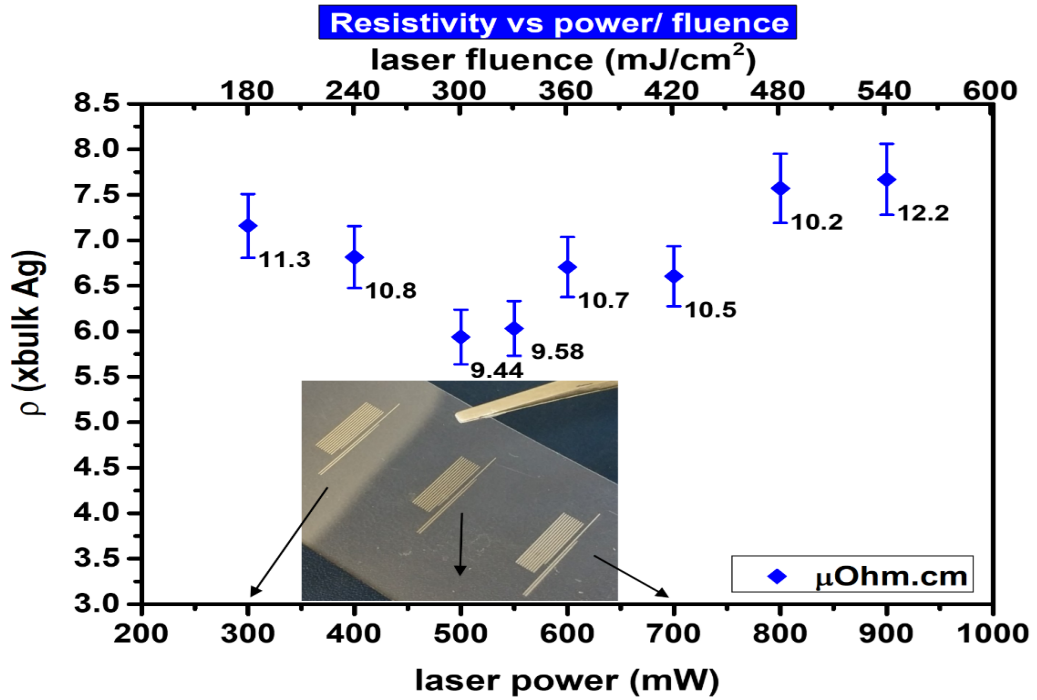
ταυτίζεται με την αντίσταση του δείγματός μας.

4.4.3.1 Αποτελέσματα



Εικόνα 31: Επιτευχθείσα ειδική αντίσταση ως προς θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης με την χρήση φούρνου

Στις εικόνες 31 και 32 φαίνονται οι τιμές ειδικής αντίστασης που επιτεύχθηκαν με δύο τρόπους πυροσυσσωμάτωσης. Η εικόνα 31 αναφέρεται στην πυροσυσσωμάτωση με χρήση φούρνου. Η καλύτερη τιμή ειδικής αντίστασης είναι αυτή η οποία προέκυψε με ψήσιμο στους 300 °C και είναι 10 μOhm.cm . Αντίστοιχα, η εικόνα 32 δείχνει τιμές ειδικής αντίστασης για πυροσυσσωμάτωση με χρήση λέιζερ. Η καλύτερη τιμή επιτυγχάνεται με χρήση δέσμης λέιζερ ισχύος 500mW και είναι 9.44 μOhm.cm. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να βγει η ολική αντίσταση των δειγμάτων μας και να γίνει σύγκριση με την αντίσταση που μετρούσε το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές της ηλεκτρομετανάστευσης.



Εικόνα 32: Επιτευχθείσα ειδική αντίσταση ως προς θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης με την χρήση λέιζερ

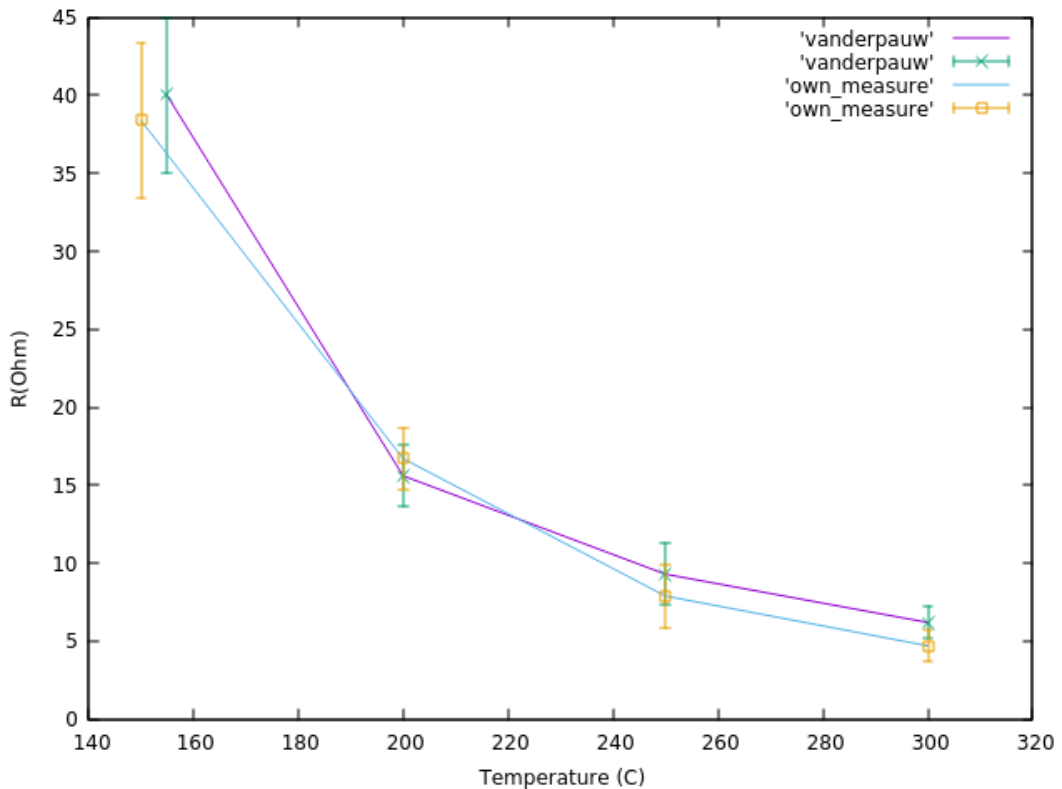
Ο πίνακας 5 καταγράφει τις μέσες τιμές μετρήσεων αντίστασης και ειδικής αντίστασης για δείγματα σε γυαλί αλλά και σε PEN

	Van der Pauw Μέθοδος		Πειραματική διάταξη για EM
	$\langle\rho\rangle(\text{Ohm}\cdot\text{cm})$	$\langle R\rangle(\text{Ohm})$	$\langle R\rangle(\text{Ohm})$
Ag on glass Oven sintered 155° C	65 ± 5	40 ± 5	38.4 ± 5
Ag on glass Oven sintered 200° C	23 ± 2	15.6 ± 2	16.7 ± 2
Ag on glass Oven sintered 250° C	17 ± 2	9.3 ± 2	7.9 ± 2
Ag on glass Oven sintered 300° C	9 ± 2	6.2 ± 2	4.7 ± 2
Ag on PEN laser sintered 550mW	9.44 ± 2	4.2 ± 2	5.1 ± 2
Ag on PEN laser sintered 300mW	11.3 ± 2	5.0 ± 2	6.2 ± 2

Πίνακας 5: Σύγκριση τιμών αντίστασης που προέκυψαν από τις δύο μεθόδους

Όπως ήταν αναμενόμενο, υπάρχει ισχυρή μεταβολή της αγωγιμότητας με την θερμοκρασία. Από παλαιότερες μελέτες της ομάδας έχει φανεί πως έως 300°C η αντίσταση μειώνεται ενώ μετά αυξάνεται.

Η μετρητική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές της ηλεκτρομετανάστευσης υπολογίζει την αντίσταση του εξεταζόμενου δείγματος και όχι την ειδική αντίσταση. Η ειδική αντίσταση των υλικών ήταν ήδη υπολογισμένη με την μέθοδο Van der Pauw και χρησιμοποιήθηκαν οι διαστάσεις των δοκιμαστικών δομών προκειμένου να υπολογιστεί η αντίσταση των γραμμών. Όπως φαίνεται και από την εικόνα 33 οι τιμές που προέκυψαν δηλώνουν πως το Keithley προσέφερε σωστή εκτίμηση της αντίστασης του δείγματός μας.



Εικόνα 33: Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο διαφορετικών μετρήσεων

4.4.4 EM δοκιμές

Το κύριο μέρος των πειραμάτων αποτελείται από τις μετρήσεις επιταχυνόμενης EM. Λόγω της αυξημένης χρονικής διάρκειας που είναι αναγκαία για την υλοποίηση των μετρήσεων, προκειμένου αυτές να δώσουν το αναμενόμενο αποτέλεσμα, αποφασίστηκε η υλοποίηση νέας διάταξης στον χώρο του εργαστηρίου.

Η διάταξη αυτή έπρεπε καταρχάς να εξακριβωθεί εάν λειτουργεί με την απαραίτητη ακρίβεια, κάτι που πιστοποιήθηκε από την σύγκριση των μετρήσεων που αποκτήθηκαν από τις δύο προαναφερθείσες διατάξεις.

Από την επεξεργασία των μοντέλων των τεχνικών μελέτης του EM κρίθηκε πως προκειμένου να έχουμε μετρήσεις που μπορούν να αποδώσουν το φαινόμενο, τιμές

της αντίστασης θα έπρεπε να καταγράφονται σε βάθος χρόνου της τάξεως των ωρών, με ταυτόχρονη παροχή σταθερού ρεύματος.

4.4.4.1 Διάταξη

Η μετρητική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα Keithley 2400. Αυτή η συσκευή παροχής συνεχούς ρεύματος συνδυάζει ακριβή, χωρίς θορύβους και υψηλής σταθερότητας τροφοδοσία με πολύμετρο υψηλής ακρίβειας. Η βασική του ακρίβεια μπορεί να φτάσει το 0.012% με ανάλυση 5 ½ ψηφίων. Στα 5 ½ ψηφία η μετρητική συσκευή υλοποιεί 520 μετρήσεις το δευτερόλεπτο μέσω μίας θύρας IEEE-488. Σε ακρίβεια 4 ½ ψηφίων μπορεί να υλοποιήσει 2000 μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο.

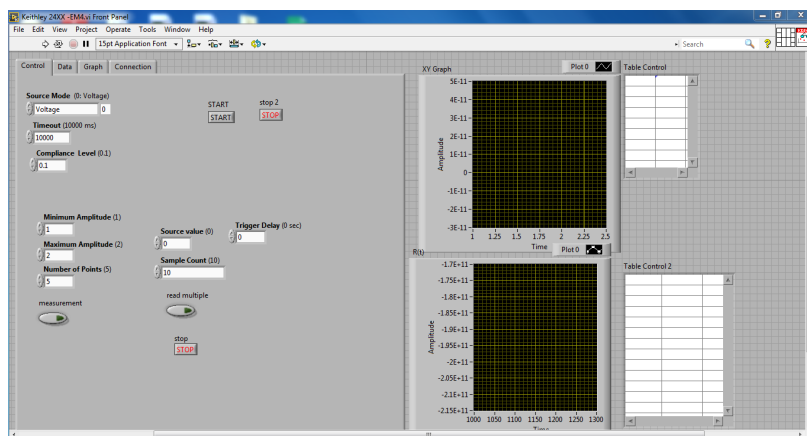
Άλλα χαρακτηριστικά του μοντέλου 2400 είναι τα εξής:

- Παροχή τάσης από 5μV έως 210V και μέτρηση 1μV έως 211V
- Παροχή ρεύματος από 5pA έως 1.05A και μέτρηση 10pA έως 1.055A
- Μέτρηση τιμών αντίστασης μεταξύ 100μΩ έως 211MΩ
- Μέγιστη παρεχόμενη ισχύς 22W
- Δυνατότητα συνεχόμενων παροχών και μετρήσεων έως και 2500 φορές

Στην πρόσοψη της συσκευής (Εικόνα 35α) παρέχεται η δυνατότητα σύνδεσης έως και τεσσάρων ηλεκτροδίων ή ακίδων, ώστε να είναι δυνατή η πραγματοποίηση μετρήσεων με δύο ή τέσσερις αισθητήρες. Λόγω των περιορισμένων δυνατοτήτων της συσκευής απεικόνισης που χρησιμοποιήθηκε, ως προς το κομμάτι του υλικού που απεικόνιζε ανά πάσα στιγμή, αποφασίστηκε η χρήση δύο ακίδων για την μέτρηση των διαφόρων τιμών. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία των μετρήσεών μας έγινε και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις κλασικές μεθόδους υπολογισμού αντίστασης του εργαστηρίου.

