

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών & Φυσικών Επιστημών Τομέας Φυσικής

Χρήση ηλεχτρονιχής λιθογραφίας για επιλεχτιχή τοποθέτηση νανοσωματιδίων

Σπυρίδων Σταθόπουλος

Μεταπτυχιακή εργασία Δ.Π.Μ.Σ "Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις" Υπεύθυνος καθηγητής: Τσουκαλάς Δημήτριος

A0hna 2011

Χρήση ηλεκτρονικής λιθογραφίας για επιλεκτική τοποθέτηση νανοσωματιδίων Σπυρίδων Σταθόπουλος Μεταπτυχιακή Εργασία

Abstract

Purpose of this work is to present the use of electron beam lithography for the selective deposition of metallic nanoparticles. Electron beam lithography is a well investigated technique for the creation of ultra-small structures in contrast to the conventional optical lithography. On the other hand metallic nanoparticles are a topic of thorough investigation due to their breadth of applications in many fields of modern science.

In the first place, we make an extended presentation of the special properties of the nanoparticles due to the influence of quantum size effect. We focus mainly on transport phenomena and, to a lesser extent, on their optical properties. Also, we extensively present methods of synthesis of metallic nanoparticles and more specifically physical vapour deposition techniques that allow tight control of both their size distribution and the film density.

Secondly, we present fundamental issues of electron optics as they arise from their very small de Broglie wavelength that electrons have when they are accelerated. Moreover, we analyze the way that electrons interact with matter and provide and extensive review of electron beam lithography for the exposure of a polymer resist from a finely focused electron beam.

Finally, we use the electron beam lithography technique to selectively place nanoparticles produced by a vacuum magnetron sputtering system with condensation zone. Also, we present the electrical characterization of fine stripes consisting of platinum nanoparticles and patterned by e-beam lithography.

Περίληψη

Σχοπός αυτής της εργασίας είναι η παρουσίαση της χρήσης της ηλεκτρονικής λιθογραφίας για την επιλεκτική τοποθέτηση μεταλλικών νανοσωματιδίων. Η ηλεκτρονική λιθογραφία είναι μια καλά μελετημένη τεχνική για τη δημιουργία πολύ μικρών δομών που υπερτερεί σημαντικά έναντι της κλασικής οπτικής λιθογραφίας. Παράλληλα τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας λόγω της μεγάλης ευρύτητας των εφαρμογών του σε πολλούς κλάδους της σύγχρονης επιστήμης.

Αρχικά γίνεται μία εκτεταμένη παρουσίαση των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που έχουν τα νανοσωματίδια λόγω του γεγονότος ότι το μέγεθός τους πλησιάζει αρκετά την ατομική κλίμακα. Δίνεται έμφαση κυρίως στις ηλεκτρονικές ιδιότητες και σε έναν μικρότερο βαθμό στα οπτικά τους χαρακτηριστικά. Επίσης στεκόμαστε εκτεταμένα στον τρόπο παραγωγής μεταλλικών νανοσωματιδίων και κυρίως στις φυσικές μεθόδους συμπύκνωσης από ατμό που παρέχουν καλό έλεγχο τόσο του μεγέθους όσο και της πυκνότητας των νανοσωματιδίων.

Στη συνέχεια, παρουσιάζουμε βασικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν την οπτική των ηλεκτρονίων και προέρχονται από το πολύ μικρό μήκος κύματος de Broglie που έχουν όταν επιταχύνονται συγκριτικά με το μήκος κύματος των φωτονίων. Σε δεύτερη φάση περιγράφουμε τους τρόπους αλληλεπίδρασης τους με την ύλη και δίνουμε μια αναλυτική ανασκόπηση της τεχνικής της ηλεκτρονικής λιθογραφίας στεκόμενοι στα βασικά σημεία που χαρακτηρίζουν την έκθεση πολυμερικών ρητινών σε ηλεκτρονικές δέσμες.

Τέλος, αξιοποιούμε την τεχνική της ηλεκτρονικής λιθογραφίας για να τοποθετήσουμε επιλεκτικά νανοσωματίδια που παράγονται από ένα σύστημα magnetron sputtering με ζώνη συμπύκνωσης ενώ παράλληλα παρουσιάζουμε και τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό λεπτών γραμμών νανοσωματιδίων πλατίνας.