Η συσκευή συνδέθηκε με φορητό υπολογιστή μέσω ενός καλωδίου KUSB-488A και ο έλεγχος της έκτοτε έγινε κατά αποκλειστικότητα με την χρήση του προγράμματος LABVIEW και πακέτων εντολών Vis. Το πρόγραμμα LABVIEW χρησιμοποιεί την συμβολική προγραμματιστική γλώσσα G προκειμένου να ομαδοποιήσει εκτελέσιμες εντολές οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επικοινωνία του χρήστη με μία συσκευή.

Η βασική ανάγκη του πειράματος ήταν ο προγραμματισμός πακέτου εντολών που να ορίζουν στην συσκευή να παρέχει ρεύμα σταθερής τιμής ρυθμιζόμενης από τον χρήστη με ταυτόχρονη μέτρηση της αντίστασης και του χρόνου. Έτοιμο τέτοιο πακέτο δεν βρέθηκε, οπότε η ρύθμιση έγινε από την αρχή (εικόνα 34).



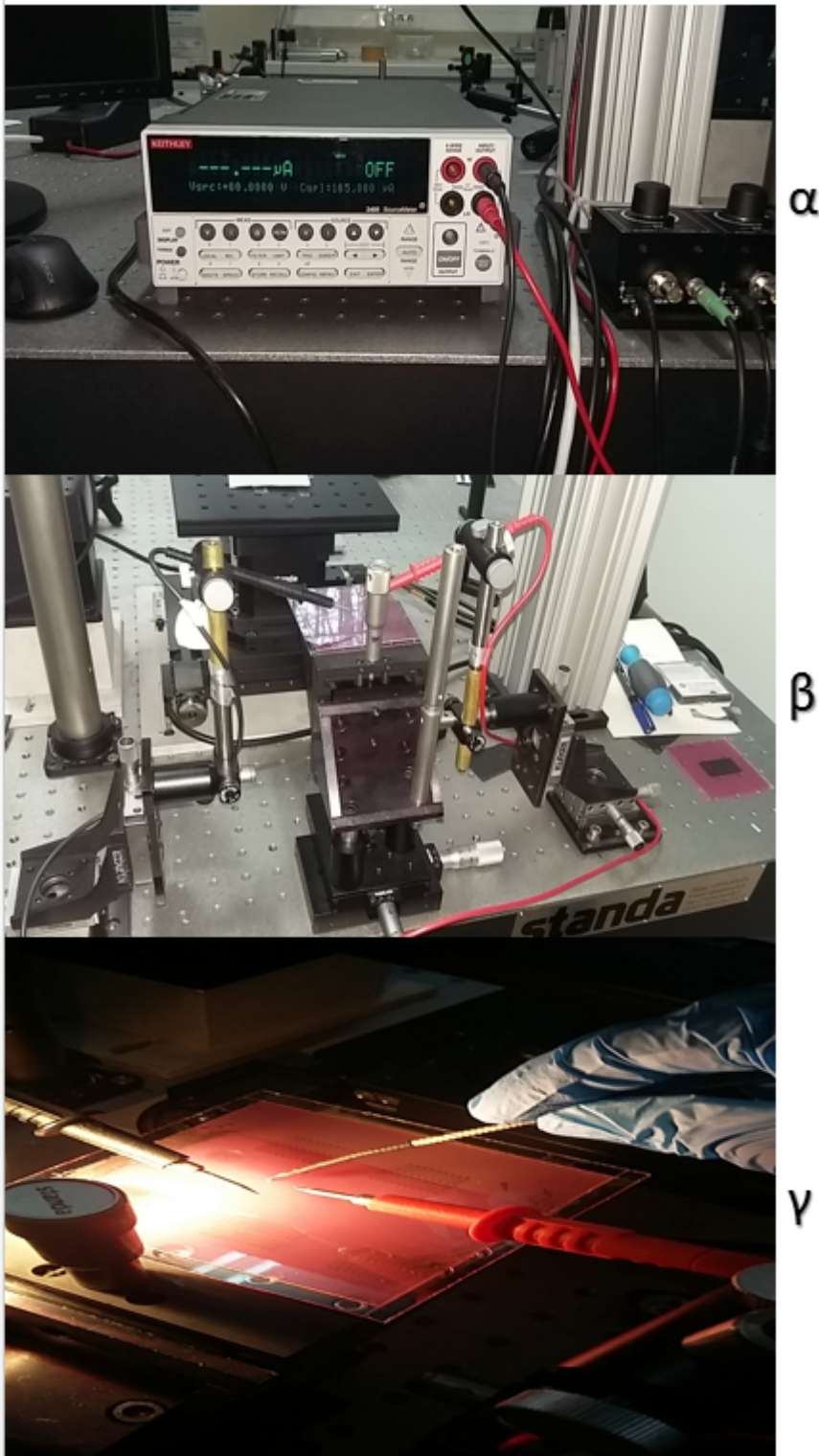
Εικόνα 34: Εικόνα της εφαρμογής που αναπτύχθηκε (Frontend)

Η συσκευή είχε 2500 βήματα σαν ανώτερο όριο βημάτων παροχής/μέτρησης, οπότε με την ρύθμιση να λαμβάνεται μέτρηση κάθε 2.5 δευτερόλεπτα καλύφθηκε ένας χρονικός ορίζοντας 6250 δευτερολέπτων, αρκετός ώστε να έχουμε εικόνα του φαινομένου.

Ταυτόχρονα με την παροχή ρεύματος και μέτρησής του, θερμότητα έπρεπε να παρέχεται στο δείγμα. Σε όλα τα μοντέλα επιταχυνόμενης ΕΜ η θερμότητα λαμβάνει τον ρόλο ενεργοποιητή του φαινομένου. Τοπική αύξηση της θερμοκρασίας επετεύχθη με την χρήση λαμπτήρα πυρακτώσεως (εικόνα 35γ), ο οποίος εστιάστηκε πάνω στο υπό εξέταση δείγμα και δημιούργησε τοπικές τιμές θερμοκρασίας μεταξύ 80 °C και 90 °C.

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γινόταν επί τόπου με την χρήση πολυμέτρου MASTECH MS8239D και την σύνδεσή του με θερμοζεύγος K TYPE. Πρέπει να αναφερθεί πως στην περίπτωση θέρμανσης των δειγμάτων πάνω σε γυαλί, δεύτερο γυαλί έπρεπε να τοποθετηθεί κάτω από αυτό της εκτύπωσης, προκειμένου να μην άγεται η θερμότητα στην μεταλλική βάση της διάταξης και να επιτυγχάνεται η επιθυμητή θερμοκρασία σε συντομότερο χρονικό διάστημα.

Για την επαφή με τα εκτυπωμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν δύο ακίδες πολυμέτρου οι οποίες είχαν προσαρμοστεί ώστε να υπάρχει έλεγχος της μικροκίνησής τους σε τρεις άξονες. Αντίστοιχους βαθμούς ελευθερίας είχε και η βάση πάνω στην οποία τοποθετούνταν το δείγμα(εικόνα 35β).



Εικόνα 35: α) πρόσοψη του Keithley β) Διάταξη για την μικροκίνηση των ακκίδων γ) τοπική θέρμανση

4.4.4.2 Αποτελέσματα

Προτού διενεργηθούν οι μετρήσεις EM, έπρεπε να βρεθεί το άνω όριο του ρεύματος που θα χρησιμοποιούνταν. Ως μετρήσεις επιταχυνόμενης καταπόνησης, με παράγοντες καταπόνησης την θερμότητα και την πυκνότητα ρεύματος, και

προκειμένου να υπάρξουν αποτελέσματα σε εύλογο χρονικό διάστημα, έπρεπε να χρησιμοποιηθούν οι ανώτερες δυνατές τιμές. Αυτές οι τιμές όμως, θα έπρεπε να αναδεικνύουν το φαινόμενο που μας ενδιαφέρει, δηλαδή την καταστροφή του δείγματος με τρόπο που να καταδεικνύει ΕΜ.

Ανατρέχοντας στην βιβλιογραφία αποφασίστηκε πως ασφαλής ένδειξη για κάτι τέτοιο θα ήταν η παρατήρηση αύξησης της αντίστασης με τέτοιον τρόπο ώστε να προσομοιάζει σε κάποιο από τα μοντέλα που προκρίθηκαν ως πιο συμβατά. Το πρώτο μοντέλο αφορά στην κλασική μέθοδο μέτρησης αντίστασης ως συνάρτηση του χρόνου που υπακούει στον ημι-εμπειρικό νόμο του Black, ενώ το δεύτερο είναι η προσέγγιση για πορώδη υλικά.

Παρατηρήθηκε πως δύο ήταν οι τρόποι ανεπιθύμητης καταστροφής του υλικού μας. Ο πρώτος είχε να κάνει με το απότομο κάψιμο της γραμμής ταυτόχρονα με την εφαρμογή της έντασης ρεύματος, δείγμα πως η αντίσταση του αγωγού μας ήταν τέτοια που να επιφέρει ως αποτέλεσμα απότομη αύξηση της θερμοκρασίας και καταστροφή του δείγματος. Ο δεύτερος είχε εξάρτηση από τις ιδιότητες του υποστρώματος. Φάνηκε πως σε υπόστρωμα με μικρές τιμές θερμικής αγωγιμότητας και θερμοχωρητικότητας, όπως το διηλεκτρικό PEN, μικρή τιμή ρεύματος επέφερε τοπική αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα λιώσιμο του υποστρώματος και καταστροφή του δείγματος. Πιθανώς, στο υπόστρωμα PEN, λόγω της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας που το χαρακτηρίζει, η τοπική άνοδος της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου Joule να είναι εντονότερη, με αποτέλεσμα μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας και ευκολότερη καταστροφή του σε χαμηλότερες τιμές ρεύματος από τις αντίστοιχες στο γυαλί.

Στα εκτυπωμένα στο γυαλί δείγματα δεν παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά με αποτέλεσμα την εφαρμογή μεγαλύτερων τιμών ρεύματος. Ήδη από τις δοκιμές θέρμανσης του δείγματος με την λάμπα πυρακτώσεως είχε φανεί πως η διεπιφάνεια γυαλιού-μεταλλικής βάσης άγει την θερμότητα με αποτέλεσμα την δυσκολία ανάπτυξης θερμοκρασίας άνω των 80 °C

Με βάση τις συγκεκριμένες παρατηρήσεις, διενεργήθηκαν μετρήσεις προκειμένου να βρεθεί το μέγιστο ρεύμα που δεν καταστρέφει το δείγμα λόγω του φαινομένου της θέρμανσης Joule.