Copyright© 2011 Σπυρίδων Σταθόπουλος Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Το παρόν χείμενο παρέχεται υπό τους όρους της άδειας χρήσης "Creative Commons by Attribution"¹. Επιτρέπεται η αντιγραφή, ελεύθερη αναδιανομή χαι τροποποίηση του παρόντος έργου εφόσον διατηρείται εμφανώς η αναφορά στον αρχικό δημιουργό.

http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/

Ευχαριστίες

Καμία εργασία, όσο μικρή ή ασήμαντη μπορεί να φαίνεται ότι είναι, δεν είναι δυνατόν να ολοκληρωθεί χωρίς τη βοήθεια και υποστήριξη τρίτων, ειδικά στον κλάδο της εφαρμοσμένης έρευνας. Έτσι και αυτή η εργασία θα ήταν αδύνατον να ολοκληρωθεί χωρίς τη συμβολή ενός συνόλου ατόμων. Ξεκινώντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, Δρ. Δημήτρη Τσουκαλά για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του κατά την εξέλιξη της εργασίας ιδιαίτερα στις δυσκολίες οι οποίες αναπόφευκτα εμφανίστηκαν. Επίσης ευχαριστώ τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Joseph L. Tanner για την αστείρευτη υπομονή του και τη βοήθεια του στις επιμεταλλώσεις και τις εναποθέσεις νανοσωματιδίων. Οφείλω, επίσης, να αναφέρω τη σημαντικότατη συμβολή του μεταδιδακτορικού ερευνητή Δρ. Αντώνη Ολζιέρσκι του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής, ΕΚΕΦΕ «Δ», του οποίου η εμπειρία με την ηλεκτρονική λιθογραφία ήταν μεγάλης σημασίας για την εξοικείωσή μου τόσο με την τεχνική όσο και με τις περιφερειακές διαδικασίες που απαιτούνται. Αχόμα θα πρέπει οπωσδήποτε να αναφέρω τη συμβολή ανθρώπων του εργαστήριου κυρίως των ΥΔ Βαγγέλη Σκοτάδη και Δρ. Σταυρούλας Κολιοπούλου για τη βοήθεια τους και καθημερινή συνεργασία. Τέλος, θα ήταν αδύνατο να μην ευχαριστήσω τους γονείς μου που όλα αυτά τα χρόνια κατά τη διάρχεια των σπουδών μου με στήριξαν χωρίς διαμαρτυρία παρά τις αδιαμφισβήτητα δύσκολες συνθήκες.

П	Περιεχομενα						
		1					
1	Νανοσωματίδια: Ιδιότητες και σύνθεση						
	1.1	Η μετα	άβαση στη νανοκλίμακα	3			
	1.2	Η επίδραση του κβαντικού περιορισμού στα μέταλλα					
	1.3	β Ηλεκτρικά φαινόμενα μεταφοράς					
		1.3.1	Φραγμός Coulomb	7			
		1.3.2	Αγωγιμότητα ενός ηλεκτρονίου	8			
		1.3.3	Αγωγιμότητα υμενίου νανοσωματιδίων	10			
	1.4	Οπτικ	ές ιδιότητες	13			
		1.4.1	Σκέδαση	13			
		1.4.2	Πλασμονική ταλάντωση	14			
	1.5	5 Σύνθεση νανοσωματιδίων					
		1.5.1	Αναγωγή υδατικού διαλύματος ΗΑυCl₄∙4Η₂Ο για παραγωγή να-				
			νοσωματιδίων χρυσού	18			
		1.5.2	Συμπύκνωση στην αέρια φάση	19			
		1.5.3	Ιοντοβόληση (sputtering)	21			
		1.5.4	Συστήματα ιοντοβόλησης	24			
2	Οπτική ηλεκτρονιών & ηλεκτρονική λιθογραφία						
	2.1	Σύντομη αναδρομή					
	2.2	Η οπτική των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων					
	2.3	β Φακοί ηλεκτρονίων					
		2.3.1	Ηλεκτροστατικοί φακοί	39			
		2.3.2	Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί	43			
		2.3.3	Εκτροπές φακών	45			
	2.4	Αλληλ	ιεπίδραση ηλεκτρονίων με την ύλη	47			
		2.4.1	Ελαστικές σκεδάσεις	48			

		2.4.2	Ανελαστικές σκεδάσεις	49			
	2.5	Ηλεκτ	ρονική λιθογραφία	53			
		2.5.1	Οι περιορισμοί της οπτικής λιθογραφίας	53			
		2.5.2	Η χρήση ηλεκτρονικής δέσμης	56			
		2.5.3	Η επίδραση των χαρακτηριστικών της διάταξης	58			
		2.5.4	Η δόση της ακτινοβολίας	62			
		2.5.5	Ρητίνες ηλεκτρονικής λιθογραφίας	63			
		2.5.6	Proximity effect	68			
3	Επιλεκτική εναποθέση νανοσωματιδιών						
	3.1	Προπαρασκευαστικές διαδικασίες					
	3.2	2 Η ρουτίνα της λιθογραφίας					
	3.3	Μορφοποίηση του υμενίου των νανοσωματιδίων					
	3.4	Ηλεκτ	ρικός χαρακτηρισμός δομών νανοσωματιδίων	87			
	Епіл	\ογοΣ		97			
۸.	ΝΑΦΟΡΕΣ & ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ						