Ξεκινώντας από χαμηλές τιμές συνεχούς τιμής ρεύματος και αυξάνοντάς τις κλιμακωτά, λαμβάνοντας υπόψιν και τα προαναφερθέντα φαινόμενα τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας, βρέθηκε η ανώτερη τιμή η οποία και χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές ηλεκτρο-μετανάστευσης.

Λόγω της έλλειψης ομοιομορφίας των δειγμάτων μας σε όλο το μήκος τους και της μη ελέγξιμης εμφάνισης στενεμάτων σε αυτά, αυτή η τιμή δεν μπορούσε να είναι ακριβής. Εμφανίστηκαν περιπτώσεις (εικόνα 36), στις οποίες η ίδια τιμή ρεύματος κατέστρεψε μόνο μία από δύο κατά τα άλλα πανομοιότυπα εκτυπωμένες γραμμές.



Εικόνα 36: Παράδειγμα ανομοιογενούς καταστροφής παρόμοιων οπτικά εκτυπωμένων γραμμών

Βρέθηκε πως για τα δείγματα του γυαλιού οι τιμές του ρεύματος που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι από έως 0.7 A ενώ στο διηλεκτρικό PEN από 0.15 A έως 0.17 A.

Η διαδικασία εκτίμησης του εάν μία μέτρηση καλύπτει τις προϋποθέσεις προκειμένου να θεωρηθεί πως αντιπροσωπεύει το φαινόμενο αξιόπιστα είχε σαν επίκεντρο δύο παραμέτρους. Η πρώτη παράμετρος απαιτούσε το υλικό να καταστραφεί σε βάθος χρόνου συμβατό αναλογικά με την πυκνότητα ρεύματος που του ασκούνταν, συνεκτιμώντας βεβαίως πως το εμβαδόν διατομής της εκτυπωμένη γραμμής ποικίλει σε αντίθεση με την ιδανική κατάσταση της ομοιόμορφης γραμμής. Η δεύτερη και όπως κρίθηκε σημαντικότερη παράμετρος προϋπέθετε την αύξηση της αντίστασης συναρτήσεως του χρόνου, κάτι που με βάση την βιβλιογραφία είναι ασφαλής ένδειξη ανάδειξης του φαινομένου της EM⁸.

Οι παραπάνω αποκτηθείσες τιμές μπορούν να μας δώσουν ενέργειες ενεργοποίησης των ιόντων του μετάλλου για την εμφάνιση του φαινομένου. Προκειμένου να προκύψουν αυτές οι τιμές χρησιμοποιήθηκε ο τύπος του Black (1) με εκθέτη $n=1$ όπως υποδεικνύει η σύγχρονη βιβλιογραφία⁵³.

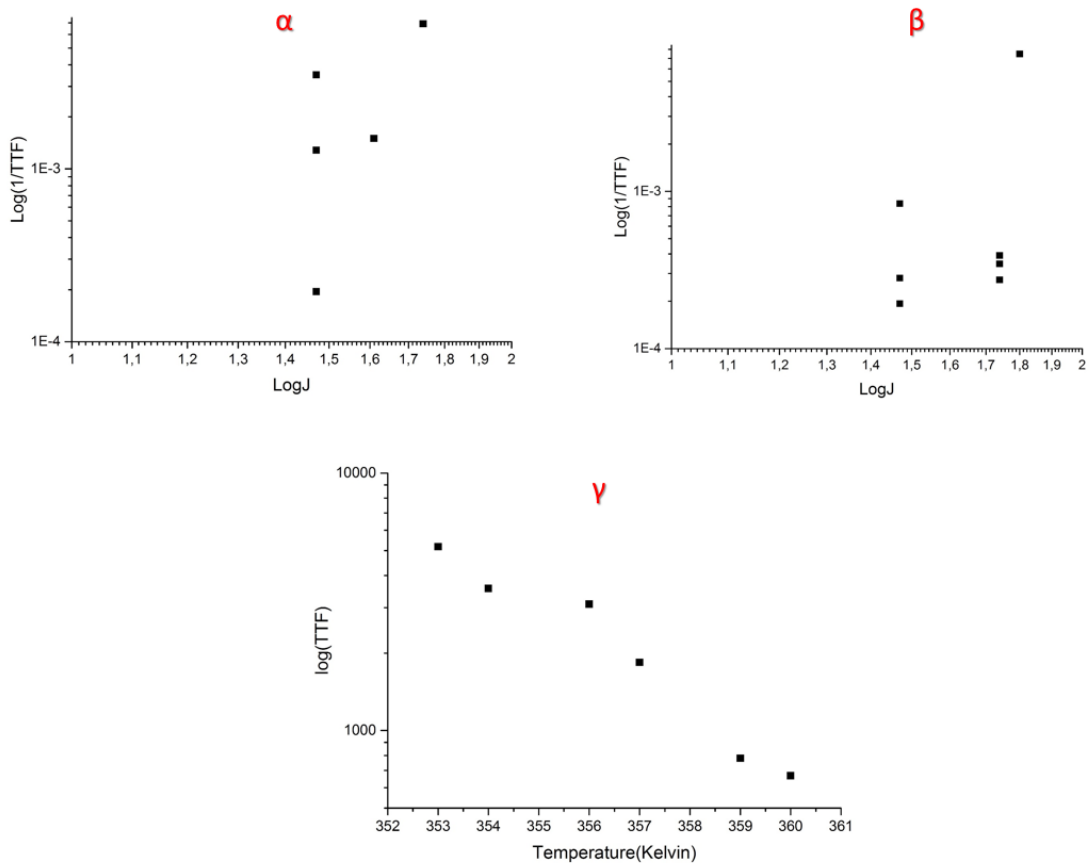
$$\frac{1}{MTTF} = AJ^n e^{\frac{-E_a}{k_b T}}$$

Sintering	Ενέργεια ενεργοποίησης (eV)
Φούρνος 150° C	0.48
Φούρνος 200° C	0.50
Φούρνος 250° C	0.49
Φούρνος 300° C	0.49
Λέιζερ 300mW	0.45
Λέιζερ 550mW	0.46

Πίνακας 6: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που προέκυψαν από χρήση της σχέσης του Black για διάφορα δείγματα

Υπάρχει μία διακύμανση της ευρεθείσας τιμής περίπου γύρω από το 0.5 eV. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η αντίστοιχη τιμή για συμπαγή υλικά είναι 0.95 eV (πίνακας 6). Η μεγάλη διαφορά οφείλεται στην πορώδη φύση των υλικών αλλά και στις ατέλειες της διαδικασίας κατασκευής και κατεργασίας των δειγμάτων μας.

Από την επεξεργασία των μετρήσεων φάνηκε πως τα μεγέθη “Χρόνος έως καταστροφή” (TTF) σε λογαριθμική κλίμακα και “θερμοκρασία λειτουργίας” σχηματίζουν ευθεία στο γράφημα T-LogTTF (Εικόνα 37γ) σε συμφωνία με το μοντέλο του Black.

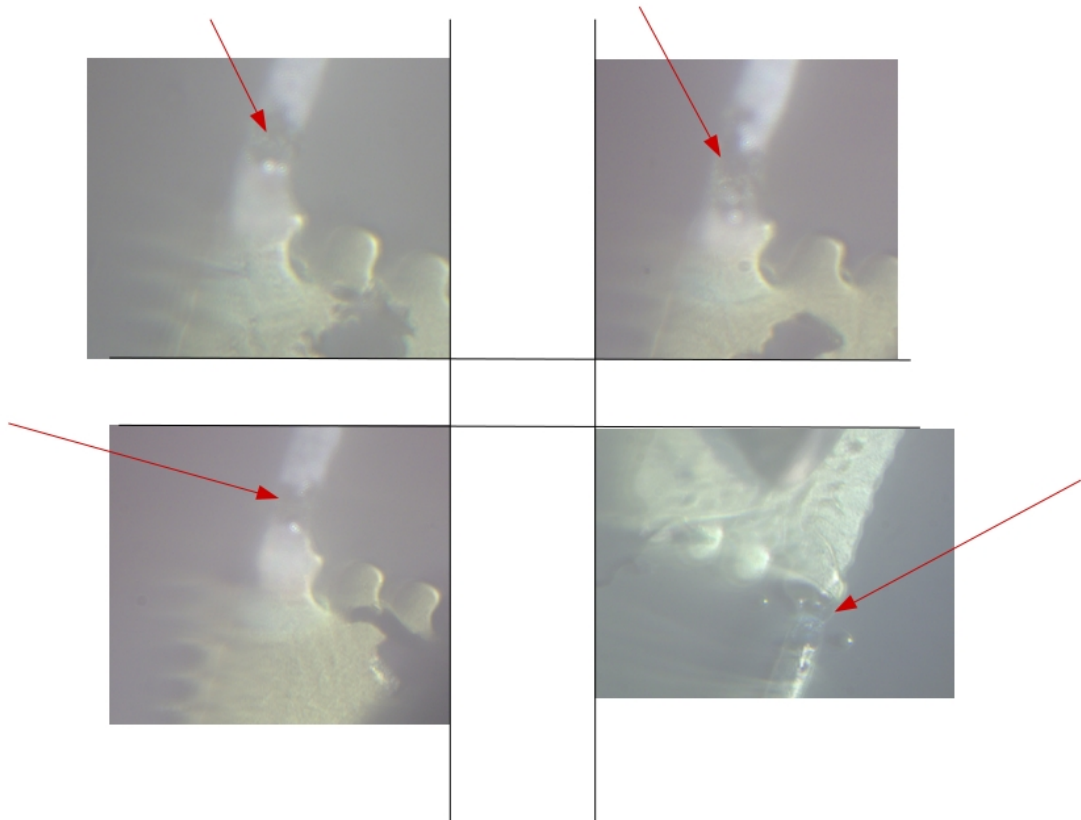


Εικόνα 37: α) Λογαριθμική σχέση TTF προς πυκνότητα ρεύματος για θερμοκρασία 354 K β) Λογαριθμική σχέση TTF προς πυκνότητα ρεύματος για θερμοκρασία 360 K γ) Σχέση λογάριθμου TTF ως προς τιμές θερμοκρασίας λειτουργίας για σταθερή πυκνότητα ρεύματος $J=1.47\text{MA}/\text{cm}^2$

Ενώ η σχέση θερμοκρασίας-χρόνου φαίνεται να ακολουθεί το μοντέλο του Black, κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται όσον αφορά την σχέση ρεύματος-χρόνου καταστροφής. Θα έπρεπε, εάν οι μετρήσεις ήταν συνεπείς ως προς το μοντέλο του Black, να υπάρχει γραμμική σχέση στην γραφική παράσταση των λογαριθμικών αξόνων³², κάτι που δεν παρατηρείται ούτε για σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας 354 K (Εικόνα 37α) αλλά ούτε και για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία λειτουργίας 360 K (Εικόνα 37β).

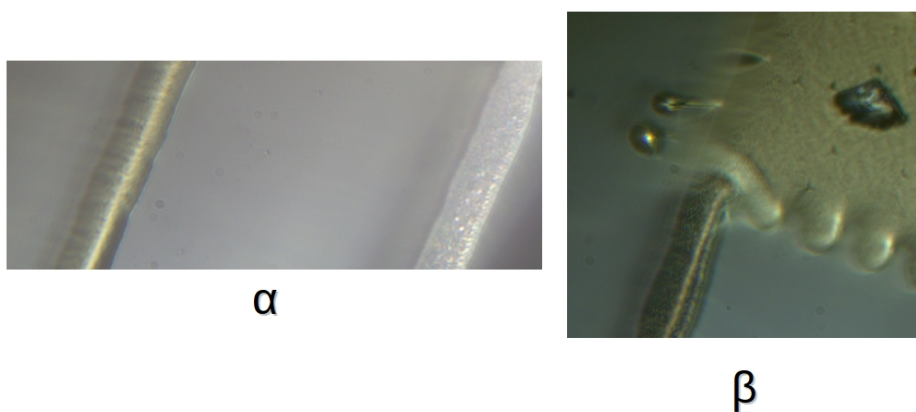
Σε εκτυπωμένες γραμμές μη αποδεκτού ποιοτικά αποτελέσματος τιμές ακόμα και 0.02A επέφεραν άμεση καταστροφή. Αυτό υποδεικνύει σημεία κατά την αγωγήμη εκτυπωμένη οδό με ελάχιστο πάχος υλικού, σημεία στα οποία κατ' επέκτασιν ασκείται πυκνότητα ρεύματος απαγορευτική για την εξέταση του δείγματος (εικόνα 36).

Αντίθετα, σε περιπτώσεις δειγμάτων όπου επήλθε καταστροφή λόγω της ηλεκτρομετανάστευσης, το σημείο της καταστροφής συνέπιπτε με το υποδεικνυόμενο από την θεωρία⁵⁴, ήταν δηλαδή το σημείο κατά το μήκος του αγωγίμου δρόμου μας στο οποίο γίνεται μέγιστη η μεταβολή της θερμοκρασίας και της πυκνότητας ρεύματος. Αυτός ο τύπος αναμενόμενα εντοπίζεται στα άκρα της δοκιμαστικής γραμμής δηλαδή στην επαφή της με το τετράγωνο σημείο επαφής των ακίδων όπου λόγω της μεταβολής της διατομής επέρχεται η μεταβολή των ποσοτήτων που μας ενδιαφέρουν (εικόνα 38).



Εικόνα 38: Σημεία καταστροφής γραμμών

Χαρακτηριστική είναι η οπτική διαφορά γραμμής που έχει υποστεί πυροσυσσώματωση στον φούρνο σε θερμοκρασία 200 °C και στην συνέχεια έχει υποστεί επιταχυνόμενη καταπόνηση με εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος $J=1.47 \text{ A/cm}^2$ από γραμμή στην οποία δεν έχει εφαρμοστεί αντίστοιχη εφαρμογή ρεύματος (εικόνα 39α).



Εικόνα 39: α) Γραμμές όπου στην μία έχει ασκηθεί μεγάλη πυκνότητα ρεύματος ενώ στην άλλη όχι β) Η επιφάνεια επαφής δεν υπόκειται σε εκ νέου συσσωμάτωση

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός πως ενώ οι γραμμές δέχονταν την καταπόνηση της ασκηθείσας πυκνότητας ρεύματος, οι τετράγωνες περιοχές επαφής των ακίδων δεν επηρεάστηκαν (εικόνα 39β), γεγονός που καταδεικνύει μειωμένη πυκνότητα ρεύματος σε αυτές εν αντιθέσει με τις γραμμές

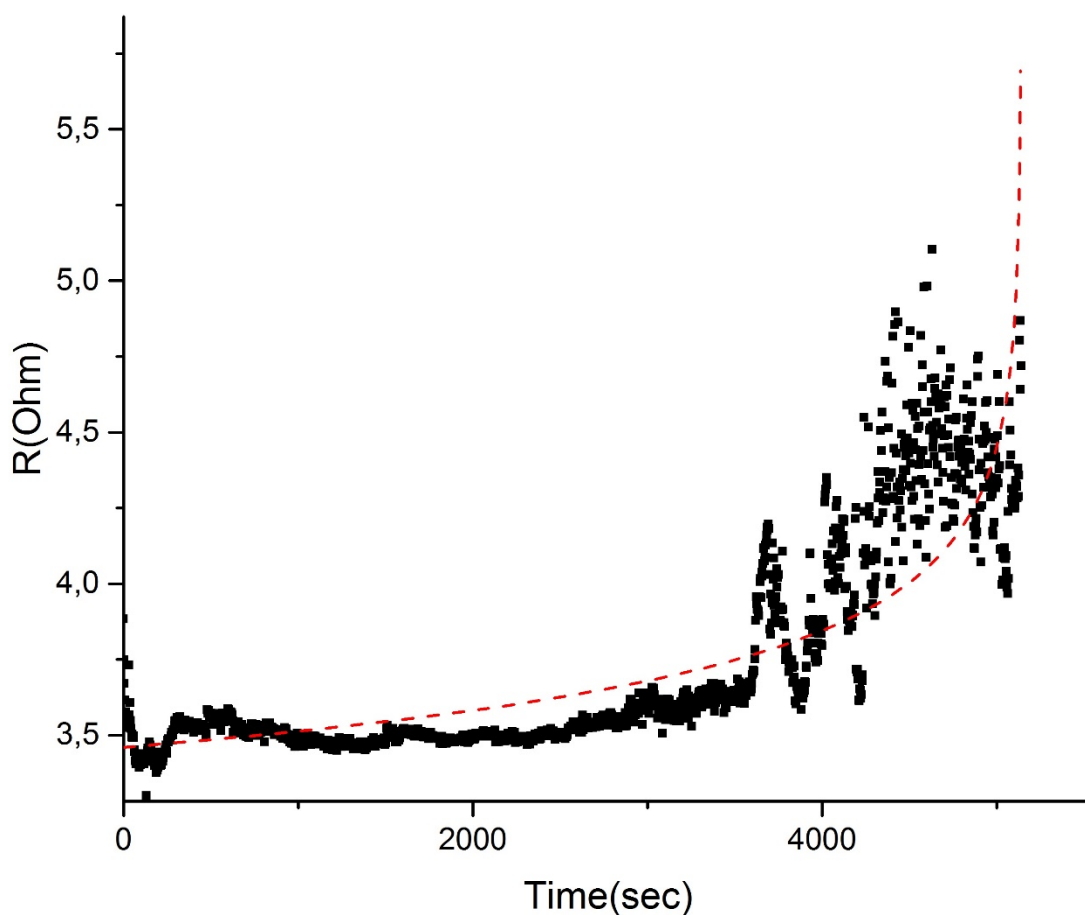
Το μοντέλο του Black προκειμένου να συνεισφέρει στην εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων απαιτεί την διενέργεια μεγάλου αριθμού ελέγχων πάνω σε δείγματα με σαφή χαρακτηριστικά. Λόγω του σταδίου της ερευνητικής διαδικασίας στο οποίο βρίσκονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν οι ιδιότητες αυτών ποικίλουν ως προς το εκάστοτε δείγμα. Αυτό το στοιχείο σε συνάρτηση με την χρονική διάρκεια που έχει ανάγκη η κάθε μέτρηση προκειμένου να λάβει χώρα, κάνει την διαδικασία εξαγωγής συμπερασμάτων με την χρήση του συγκεκριμένου μοντέλου μη αποδοτική όσον αφορά τα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Εξαιτίας της φύσης των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, φάνηκε πως η “Προσέγγιση για πορώδη υλικά” ([υποκεφάλαιο 2.7.2](#)) κάνει πιο διαυγή τα χαρακτηριστικά των υπό εξέταση υλικών που αφορούν το φαινόμενο του EM. Χρησιμοποιήθηκαν λοιπόν τα δεδομένα των μετρήσεων της μεταβολής της αντίστασης ως προς τον χρόνο ($R(t)$) και η σχέση

$$R(t) = \gamma R_0 \left(1 - \frac{t}{t_f}\right)^{-\mu}$$

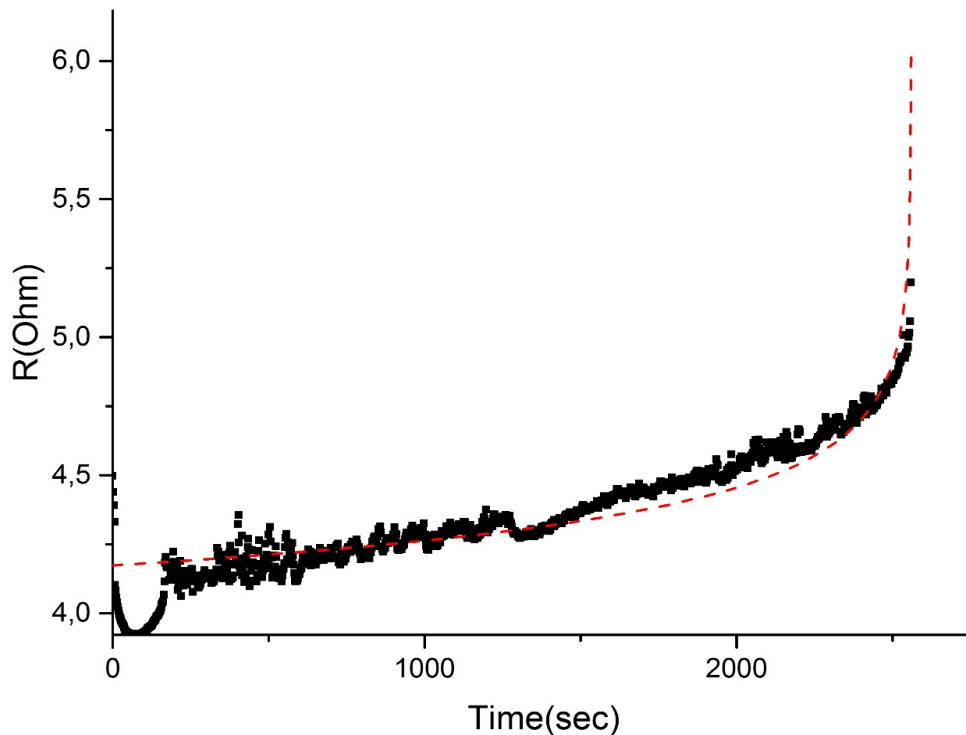
στην οποία έγινε προσαρμογή των δεδομένων με εντυπωσιακά αποτελέσματα (εικόνα 40)

Τιμή πυκνότητας ρεύματος $J=1.47 \text{ A/cm}^2$



Εικόνα 40: Πρώτη μετρηση όπου παρατηρήθηκε το φαινόμενο της μεταβολής της αντίστασης με συγκεκριμένο τρόπο

Εν συνεχεία, αφού διαπιστώθηκε πως οι μετρήσεις έχουν την απόκριση που προβλέπεται από την θεωρία διαφυγής(εικόνες 39,40), η μελέτη προσανατολίστηκε στην εξαγωγή των τιμών γ και μ της παραπάνω σχέσης με την προσαρμογή των αποτελεσμάτων μας σε αυτήν.