Πϱόλογος

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παρουσίαση της μεθόδου της ηλεκτρονικής λιθογραφίας για τη μορφοποίηση και ελεγχόμενη εναπόθεση λεπτών μεταλλικών υμενίων από νανοσωματίδια. Η ηλεκτρονική λιθογραφία είναι μια καλά μελετημένη και αποδεδειγμένα χρήσιμη διαδικασία για την κατασκευή δομών που υπό άλλες συνθήκες δεν θα ήταν δυνατή με τη χρήση συμβατικών μεθόδων οπτικής λιθογραφίας. Είναι γεγονός, ότι μετά από 40 και πλέον χρόνια η οπτική λιθογραφία έχει ξεπεράσει κάθε πρόβλεψη σχετικά με τις δυνατότητές της. Ειδικότερα με τη χρήση συστημάτων projection, διηλεκτρικά υψηλού δείχτη διάθλασης ανάμεσα στη μάσχα και το υπόστρωμα (immersion lithography), καθώς και πηγές φωτός μήκους κύματος μικρότερο των 200 nm μπορούμε να πετύχουμε feature sizes μιχρότερα από 30 nm. Ωστόσο, όσο μεγαλώνουν οι προσδοχίες για μιχρότερα χαραχτηριστιχά μεγέθη και ταχύτερα τρανζίστορ και μνήμες είναι γεγονός ότι νεότερες τεχνικές σχηματοποίησης απαιτούνται. Η λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης είναι μία από αυτές. Από την άλλη τα μεταλλικά νανοσωματίδια αποτελούν αντικείμενο συνεχιζόμενης έρευνας λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους σε σχέση με τα συμπαγή υλικά, καθώς και την πλειάδα εφαρμογών τους σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών, όπως, για παράδειγμα, η κατάλυση και η βιοχημική ανίχνευση.

Στο πρώτο χεφάλαιο αυτής της εργασίας παρουσιάζεται μια εισαγωγή στις ιδιαίτερες ιδιότητες χαθώς και στους τρόπους παρασχευής των νανοσωματιδίων με έμφαση στη φυσιχή εναπόθεση από ατμό (PVD - Physical Vapor Deposition) και πιο συγχεχριμένα με τη χρήση ενός συστήματος magnetron sputtering. Η τεχνιχή αυτή επιτρέπει χαλό έλεγχο της πυχνότητας χαι της ομοιομορφίας του εναποτιθέμενου υμενίου νανοσωματιδίων.

Αντικείμενο του δεύτερου κεφαλαίου είναι η μελέτη της λιθογραφίας με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων καθώς και οι βασικές αρχές της οπτικής των ηλεκτρονίων. Η χρήση μιας καλά εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων για την έκθεση πολυμερικών ρητινών υπερτερεί της κλασικής οπτικής λιθογραφίας καθώς το όριο περίθλασης των ηλεκτρονίων είναι τάξεις μεγέθους μικρότερο σε σύγκριση με τα φωτόνια. Για να λάβουμε μια σωστή έχθεση απαιτείται χαλή χατανόηση της υποχείμενης οπτιχής χαι χινητιχής των ηλεχτρονίων χαθώς χαι της αλληλεπίδρασής τους με την ύλη.

Τέλος, στο τρίτο κεφάλαιο θα συνδυάσουμε τις δύο τεχνικές του magnetron sputtering και της ηλεκτρονικής λιθογραφίας ώστε να μορφοποιήσουμε το υμένιο των νανοσωματιδίων σε λεπτές γραμμές. Ακόμα, θα παρουσιάσουμε τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό αυτών των δομών αναπτύσσοντας επαφές με διάφορες αποστάσεις ηλεκτροδίων επίσης με τη χρήση ηλεκτρονικής λιθογραφίας.

1

Νανοσωματίδια: Ιδιότητες χαι σύνθεση

Αντιχείμενο του πρώτου χεφαλαίου είναι η συζήτηση των ιδιαίτερων χαραχτηριστιχών που διέπουν τα νανοσωματίδια χαθώς χαι οι διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί η σύνθεσή τους.