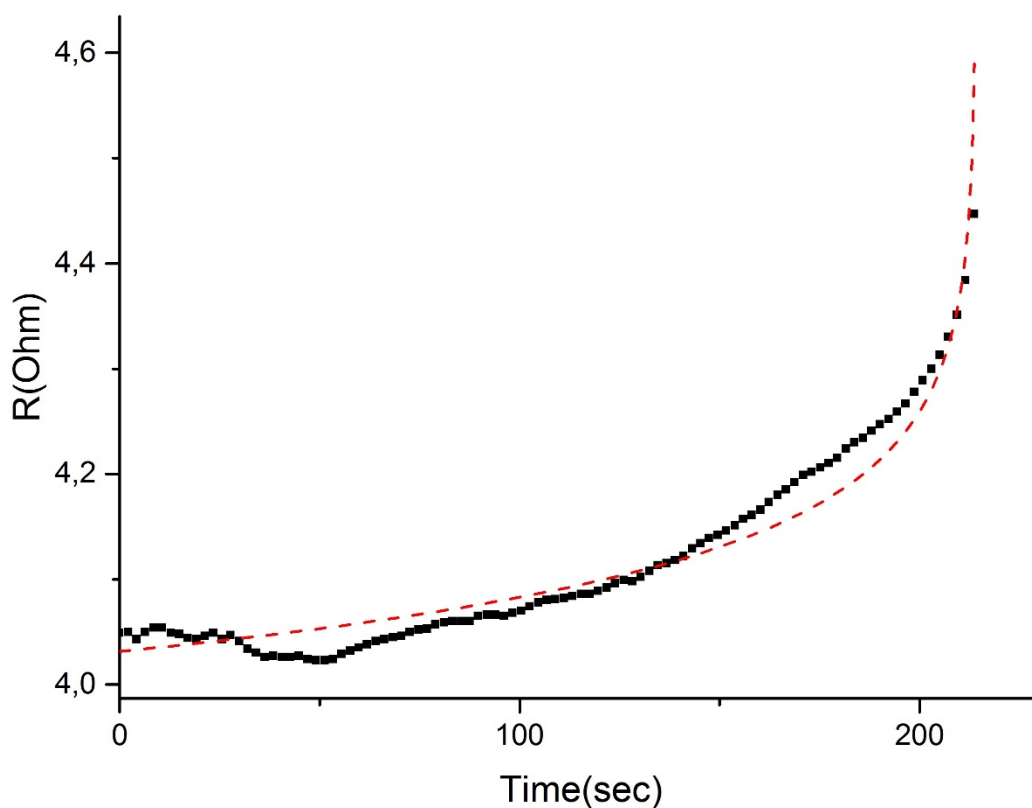
Εικόνα 41: Το μοντέλο φαίνεται να συμφωνεί με τις μετρήσεις εκτός από την πρώτη περιοχή

Η διακύμανση που παρατηρείται στις γραφικές παραστάσεις έχει να κάνει με την ακρίβεια των τιμών που λαμβάνονταν. Είναι γνωστό πως προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα θορύβου κατά την συλλογή τιμών μέτρησης αντίστασης, γείωση χρησιμοποιείται στον εξοπλισμό. Στην περίπτωση μας, τα καλώδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τέτοιου τύπου που η γείωση περιλαμβάνονταν στο σώμα του καλωδίου και συγκεκριμένα στην πλαστική του θωράκιση.

Εντούτοις, η ακρίβεια που χρησιμοποιείται αναφορικά με την γραφική απεικόνιση των μετρήσεων μας υπερβαίνει κατά πολύ την ακρίβεια που απαιτείται να επιτευχθεί προκειμένου να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για το φαινόμενο (εικόνα 38).

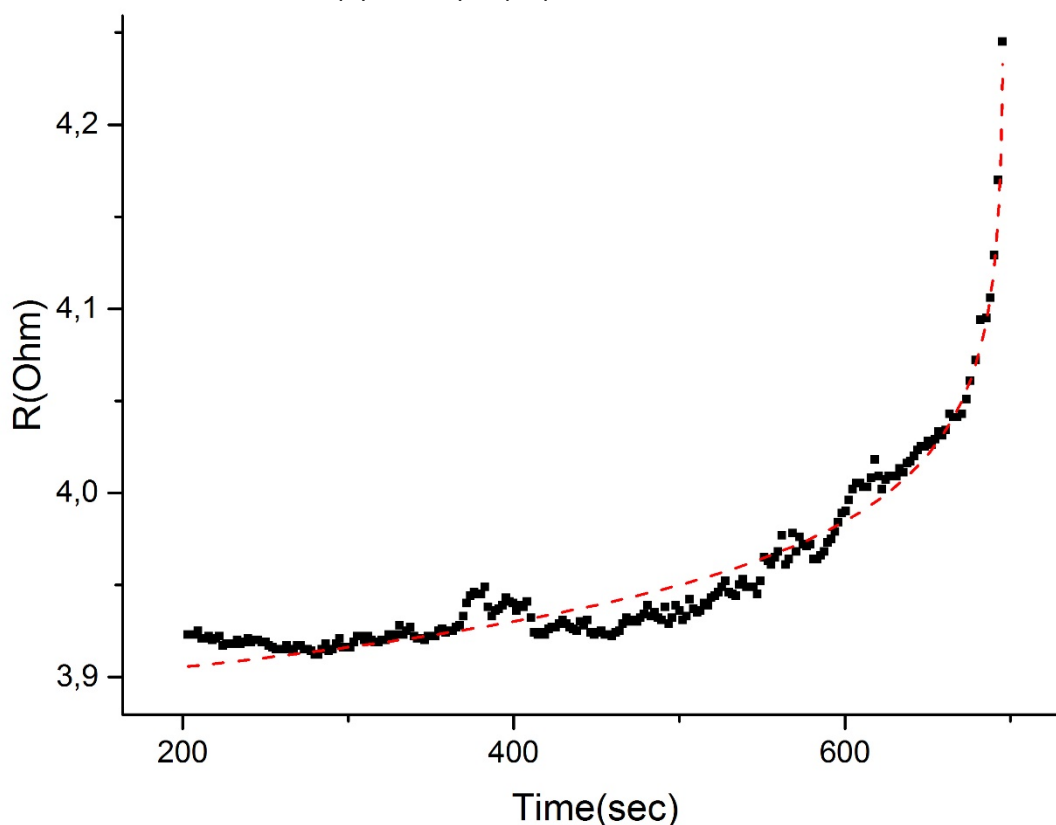
Στην μελέτη της συμπεριφοράς της τιμής της αντίστασης κατά την διάρκεια του πειράματος, παρατηρήθηκε μεγάλη μεταβολή της κατά την αρχή της εκάστοτε μέτρησης. Φάνηκε να πρόκειται για μία ξεχωριστή μεταβολή της αντίστασης από αυτή που προβλέπει το μοντέλο. Το χαρακτηριστικό της ήταν η ταχύτατη μείωση της τιμής της αντίστασης μέχρι ένα ελάχιστο, με επακόλουθη αύξησή της μέχρι ενός σημείου στο οποίο το σύστημα αποκτούσε σχετική ισορροπία και εν συνεχεία ακολουθούσε την προβλεπόμενη συμπεριφορά. Αιτία αυτού του φαινομένου φάνηκε να είναι η εκ νέου συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων με την χρήση της θερμότητας Joule που προκύπτει από την εφαρμογή πολύ μεγάλων πυκνοτήτων ρεύματος. Εκτός από την τιμή της αντίστασης, υπήρξε και εμφανής οπτική μεταβολή στις καταπονημένες γραμμές. Η αρχική αυτή συμπεριφορά ήταν εξαρτημένη από την πυκνότητα ρεύματος που ασκήθηκε στις πειραματικές δοκιμές με εντονότερες μεταβολές να προκύπτουν κατά την εφαρμογή μεγαλύτερων τιμών πυκνότητας ρεύματος.

Τιμή πυκνότητας ρεύματος $J=1.88 \text{ A/cm}^2$



Εικόνα 42: Σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος η καταστροφή επέρχεται γρήγορα ενώ δεν παρατηρείται αρχική περιοχή ιδιαίτερης μεταβολής της αντίστασης

Με την εφαρμογή της ανώτατης τιμής πυκνότητας ρεύματος που μπορεί να δεχτεί το δείγμα χωρίς να καταστραφεί, η προαναφερόμενη συμπεριφορική αλληλουχία παύει να υφίσταται και πλέον οι μεταβολές συντελούνται σε μικρότερο χρονικό διάστημα και η εκθετική εικόνα των μετρήσεων γίνεται εντονότερη.



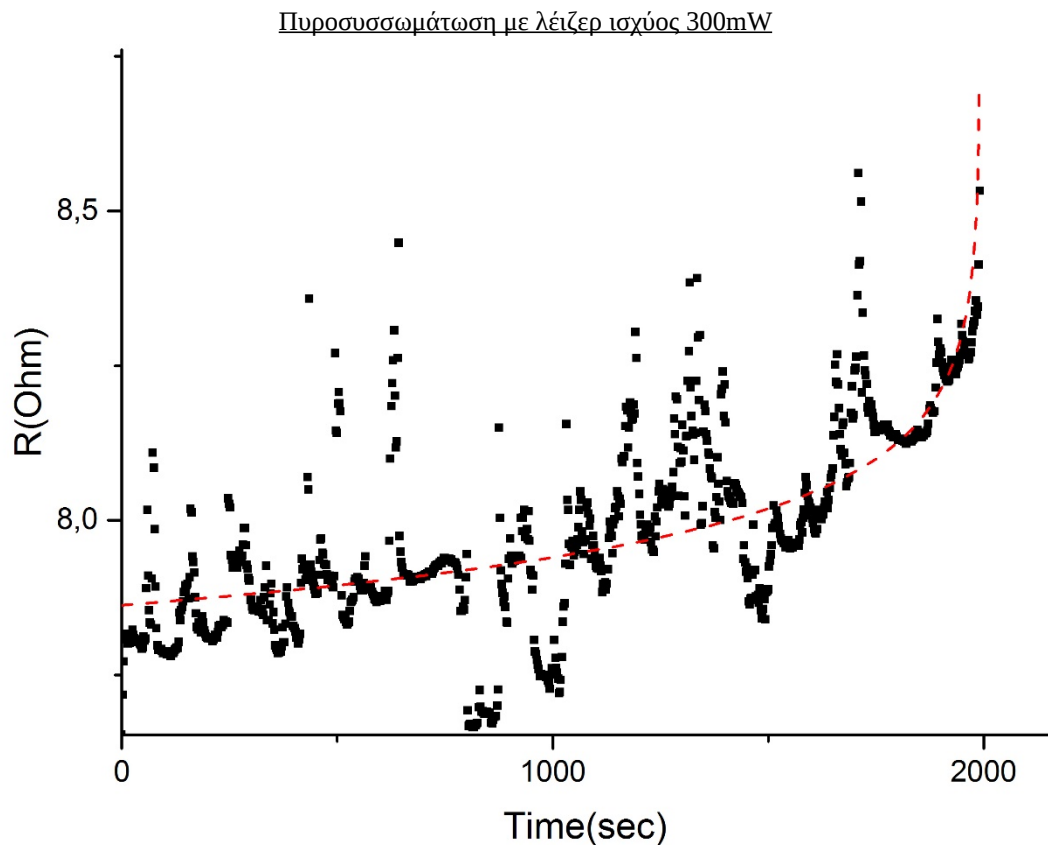
Εικόνα 43: Γραφική παράσταση με αποκοπή τιμών που δεν ακολουθούν το μοντέλο

Προκειμένου να υπάρξει πιστότερη εξαγωγή των παραμέτρων που μας ενδιέφεραν μέσω της προσαρμογής των μετρήσεων στο μοντέλο, οι αρχικές χρονικά τιμές αντίστασης (που παρουσιάζουν ισχυρή μεταβολή) αποκόπηκαν. Η προσαρμογή του μοντέλου στις υπόλοιπες τιμές καταδεικνύει την επιτυχία της πρόβλεψής του όσον αφορά την εξέλιξη της αντίστασης σε πορώδη υλικά των οποίων οι όροι δεν μεταβάλλονται έντονα (Εικόνα 43).

Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίσθηκε κατά την διεξαγωγή των δοκιμών επιταχυνόμενης καταπόνησης σε διατάξεις οι οποίες είχαν εκτυπωθεί σε υπόστρωμα PEN. Όπως ήδη αναφέρθηκε, λόγω της θερμικής ευαισθησίας του υποστρώματος έπρεπε να αποφευχθεί η υπέρμετρη αύξηση της θερμοκρασίας τοπικά εξ αιτίας του φαινομένου Joule. Για τον λόγο αυτό και μετά από δοκιμές εφαρμογής πυκνότητας ρεύματος τιμής κλιμακωτά αυξανόμενης, ευρέθη πως η τιμή που θα μπορούσε να ασκηθεί ώστε να αναδειχθούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά είναι τα 0.17 A ή 0.29 MA/cm^2 .