1.1 Η μετάβαση στη νανοκλίμακα

Η βασική αρχή που έχουμε από τη κβαντομηχανική σχετικά με τη δομή του ατόμου υπαγορεύει την ύπαρξη καλά διαχωρισμένων ενεργειακών βαθμίδων. Όταν μεταβαίνουμε από ένα άτομο σε ένα μαχροσχοπιχό υλιχό γνωρίζουμε ότι οι ενεργειακές στάθμες όλων των ατόμων που το απαρτίζουν συγκροτούν τις λεγόμενες ενεργειαχές ζώνες. Σε αυτή την περίπτωση, λόγω των συνεχών αλληλοεπικαλυπτόμενων ενεργειακών σταθμών των ατόμων το ενεργειακό φάσμα του υλιχού μπορεί να θεωρηθεί ουσιαστιχά συνεχές χαθώς η απόσταση ανάμεσα στις ενεργειαχές στάθμες, πλέον, είναι μιχρότερη από το όριο του kT. Όταν, όμως, η χαραχτηριστιχή διάσταση μιας δομής πλησιάζει το μέγεθος του μήχους χύματος de Broglie των ηλεχτρονίων σθένους, τότε το υλικό παύει να συμπεριφέρεται σα συμπαγές χαι εμφανίζει ιδιότητες που είναι ενδιάμεσες μεταξύ ατόμου και μακροσκοπικού υλικού (Alivisatos [1]). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται κβαντικός περιορισμός (quantum size effect) και μια απλοποιημένη επεξήγηση της επίδρασής του στις ενεργειαχές στάθμες ενός ημιαγωγιχού υλιχού φαίνεται στο σχήμα 1.1. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ένα νανοσωματίδιο (το οποίο ουσιαστικά είναι ένα κβαντικά περιορισμένο σύστημα και ως προς τις τρεις διαστάσεις του) διαχριτοποιεί τις ενεργειαχές στάθμες που στην περίπτωση που θα ήταν ένα συμπαγές υλικό θα ήταν συνεχείς υπό τη μορφή ζωνών. Είναι λογικό να αναμένουμε ότι οι ιδιότητες ενός τέτοιου υλικού θα είναι κατ' επέκταση ενδιάμεσες μεταξύ συμπαγούς και ατομικού και θα εξαρ-



Σχήμα 1.1: Απλοποιημένο διάγραμμα της διαφοροποίησης της κατανομής των ενεργειακών σταθμών ενός ημιαγωγού αυξανομένου του χαρακτηριστικού μεγέθους.

τώνται τόσο από το είδος του υλιχού όσο χαι από το μέγεθος του σωματιδίου και το σχήμα του (Brust and Kiely [2]). Στο σχήμα 1.2 μπορούμε να δούμε τις αλλαγές στις οποίες υπάγεται η διάταξη των ηλεχτρονιχών ζωνών χαθώς χαι η πυχνότητα χαταστάσεων χαθώς οι περιορισμοί στις διαστάσεις του αυξάνονται.



Σχήμα 1.2: Μεταβολή ενέργειας και πυκνότητας καταστάσεων κατά τη μετάβαση από συμπαγές υλικό (3D) σε νανοσωματίδιο (0D).

1.2 Η επίδραση του κβαντικού περιορισμού στα μέταλλα

Για την μελέτη της αγωγιμότητας στα μέταλλα, η συνήθης αντιμετώπιση του προβλήματος προϋποθέτει την ύπαρξη συνεχών ενεργειαχών ζωνών, χάτι το οποίο όντως ισχύει για μαχροσχοπικά υλικά. Ωστόσο, τα μικρά μεταλλικά σωματίδια έχουν σημαντικά μικρότερο αριθμό διαθέσιμων ηλεκτρονίων αγωγιμότητας σε σύγχριση με το συμπαγές μέταλλο. Η βασική θεωρία για τη μελέτη αυτής της χατάστασης αναπτύχθηκε από τον Kubo χαι τους συνεργάτες του (Kubo [3], Kawabata and Kubo [4]). Παραδοχή αυτής της θεωρίας είναι ότι η –σταθερή– απόσταση ανάμεσα σε δύο γειτονικές ενεργειαχές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με τον όγκο του μεταλλικού σωματιδίου. Για σωματίδια μεγέθους 10 nm αυτή η απόσταση αντιστοιχεί σε διαφορά θερμοχρασίας 1 K (δηλαδή k Joule). Κατά το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων το επίπεδο της στάθμης Fermi εξαρτάται μόνο από τη πυχνότητα φορέων n σύμφωνα με τη σχέση,