Τα συγκεκριμένα δείγματα φάνηκε να μην παρουσιάζουν την προηγουμένως παρατηρηθείσα αρχική μεταβολή της αντίστασης, αν και η ασκηθείσα πυκνότητα ρεύματος ήταν και πάλι ισχυρή. Αυτή η ένδειξη υποδηλώνει πως η πυροσυσσώματωση τους με την χρήση του λέιζερ είχε ολοκληρωθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Παρ' όλα αυτά, ο χρόνος μέχρι την καταστροφή τους προέκυψε πως είχε τιμές συγκρινόμενες με αυτές που παρατηρήθηκαν στα γυάλινα υποστρώματα, στα οποία ασκήθηκε πυκνότητα ρεύματος υψηλότερη κατά μία τάξη μεγέθους. Αυτή η συμπεριφορά ίσως να υποδηλώνει πως κατά την πυροσυσσώματωση με την χρήση λέιζερ, η σχεδόν ακαριαία θέρμανση του υλικού προκειμένου να επέλθει συσσωμάτωση δημιουργεί πολυκρυσταλλικό υλικό με

μικρότερους κόκκους από το αποτέλεσμα που επιτυγχάνεται με την βαθμιαία θέρμανση που παρέχει ο φούρνος στην αντίστοιχη διαδικασία.

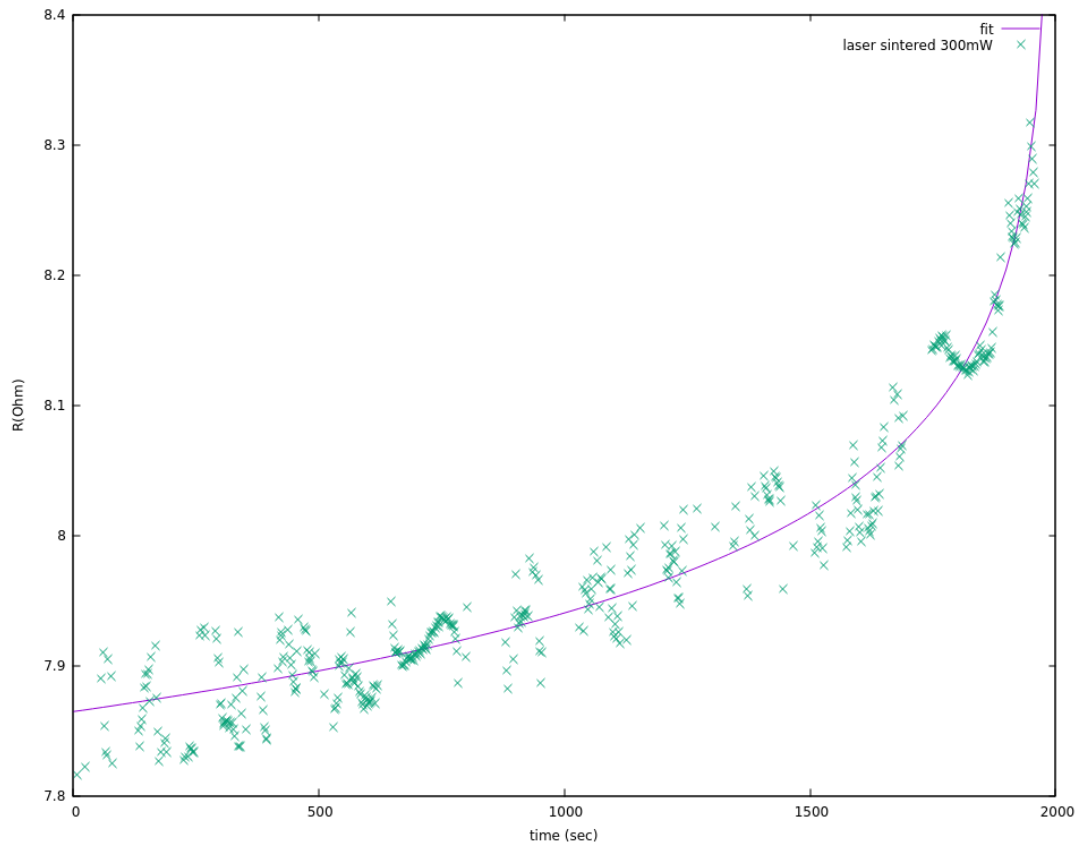


Εικόνα 44: Τιμές μέτρησης για δείγμα πυροσυσσωματωμένο με χρήση δέσμης λέιζερ ισχύος 300 mW

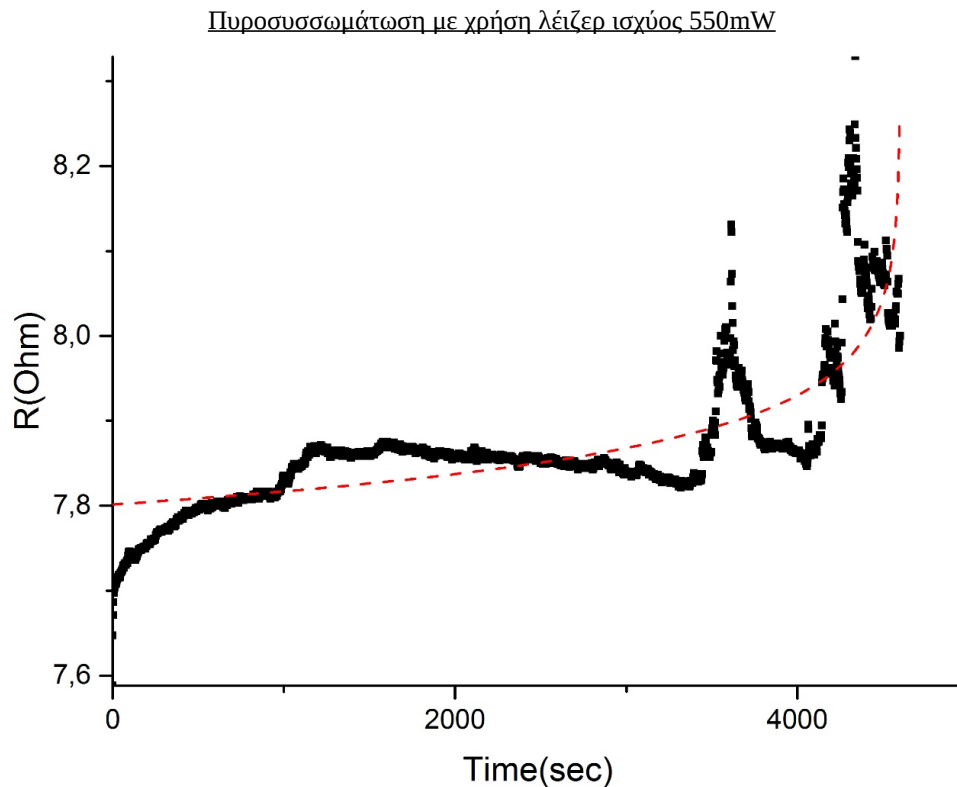
Όσον αφορά τις μετρήσεις, η ποιότητα της επαφής του δείγματος με τις ακίδες παρουσίασε διακύμανση ανάλογα με το υπόστρωμα. Στα ψημένα στον φούρνο δείγματα η επαφή ακίδας-τετράγωνου σημείου προσέφερε σταθερότερες μετρήσεις λόγω του περισσότερο ομοιόμορφου και λείου εκτυπωμένου αποτελέσματος.

Αντίθετα, στις πυροσυσσωματωμένες με την χρήση λέιζερ δομές, το ανάγλυφο του τετράγωνου σημείου επαφής ήταν επηρεασμένο από την δέσμη λέιζερ με αποτέλεσμα “λοφίσκους” και “κοιλιάδες” σε αυτό. Παρά τις τεχνικές αυτές δυσκολίες, οι οποίες γίνονται εμφανείς λόγω της ακρίβειας του μετρητικού οργάνου αλλά δεν επηρεάζουν την εξαγωγή συμπερασμάτων, το μοντέλο για τα πορώδη υλικά φάνηκε να επιβεβαιώνεται(Εικόνα 44).

Με την χρήση του προγράμματος Gniplot επιχειρήθηκε η “εξομάλυνση” των τιμών της Εικόνας 44. Δόθηκε έτσι ποιοτικά η εικόνα της πιστότητας των τιμών της αντίστασης ως προς το μοντέλο (Εικόνα 45).



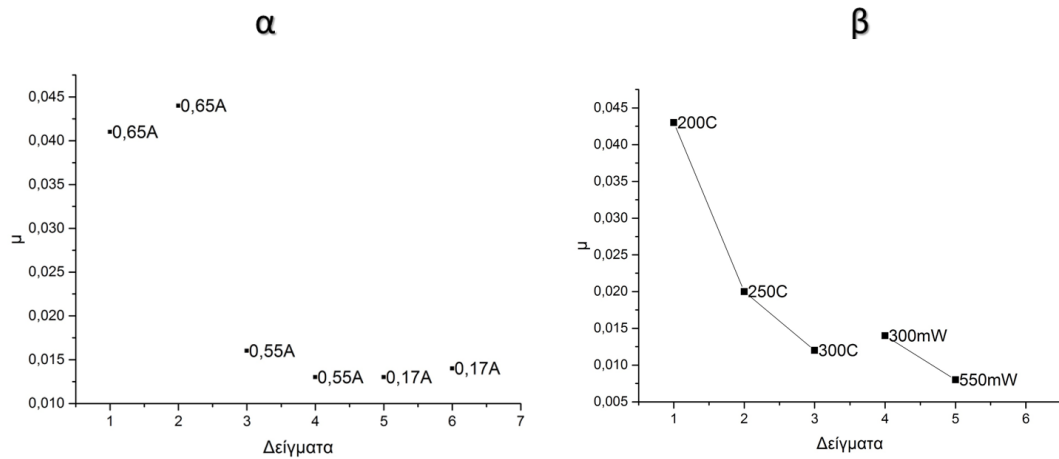
Εικόνα 45: Επιλογή σημείων για ανάδειξη με ποιοτικό τρόπο της επιτυχίας του μοντέλου



Εικόνα 46: Τιμές μέτρησης για δείγμα πυροσυσσωματωμένο με χρήση δέσμης λέιζερ ισχύος 550 mW

Είναι εμφανές, πως η δυσκολία παρακολούθησης του φαινομένου, στα δείγματα που είχαν υποστεί πυροσυσσωμάτωση με χρήση λέιζερ, επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την συμπεριφορά τους. Παρατηρήθηκε όμως πως υπολείπονται σε ακρίβεια των μετρήσεων που διενεργήθηκαν σε γραμμές εκτυπωμένες σε γυαλί(εικόνα 46).

Παρατηρήθηκε ακόμη πως υπάρχει εξάρτηση του εκθετικού παράγοντα μ με την τιμή του ρεύματος που ασκείται στο δείγμα όπως και από τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων. Ο παράγοντας μ όπως έχει αναφερθεί έχει εξάρτηση από την πυκνότητα ρεύματος, την θερμοκρασία του δείγματος και την πορωσιμότητα. Στην Εικόνα 47α φαίνεται πως ο παράγοντας μ εξαρτάται ισχυρά από την τιμή του ρεύματος, αφού σε διαφορετικά δείγματα φαίνεται να καθορίζεται κυρίως από αυτήν και μάλιστα με τρόπο μη γραμμικό. Αντίθετα, η σχέση του με τον τρόπο πυροσυσσωμάτωσης, για δείγματα στα οποία ασκήθηκε ίδια πυκνότητα ρεύματος, έχει πιο γραμμική συμπεριφορά (Εικόνα 47β).



Εικόνα 47: α) Παράγοντας πορωσιμότητας μ ως προς τιμές έντασης ρεύματος της δοκιμής σε διαφορετικά δείγματα β) Παράγοντας μ ως προς τεχνικές πυροσυσσωμάτωσης για σταθερή πυκνότητα ρεύματος

Όπως προαναφέρθηκε, το μοντέλο δεν λαμβάνει υπόψη:

1. Την εξέλιξη των πόρων στο υπό εξέταση υλικό
2. Την περίπτωση το υλικό να μην έχει υποστεί την ενδεδειγμένη επεξεργασία προκειμένου να αποκτήσει τις βέλτιστες ηλεκτρικές ιδιότητες.