$$E_f = \hbar^2 \left(\frac{3\pi^2 n}{2m}\right)^{2/3} \tag{1.1}$$

δηλαδή είναι ανεξάρτητη από τις διαστάσεις του υλικού υπό μελέτη. Καθώς, όμως, οι διαστάσεις του υλικού μικραίνουν, ακριβώς λόγω της μικρότερης διαθεσιμότητας ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, οι κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες (σε θερμοκρασία T = 0) είναι λιγότερες. Εφόσον, όλες οι καταστάσεις μέχρι την E_f είναι κατειλημμένες και η θέση της E_f είναι σταθερή τότε η απόσταση (ή παράγοντας Kubo), δ, ανάμεσα στις ενεργειακές καταστάσεις θα πρέπει να μεγαλώνει με τη μείωση των διαστάσεων· συγκεκριμένα

$$\delta = \frac{4E_f}{3N} \propto V^{-1} \tag{1.2}$$

Αν μπορούσαμε να πραγματοποιήσουμε τα σχετικά πειράματα για ένα ηλεκτρικά ουδέτερο¹ σωματίδιο σε θερμοκρασία τόσο χαμηλή ώστε $kT \ll \delta$ και $\tau \ll \hbar/\delta$ (όπου τ ο χρόνος ζωής της εκάστοτε στάθμης) θα βρίσκαμε ότι η

 $^{^1}$ Ούτως ώστε $kT \ll W pprox {
m e}^2/d$, όπου W το έργο εξαγωγής και d η διάμετρος

ενέργεια Fermi θα βρισκόταν ανάμεσα σε δύο γειτονικές οξείες ενεργειακές στάθμες και η συμπεριφορά του νανοσωματιδίου θα ήταν μη μεταλλική. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τέτοιες ώστε $kT \gg \delta$, η συμπεριφορά του νανοσωματιδίου θα είναι και πάλι μεταλλική, οπότε και η σχέση της ειδικής θερμότητάς του με τη θερμοκρασία θα είναι γραμμική ($C \propto k^2 T$, Kittel [5]). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η κατάσταση αντιστρέφεται και η εξάρτηση είναι πλέον εκθετική

$$C = k \exp\left(\frac{-\delta}{kT}\right) \tag{1.3}$$

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ο παράγοντας δ έχει τιμές της τάξης των 10 meV, οπότε οι μεταλλικές ιδιότητες του υλικού διατηρούνται.

Πρέπει να επισημάνουμε ότι υπεισέρχεται αχόμα χαι ένας στατιστιχός παράγοντας στον χαθορισμό του χάσματος δ χαι προέρχεται από την μη ομοιομορφία του εχάστοτε νανοσωματιδίου. Δεν είναι παράλογο, άλλωστε, να θεωρήσουμε ότι δεν είναι δυνατόν να υπάρξει ένα απόλυτα σφαιριχό νανοσωματίδιο. Συνεπώς, αυτές οι μιχροσχοπιχές διαφορές στην τραχύτητα του σωματιδίου δημιουργούν ένα τυχαίο δυναμιχό που προχαλεί μια τοπιχή άρση του εχφυλισμού των τροχιαχών που θα είχαμε όταν έχουμε να μελετήσουμε ένα απόλυτα συμμετριχό σωματίδιο. Ο Kubo εισήγαγε μια πυχνότητα πιθανότητας για να διαχωριστεί μια δεδομένη ενεργειαχή στάθμη σε n διαφορετιχές με απόσταση Δ. Ουσιαστιχά πρόχειται για μια χατανομή τύπου Poisson η οποία εξαρτάται από τον παράγοντα δ.

$$P_n(\Delta) = \frac{1}{n!\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^n \exp\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)$$
(1.4)

Η παραπάνω μελέτη, προϋποθέτει ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση ανάμεσα στις ενεργειακές στάθμες που δημιουργούνται. Στην πραγματικότητα αυτό δεν ισχύει, και η ακριβής αντιμετώπιση του προβλήματος είναι σημαντικά πιο πολύπλοκη (Kubo *et al.* [6]).

1.3 Ηλεκτρικά φαινόμενα μεταφοράς

Η μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω πολύ μικρών δομών χαρακτηρίζεται από τη κβάντωση τόσο του φορτίου όσο και της ενέργειας. Η επίδραση της κβάντωσης του φορτίου παίζει σημαντικό ρόλο όταν η ίδια χωρητικότητα της δομής, η οποία είναι ανάλογη της τυπικής διάστασής της, είναι εξαιρετικά μικρή (Schmid [7]). Όταν η χωρητικότητα είναι πολύ μικρή τότε η ενέργεια που απαιτείται για την φόρτιση της δομής με έναν επιπλέον φορέα αγωγιμότητας ξεπερνάει τη θερμική ενέργεια που παρέχεται. Συνεπώς ένας φορέας δεν μπορεί να μεταφερθεί στη νανοδομή. Το φαινόμενο αυτό καλείται φραγμός Coulomb (Coulomb blockade).

1.3.1 Φραγμός Coulomb

Τα πρώτα πειράματα στα οποία παρατηρήθηκε το φαινόμενο του φραγμού Coulomb αφορούσαν την εμφύτευση μεταλλικών σωματιδίων νανομετρικής κλίμακας σε μια επαφή μετάλλου-μονωτή-μετάλλου (Lambe and Jaklevic [8]), προϋποθέτοντας ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι καλά απομονωμένα από τις μεταλλικές περιοχές. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε μια μη φυσιολογική συμπεριφορά της αντίστασης, κάτι το οποίο αποδόθηκε στην πολύ μικρή χωρητικότητα των νανοσωματιδίων, η οποία στην υπερ-απλουστευμένη προσέγγιση ενός τελείως σφαιρικού σωματιδίου διαμέτρου d είναι $C = 2π \epsilon \epsilon_0 d$.



Σχήμα 1.3: Γραφική αναπαράσταση του φραγμού Coulomb. Κάτω από τη θερμοκρασία για θερμική διέγερση φορέων, είναι αδύνατη η μετάβαση ενός φορέα μέσω του φραγμού χωρίς διαφορά δυναμικού.

Η ενέργεια που απαιτείται για να φορτιστεί ένα τέτοιο σωματίδιο με έναν επιπλέον φορέα είναι

$$E_c = \frac{e^2}{2C} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \tag{1.5}$$

και μπορεί να ξεπερνά το όριο του kT. Έτσι για ένα σφαιρικό σωματίδιο διαμέτρου 10 nm, σε διηλεκτρικό μέσο με $\epsilon = 4$ απαιτείται ενέργεια $E_c = 18$ meV. Αυτό σημαίνει ότι για θερμοκρασία μικρότερη των 200 K είναι αδύνατη η φόρτιση της δομής θερμικά με έναν επιπλέον φορέα και απαιτείται διαφορά δυναμικού $|V_b| > |e|/2C$ για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο. Αν η απομόνωση από τις μεταλλικές περιοχές είναι αρκετά καλή τότε με αυτό τον τρόπο μπορεί να παγιδεύεται μόνο ένας φορέας στο νανοσωματίδιο.

1.3.2 Αγωγιμότητα ενός ηλεκτρονίου

Άμεση εφαρμογή του παραπάνω φαινομένου είναι η ύπαρξη αγωγιμότητας μέσω μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου από και προς ένα μεταλλικό (ή ημιαγωγικό) νανοσωματίδιο (single electron tunneling). Σε αυτή την αρχή βασίζεται η λειτουργία των τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου (single electron transistor - SET) το οποίο ουσιαστικά αποτελείται από μία μικρή μεταλλική νησίδα (η πύλη) ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια (ο απαγωγός και η πηγή αντίστοιχα). Η ολική χωρητικότητα, C, της δομής είναι το άθροισμα των χωρητικοτήτων που υπεισέρχονται ενώ η ηλεκτροστατική ενέργεια του νανοσωματιδίου είναι

$$E(N, Q_G) = \frac{(Ne - Q_G)^2}{2C}$$
(1.6)

όπου N, ο αριθμός των ηλεκτρονίων στο νανοσωματίδιο και $Q_G = C_D V_D + C_G V_G$ (βλέπε και σχήμα 1.4α'). Παρά το γεγονός ότι το φορτίο της πύλης μπορεί να μεταβάλλεται αυθαίρετα με την εξωτερική τάση που εφαρμόζεται, το φορτίο εντός του νανοσωματιδίου μπορεί να αυξάνεται μόνο κατά ένα ηλεκτρόνιο τη φορά. Έτσι για διάφορες εξωτερικά εφαρμοζόμενες τάσεις αυτό που αλλάζει είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παγιδεύεται στο νανοσωματίδιο όταν κάθε φορά αίρεται ο φραγμός Coulomb. Η επίδραση που έχει αυτό το φαινόμενο στη χαρακτηριστική I-V μιας τέτοιας διάταξης μπορεί να φανεί στο σχήμα 1.4β'.



Σχήμα 1.4: Ισοδύναμο χύχλωμα μιας διάταξης SET και τυπική χαρακτηριστική.