Η δεύτερη παρατήρηση αφορά την συμπεριφορά του δείγματος στην αρχή των μετρήσεων, ενώ και οι δύο παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται από τον διαφανόμενο κυρίαρχο ρόλο που κατέχει η πυκνότητα ρεύματος στα αποτελέσματα των μετρήσεων.

5 Παρατηρήσεις-Συμπεράσματα

Οι σύγχρονες εξελίξεις στον τομέα της κατασκευής κυκλωμάτων αναδεικνύουν ως αναγκαιότητα την ολοένα εντονότερη ελαχιστοποίηση των διαστάσεών τους αλλά και την απλοποίηση της κατασκευής τους. Αυτές οι δύο κατευθύνσεις έχουν προσανατολίσει την έρευνα στην μελέτη νέων υλικών και στις διαδικασίες κατεργασίας τους. Η ηλεκτρο-μετανάστευση, αν και φαινόμενο αρκούντως μελετημένο, όσον αφορά τα συμπαγή υλικά και την συμπεριφορά τους σε ηλεκτρονικές διασυνδέσεις μικροκυκλωμάτων, φαίνεται να αποκτά νέο ερευνητικό ενδιαφέρον με την χρήση υλικών όπως νανοσωματίδια, νανοβελόνες, γραφένιο.

Για τα πορώδη υλικά που προκύπτουν από την χρήση μελανίων νανοσωματιδίων στις διάφορες τεχνικές εκτύπωσης διαφαίνεται πως η τιμή της αντίστασης σε όλο το μήκος τους ακολουθεί στατιστικό χαρακτήρα εν αντιθέσει με τα συμπαγή υλικά. Εξ αιτίας του γεγονότος αυτού και εφόσον το μοντέλο του Black προϋποθέτει από τα υλικά σταθερή συμπεριφορά, η χρησιμότητά του υποβαθμίζεται στην απλή εξαγωγή συμπερασμάτων ποιοτικού χαρακτήρα, με την χρήση των σχέσεων του.

Με βάση την επεξεργασία των μετρήσεων, ενώ φάνηκε πως η σχέση της θερμοκρασίας με τον λογαριθμικό χρόνο καταστροφής ακολουθεί το μοντέλο του Black, δεν παρατηρήθηκε το ίδιο και για τη σχέση του λογαριθμικού χρόνου με την λογαριθμική πυκνότητα ρεύματος. Το σημείο καταστροφής των δειγμάτων παρ' όλα αυτά συνέπιπτε με το υποδεικνυόμενο από την θεωρία, ως αυτό στο οποίο η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος και της θερμοκρασιακής κατανομής γίνεται μέγιστη.

Προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα πάνω στα πορώδη υλικά μας, υιοθετήθηκε ένα ημι-φαινομενολογικό μοντέλο που βασίζεται στην θεωρία διαφυγής. Αποδείχτηκε πως ανταποκρίνεται στα πειραματικά δεδομένα με πιο αποτελεσματικό τρόπο, αν και οι εκτιμήσεις που προσέφερε είχαν κυρίως ποιοτικό χαρακτήρα. Η προσέγγιση αυτή κατέδειξε πως ο τρόπος κατασκευής επέφερε αλλαγές στην συμπεριφορά του υλικού κατά την διάρκεια των τεστ ηλεκτρο-μετανάστευσης.

Το μοντέλο δεν κάλυψε βέβαια πλήρως την εξέλιξη του φαινομένου, γεγονός που έκανε την εμφάνιση του στην προσαρμογή της χαρακτηριστικής εξίσωσης με τα πειραματικά δεδομένα. Αφενός μεν, δεν λαμβάνει υπόψιν την εξέλιξη του μεγέθους των πόρων στα υπό εξέταση υλικά, ενώ αφετέρου, προϋποθέτει υλικά τα οποία έχουν υποστεί κατεργασία επιφέρουσα τις βέλτιστες ιδιότητες του δείγματος και αγνοεί το φαινόμενο της μεταβολής των ιδιοτήτων τους κατά την διάρκεια του τεστ.

Ο παράγοντας μ που ενυπάρχει στο μοντέλο, όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία, έχει εξάρτηση από την πορωσιμότητα, την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος και την θερμοκρασία εκτέλεσης του πειράματος. Κατά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψε πως η τιμή του καθορίστηκε κυρίαρχα από την ασκηθείσα πυκνότητα ρεύματος, συμπεριφορά λογική καθώς όπως φάνηκε η θερμοκρασία του δείγματος και η πορωσιμότητά του είχαν ισχυρή εξάρτηση από αυτήν. Στην περίπτωση μας, ο παράγοντας μ υπολογίστηκε σε δείγματα στα οποία ασκήθηκε ίδια πυκνότητα ρεύματος κι υπό συγκεκριμένη θερμοκρασία, ώστε να αναδειχθεί η εξάρτηση αποκλειστικά από τον τρόπο κατασκευής του δείγματος, με τις μεγαλύτερες του τιμές να συμπίπτουν με τους τρόπους πυροσυσσωμάτωσης που έχουν ως αποτέλεσμα περισσότερα κενά.

Οι θερμοκρασίες 250 °C και 300 °C είναι αυτές στις οποίες επιτυγχάνεται το καλύτερο αποτέλεσμα όσον αφορά την πυροσυσσωμάτωση με την χρήση φούρνου.

Σε αυτές τις θερμοκρασίες η πορωσιμότητα φαίνεται να λαμβάνει χαμηλή τιμή με αποτέλεσμα βέλτιστες ηλεκτρικές ιδιότητες. Η ισχύς των 500 mW για πυροσυσσωμάτωση με χρήση λέιζερ έδωσε αποτέλεσμα, ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητες, συγκρίσιμο με αυτό της βέλτιστης θερμοκρασίας για πυροσυσσωμάτωση με χρήση φούρνου.

Ένα χαρακτηριστικό που προέκυψε κατά την διάρκεια των πειραμάτων, είναι πως οι μεγάλες τιμές ρεύματος που απαιτείται να εφαρμοστούν στα δείγματα, έχουν ισχυρή εξάρτηση από το υπόστρωμα αυτών, μέσω του φαινομένου θέρμανσης Joule. Ως εκ τούτου, το διηλεκτρικό υπόστρωμα PEN δεν επέτρεψε την εφαρμογή υψηλών τιμών έντασης ρεύματος λόγω της θερμικής ευαισθησίας του, γεγονός που δυσχέρανε την εξέταση των εκτυπωμένων σε αυτό υλικών.

Καταληκτικά, παρακολουθώντας την μεταβολή της αντίστασης ως προς χρόνο, οι εκτυπωμένες σε γυαλί γραμμές υπέστησαν δεύτερο στάδιο πυροσυσσωμάτωσης, μετά από αυτό του φούρνου. Αντιθέτως, δεν επέδειξαν την ίδια συμπεριφορά οι εκτυπωμένες σε πλαστικό γραμμές. Συμπεραίνεται λοιπόν, πως η πυροσυσσωμάτωση με χρήση λέιζερ σε πλαστικό αποδίδει περισσότερο ολοκληρωμένα αποτελέσματα.

6 Μελλοντικοί στόχοι

- Αναβάθμιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται για την εξέταση του φαινομένου, τόσο ως προς το κομμάτι της απεικόνισης των δειγμάτων, όσο και ως προς την εφαρμογή της μεθόδου των τεσσάρων ακίδων, προκειμένου να εξαλειφθούν φαινόμενα παρασιτικά ως προς την απόκτηση των δεδομένων.
- Εξέταση ως προς το φαινόμενο της EM και άλλων μελανίων νανοσωματιδίων (χαλκού) αλλά και άλλων υλικών (νανοβελόνες, γραφένιο) .
- Ανάπτυξη μοντέλου προσομοίωσης ή στατιστικής μελέτης της εξέλιξης του μεγέθους των κόκκων του υλικού κατά την διάρκεια διαφόρων διεργασιών, σε συνέχεια της δουλειάς που έχει ήδη συντελεστεί ως προς την μοντελοποίηση της θερμικής διάχυσης στα δείγματα.
- Ενσωμάτωση στο μοντέλο των πορωδών υλικών της συμπεριφοράς των υλικών κατά την μεταβολή των κενών ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

7 Παράρτημα

Σημεία της διπλωματικής και εικόνες (31,32 κλπ) είναι κομμάτια δημοσίευσης open access σε επιστημονικό περιοδικό με κριτές³. Στην δημοσίευση συμμετείχε ως μέλος και ο γράφων την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Screenshot διαδικασίας προσαρμογής των δεδομένων των μετρήσεων αντίστασης-χρόνου στην εξίσωση της θεωρίας διαφυγής

Nonlinear Curve Fit (porosity (User)) (23/10/2018 22:14:31)

Parameters

		Value	Standard Error
B	R	4	0
	tf	214	0
	g	1,00788	8,19326E-4
	m	0,02015	5,29982E-4

Reduced Chi-sqr = 5,88382639258E-4
 COD(R²) = 0,9335356607261
 Iterations Performed = 7
 Total Iterations in Session = 10
 Fit converged. Chi-Sqr tolerance value of 1E-9 was reached.
 Some parameter values were fixed.

Statistics

	B
Number of Points	101
Degrees of Freedom	99
Reduced Chi-Sqr	5,88383E-4
Residual Sum of Squares	0,05825
Adj. R-Square	0,93286
Fit Status	Succeeded(100)

Fit Status Code :
 100 : Fit converged. Chi-Sqr tolerance value of 1E-9 was reached

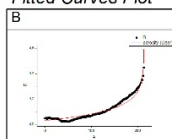
Summary

	R		tf		g		m		Statistics	
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	4	0	214	0	1,00788	8,19326E-4	0,02015	5,29982E-4	5,88383E-4	0,93286

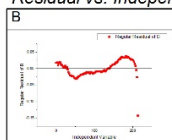
ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
B	Regression	2	1711,74058	855,87029	1,45462E6	0
	Residual	99	0,05825	5,88383E-4		
	Uncorrected Total	101	1711,79883			
	Corrected Total	100	0,87641			

Fitted Curves Plot



Residual vs. Independent Plot



Πακέτο εντολών κώδικα για την αυτοματοποίηση εύρεσης της κλίσης με την χρήση του προγράμματος Matlab

```
clc,clear all
parentdir='/home/gus/Desktop/pros_epeks';
% fakelos pou einai ta arxeia
cd(parentdir)
listing = dir(parentdir);
final_mat = cell(length(listing), 3);
for i=3:length(listing)
    tmp = load(listing(i).name);
    yy1 = tmp(:,2);
    FX = gradient(yy1);
    for j=1:length(FX)
        %orio mhdenismou klisewn
        if FX(j) < 0.00002
            FX(j) = 0;
        end
    end
    tmp = [tmp FX];
    out = tmp;
    out(any(tmp(:,3)==0,3),:) = [];
    if length(out(:,1)) > 3
        out = out(2:end-1,:);
    end
    x=out(:,1);
    y1 = out(:,2);
    %scatter(x,y1,25,'b','*')
    P = polyfit(x,y1,1);
    yfit = P(1)*x+P(2);
    P_new = polyfit(x,yfit,1);
    final_mat(i,1) = cellstr(listing(i).name);
    final_mat(i,2) = num2cell(P_new(1));
    final_mat(i,3) = num2cell(length(out(:,1)));
    %hold on;
    %plot(x,yfit,'r-.');
    clear tmp
end
final_mat = final_mat(~cellfun(@isempty, final_mat(:,1)), :);
% Name columns
N_columns = {'Name','Slope','NoP'};
% Merge Title columns with results
final_mat = [N_columns;final_mat];
```