Όταν αίρεται ο φραγμός Coulomb και ένα ακόμα ηλεκτρόνιο προστίθεται στο νανοσωματίδιο η διάταξη αρχίζει ξανά να άγει.

Για την πιθανότητα να βρεθούν N ηλεκτρόνια στο νανοσωματίδιο, p(N, t), μπορεί να αποδειχθεί ότι (Dittrich *et al.* [9]):

$$\frac{dp(N,t)}{dt} = [\Gamma_{l \to n}(N-1) + \Gamma_{r \to n}(N-1)] p(N-1,t)
+ [\Gamma_{n \to l}(N+1) + \Gamma_{n \to r}(N+1)] p(N+1,t)
- [\Gamma_{l \to n}(N) + \Gamma_{n \to r}(N) + \Gamma_{r \to n}(N) + \Gamma_{n \to r}(N)] p(N,t)$$
(1.7)

όπου $\Gamma_{X\to Y}(N)$ ο ρυθμός μετάβασης μέσω φαινομένου σήραγγας από τη θέση X στη θέση Y. Τα X και Y μπορούν να είναι είτε r (δεξιά επαφή), είτε l (αριστερή επαφή), είτε n (νανοσωματίδιο).

Όσον αφορά την κατανομή των ενεργειών για τα ηλεκτρόνια που παγιδεύονται στο νανοσωματίδιο, σύμφωνα με την απλούστερη θεώρηση, αυτά καταλαμβάνουν διαδοχικές μονοηλεκτρονιακές καταστάσεις ϵ_i . Η ενέργεια N ηλεκτρονίων στο νανοσωματίδιο θα είναι:

$$E(N) \approx \frac{(Ne)^2}{2C} + \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i$$
(1.8)

9

οπότε η διαφορά ενέργειας όταν προστίθεται άλλο ένα ηλεκτρόνιο στη νησίδα θα είναι:

$$E(N+1) - E(N) = \frac{(2N+1)e^2}{2C} + \epsilon_{N+1}$$
(1.9)

ενώ η διαφορά ανάμεσα σε δύο γειτονικές στάθμες όταν προστίθεται ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο μεταβάλλεται κατά:

$$\Delta E = E(N+1) - 2E(N) + E(N-1) = \frac{e^2}{C} + \epsilon_{N+1} - \epsilon_N$$
(1.10)

Μια ελαφρώς διαφορετική αντιμετώπιση του ίδιου προβλήματος που θα μας απασχολήσει και αμέσως μετά είναι να θεωρήσουμε ότι ένα σύστημα με διακριτές ενεργειακές στάθμες (δηλαδή, στην περίπτωσή μας, ένα νανοσωματίδιο) συνδέεται με δύο αποθήκες ηλεκτρονίων μέσω φραγμών δυναμικού. Οι ρυθμοί με τους οποίους πραγματοποιείται η μετάβαση σήραγγας μέσω των δύο φραγμών είναι Γ_1 και Γ_2 και έστω ότι η τρέχουσα ελεύθερη κατάσταση εντός του νανοσωματιδίου είναι η ϵ_1 . Τότε ο συντελεστής μετάβασης μέσω του διακριτού συστήματος μπορεί να αποδειχθεί ότι είναι (Schmid [7]):

$$T(E) = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - \epsilon_1)^2 + \left(\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2}\right)^2}$$
(1.11)

ενώ το ρεύμα μιας τέτοιας διαδιχασίας θα είναι:

$$I = \frac{2e}{h} \int [f(E) - f(E - eV_{ds})] T(E) dE$$
(1.12)

και κατ' επέκταση η αγωγιμότητα

$$G = -\frac{2e^2}{h} \int \frac{df(E)}{dE} T(E) dE$$
(1.13)

όπου f(E)η συνάρτηση Fermi ενώ το 2 προ
έρχεται από τον εκφυλισμό λόγω spin.