Screenshot διαδικασίας εύρεσης κλίσης σε δεδομένα τάσης-έντασης που ανακτήθηκαν με την πειραματική διάταξη του EM test

```

G N U P L O T
Version 5.0 patchlevel 3   last modified 2016-02-21

Copyright (C) 1986-1993, 1998, 2004, 2007-2016
Thomas Williams, Colin Kelley and many others

gnuplot home:      http://www.gnuplot.info
faq, bugs, etc:   type "help FAQ"
immediate help:   type "help" (plot window: hit 'h')

Terminal type set to 'qt'
gnuplot> f(x)=a*x+b
gnuplot> fit f(x) 'IV_bfr_emtest_oven_200_3' via a,b
iter   chisq      delta/lim  lambda  a          b
  0  3.9694912000e+01  0.00e+00  8.23e-01  1.000000e+00  1.000000e+00
  1  4.9180366094e-02  -8.06e+07  8.23e-02  1.043606e-01  2.207482e-02
  2  2.7767392404e-06  -1.77e+09  8.23e-03  4.756230e-02  -2.675216e-05
  3  2.7621087768e-06  -5.30e+02  8.23e-04  4.752626e-02  -3.174911e-05
  4  2.7621087768e-06  -1.99e-08  8.23e-05  4.752626e-02  -3.174912e-05
iter   chisq      delta/lim  lambda  a          b
After 4 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 2.76211e-06
rel. change during last iteration : -1.9933e-13

degrees of freedom (FIT_NDF) : 28
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 0.000314081
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 9.86467e-08

Final set of parameters          Asymptotic Standard Error
=====
a = 0.0475263                    +/- 9.608e-05 (0.2022%)
b = -3.17491e-05                 +/- 5.734e-05 (180.6%)

correlation matrix of the fit parameters:
a      a      b
a      1.000
b      0.000  1.000
gnuplot> █

```

Πίνακας μετρήσεων

Sintering	Χρόνος καταστροφής (sec)	Συνεχές Ρεύμα (A)	Εμβαδόν Διατομής (cm ²)	Πυκνότητα Ρεύματος (A/cm ²)	Θερμοκρασία EM τεστ (K)
Φούρνος 150° C	2912	0.6	3.73 10 ⁻⁷	1.61 10 ⁶	346
Φούρνος 200° C	5140	0.55	3.73 10 ⁻⁷	1.47 10 ⁶	353
Φούρνος 200° C	4659	0.55	3.73 10 ⁻⁷	1.47 10 ⁶	353
Φούρνος 200° C	2897	0.65	3.73 10 ⁻⁷	1.74 10 ⁶	354
Φούρνος 200° C	2559	0.65	3.73 10 ⁻⁷	1.74 10 ⁶	355
Φούρνος 200° C	213	0.7	3.73 10 ⁻⁷	1.88 10 ⁶	356
Φούρνος 250° C	5321	0.55	3.73 10 ⁻⁷	1.47 10 ⁶	355
Φούρνος 250° C	1180	0.55	3.73 10 ⁻⁷	1.47 10 ⁶	359
Φούρνος 250° C	3467	0.6	3.73 10 ⁻⁷	1.61 10 ⁶	360
Φούρνος 250° C	2830	0.65	3.73 10 ⁻⁷	1.74 10 ⁶	360
Φούρνος 300° C	5177	0.55	3.73 10 ⁻⁷	1.47 10 ⁶	353
Φούρνος 300° C	3567	0.55	3.73 10 ⁻⁷	1.47 10 ⁶	354
Φούρνος 300° C	3210	0.65	3.73 10 ⁻⁷	1.47 10 ⁶	356
Φούρνος 300° C	2840	0.65	3.73 10 ⁻⁷	1.47 10 ⁶	357
Λέιζερ 300mW	1991	0.17	6.89 10 ⁻⁷	2.89 10 ⁵	363
Λέιζερ 300mW	2032	0.17	6.89 10 ⁻⁷	2.89 10 ⁵	361
Λέιζερ 550mW	4433	0.17	6.89 10 ⁻⁷	2.89 10 ⁵	362

Λέιζερ 550mW	4600	0.17	$6.89 \cdot 10^{-7}$	$2.89 \cdot 10^5$	363
-----------------	------	------	----------------------	-------------------	-----

Πίνακας 7

8 Βιβλιογραφία

- ¹Ringeisen, Spargo, & Wu, 2010
- ² S. Papazoglou et al. / Optics & Laser Technology 82 (2016) 163–169
- ³Zacharatos, F Theodorakos Selective Laser Sintering of laser printed Ag nanoparticle micropatterns at high repetition rates. 1–23 (2018).
- ⁴ Calvert, James. [Copper, Silver, and Gold](#). University of Denver. 2002
- ⁵ Ascroft, N.M. Mermin (1976)
- ⁶J.R. Black, Electromigration—a brief survey and some recent results, IEEE Trans. Electron Devices ED-16 4 (1969)
- ⁷Advances in Laser Materials Processing: Technology, Research and Applications
- ⁸ Electromigration in thin-film interconnection lines:models, methods and results
Andrea Scorzoni
- ⁹ C. M. Tan and A. Roy, “Electromigration in ULSI interconnects,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 58, no. 1–2, pp. 1–75, 2007
- ¹⁰I.A. Blech, Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride, J. Appl. Phys. 47 (1976) 1203–1208
- ¹¹S. Vaidya, T.T. Sheng, A.K. Sinha, Linewidth dependence of electromigration in evaporated Al–0.5%Cu, Appl. Phys. Lett. 30 (1980) 464–466
- ¹²Kinsbron, A model for the width dependence of electromigration lifetimes in aluminum thin-film strips, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 968–970
- ¹³A. Christou, Electromigration and Electronic Degradation, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994
- ¹⁴R. Grone, Current-induced marker motion in copper, J. Phys. Chem. Solids 20 (1961) 88–93
- ¹⁵A.H. Verbruggen, Fundamental questions in the theory of electromigration, IBM J. Res. Dev. 32 (1988) 93–98
- ¹⁶ I.A. Blech, E. Kinsbron, Electromigration in thin gold films on molybdenum surfaces, Thin Solid Films 25 (1975) 327–334.
- ¹⁷M. Shatzkes, J.R. Lloyd, A model for conductor failure considering diffusion concurrently with electromigration resulting in a current exponent of 2, J. Appl. Phys. 59 (1986) 3890–3893
- ¹⁸ J.J. Clement, J.R. Lloyd, Numerical investigations of the electromigration boundary value problem, J. Appl. Phys. 71 (1992) 1729–1731
- ¹⁹ R. Kircheim, U. Kaeber, Atomistic and computer modelling of metallization failure of integrated circuits by electromigration, J. Appl. Phys. 70 (1991) 172–181
- ²⁰S.R. DeGroot, Théorie Phénoménologique De L’effet Soret, Physica 9 (1942) 699–708
- ²¹ R.S. Sorbello, Microscopic driving forces for electromigration, in: Proceedings of the

MRS, vol. 427, 1996, p. 73

²²S Gjostein, Diffusion American Society for Metals Proceedings, 1973, pp. 241-274

²³A. Mogro-Campero, Simple estimation of electromigration failure in metallic thin films, J. Appl. Phys. 53 (1982) 1224–1225

²⁴H.U. Schreiber, Activation energies for the different electromigration mechanisms in aluminum, Solid-State Electron. 24 (1981) 583–589

²⁵Journal of Applied Physics 94, 5451 (2003)

²⁶M.Y. Yan, K.N. Tu, A.V. Vairagar, S.G. Mhaisalkar, A. Krishnamoorthy, A direct measurement of electromigration induced drift velocity in Cu dual damascene interconnects, Microelectron. Reliab. 46 (2006) 1392–1395

²⁷H.A. Schafft, T.C. Staton, J. Mandel, J.D. Shott, Reproducibility of electromigration measurements, IEEE Trans. Electron Devices ED-34 (1987) 673–681

²⁸ASTM Standard Guide for Design of Flat, Straight-Line Test Structures for Detecting Metallization Open-Circuit or Resistance-Increase Failure Due to Electromigration, F 1259-89, Annual Book of ASTM Standards, vol. 10.04

²⁹B.J. Root, T. Turner, Wafer-level electromigration tests for production monitoring, in: Proceedings of the IRPS, IEEE, 1985, pp. 100–107

³⁰R. Rosenberg, L. Berenbaum, Resistance monitoring and effects of nonadhesion during electromigration in aluminum films, Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 201–204

³¹Electromigration and morphological changes in Ag nanostructures A Chatterjee et al 2018 J. Phys.: Condens. Matter 30 084002

³²A percolative approach to investigate electromigration failure in printed Ag structures Zhao Zhao, Avinash Mamidanna, Christopher Lefky, Owen Hildreth, and T. L. Alford(2017)

³³C. Pannetta, L. Reggiani, and G. Trefan, Phys. Rev. Lett. 84, 5006 (2000)

³⁴<http://www.lope-c.com>, accessed 20th January 2010

³⁵Special issue on “Solar Cells”, ed. R. A. J. Jansen and M. Gratzel, J. Mater. Chem., 2009, 19, 5261

³⁶C. C. Ho, K. Murata, D. A. Steingart, J. W. Evans and P. K. Wright, J. Micromech. Microeng., 2009, 19, 094013.

³⁷Y. Yoshioka and G. E. Jabbour, Synth. Met., 2006, 156, 779.

³⁸D. Kim, S. Jeong, S. Lee, B. Kyun Park and J. Moon, Thin Solid Films, 2007, 515, 7692.

³⁹V. R. Marinov, Y. A. Atanasov, A. Khan, D. Vaselaar, A. Halvorsen, D. L. Schulz and D. B. Chrisey, IEEE Sens. J., 2007, 7, 937.

⁴⁰S. B. Fuller, E. J. Wilhelm and J. M. Jacobson, J. Microelectromech.Syst., 2002, 11, 54.

- ⁴¹ J. Perelaer *et al.*, “Printed electronics: The challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 39, pp. 8446–8453, 2010
- ⁴²Advances in Laser Materials Processing: Technology, Research and Applications
- ⁴³M. Layani, M. Grouchko, O. Milo, I. Balberg, D. Azulay and S. Magdassi, *ACS Nano*, 2009, 3, 3537.
- ⁴⁴Calvert, James. [Copper, Silver, and Gold](#). University of Denver. 2002
- ⁴⁵Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials Jolke Perelaer, Patrick J. Smith, Dario Mager, Daniel Soltman, Steven K. Volkman, Vivek Subramanian, Jan G. Korvink and Ulrich S. Schubert 2010
- ⁴⁶C.-A. Lu, P. Lin, H.-C. Lin and S.-F. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007,46, 251
- ⁴⁷G. H. McKinley and M. Renardy, “Wolfgang von Ohnesorge,” *Phys. Fluids*, vol. 23, no. 12, 2011
- ⁴⁸ Braudy, R.S, Laser Writing (1969)
- ⁴⁹ J. Bohandy, B. Kim, and F. J. Adrian, *J. Appl. Phys.*, 60, 1538, (1986)
- ⁵⁰ Krause, Stephan & Miclea, Paul-Tiberiu & Seifert, Gerhard. (2015). Selective Femtosecond Laser Lift-off Process for Scribing in Thin-film Photovoltaics. *Journal of Laser Micro / Nanoengineering*. 10. 274-278. 10.2961/jlmn.2015.03.0007.
- ⁵¹Spraying dynamics in continuous wave laser printing of conductive inks Pol Sopena, Sergio González-Torres, Juan Marcos Fernández-Pradas & Pere Serra *Scientific Reports* volume 8, Articlenumber:7999 (2018)
- ⁵²Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials Jolke Perelaer, Patrick J. Smith, Dario Mager, Daniel Soltman, Steven K. Volkman, Vivek Subramanian, Jan G. Korvink and Ulrich S. Schubert 2010
- ⁵³Electromigration in thin-film interconnection lines: models, methods and results Andrea Scorzoni
- ⁵⁴ A Chatterjee et al 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* 30 084002