1.3.3 Αγωγιμότητα υμενίου νανοσωματιδίων

Πιο πριν, είδαμε τα φαινόμενα μεταφοράς που αφορούν την κίνηση ενός ηλεκτρονίου από και προς ένα νανοσωματίδιο. Έχει εξίσου ενδιαφέρον, ωστόσο,

να δούμε πως γίνεται η αγωγιμότητα ανάμεσα σε νανοσωματίδια τα οποία βρίσκονται σε μικρές μεταξύ τους αποστάσεις ώστε ο φραγμός δυναμικού που αναπτύσσεται να μπορεί να ξεπεραστεί. Ας θεωρήσουμε, ότι έχουμε ένα μεταλλικό υμένιο. Όταν το πάχος του υμενίου είναι μεγάλο, λόγου χάρη μεγαλύτερο από 100 nm, το υμένιο συμπεριφέρεται ηλεκτρικά σαν ένα μακροσκοπικό υλικό. Όταν οι διαστάσεις μικραίνουν και φτάνουμε σε μεγέθη τα οποία είναι συγκρίσιμα με τη μέση διάσταση ενός ατόμου, όπως στην περίπτωση των νανοσωματιδίων όπου λειτουργούν σα διακριτές κβαντικές νησίδες, η αγωγιμότητα του υμενίου μειώνεται αρκετές τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με το συμπαγές υλικό. Πλέον, καθώς οι διαθέσιμοι αγώγιμοι δρόμου που σχηματίζονται ανάμεσα στις μεταλλικές νησίδες μειώνονται, ο κύριος μηχανισμός της αγωγιμότητας του υμενίου είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στα δυναμικά των κβαντικών νησίδων που έχουν σχηματιστεί, μέσω φαινομένου σήραγγας.

Οι Neugebauer και Webb [10], παρουσίασαν ένα μοντέλο για την αγωγιμότητα ενός τέτοιου υμενίου. Θεωρούμε ένα υμένιο αποτελούμενο από μια επίπεδη κατανομή μικρών μεταλλικών νησίδων οι οποίες έχουν μέσο μέγεθος r και απέχουν μεταξύ τους απόσταση R. Σε κατάσταση ισορροπίας κάποιες νησίδες θα έχουν απλά ιονιστεί και ο συνολικός αριθμός των διαθέσιμων φορέων θα είναι

$$n = N e^{-\epsilon/kT} \tag{1.14}$$

όπου N ο συνολικός αριθμός των νανοσωματιδίων που αποτελούν το υμένιο και $\epsilon \simeq e^2/r$. Η πιθανότητα μετάβασης ενός ηλεκτρονίου από μία νησίδα i σε μία γειτονική νησίδα j είναι

$$P \propto \int_{-\infty}^{+\infty} Df_i (1 - f_j) dE$$
(1.15)

όπου f_i και f_j οι κατανομές Fermi-Dirac για τις νησίδες i και j αντίστοιχα και D ένας συντελεστής μετάβασης. Αν εφαρμόσουμε ένα ηλεκτρικό πεδίο, V, κατά μήκος του άξονα x τότε θα έχουμε μία μετατόπιση των επιπέδων Fermi δύο γειτονικών νησίδων όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.5. Η πιθανότητα μετάβασης από τη μία στην άλλη θα αυξάνεται κατά τη διεύθυνση εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, η πιθανότητα μετάβασης θα είναι:

$$P = P_{+} - P_{-} \tag{1.16}$$



Σχήμα 1.5: Μετατοπίσεις των σταθμών Fermi κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.

όπου P_+ η πιθανότητα μετάβασης σύμφωνα με τη φορά του πεδίου $(i \to j)$ και P_- αντίθετα με αυτήν $(i \to h)$, δηλαδή αντίστοιχα

$$P_{+} \propto D \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + e^{e/kT}} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E+eV}{kT}}} \right) dE$$
(1.17a')

$$P_{-} \propto D \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + e^{e/kT}} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E-eV}{kT}}} \right) dE$$
(1.17β')

και συνολικά

$$P_t \propto D\left(\frac{eV}{1 - e^{-\frac{eV}{kT}}} + \frac{eV}{1 - e^{\frac{eV}{kT}}}\right)$$
(1.18)

Συνεπώς η πιθανότητα, P_r ,
να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο σύμφωνα με την κατεύθυνση του πεδίου θα είναι ανάλογη της ποσό
ότητας Dr^2eV και θα απαιτεί χρόνο

$$\tau = \frac{1}{P_r} \tag{1.19}$$

Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων θα είναι R/τ και κατ' επέκταση η ευκινησία των φορέων θα είναι

$$\mu = R^2 P_r \tag{1.20}$$

Αξιοποιώντας τις εξισώσεις (1.20) και (1.14) μπορούμε να εξάγουμε ότι η αγωγιμότητα θα εμφανίζει την εξής εξάρτηση τόσο από το μέγεθος των νησίδων όσο και από την απόσταση μεταξύ τους

$$\sigma \propto \frac{1}{r} R^2 e^2 D \exp\left(-\frac{e^2/r}{kT}\right) \sigma \epsilon \ \Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$$
(1.21)

Η παραπάνω ανάλυση θεωρεί ότι η μεταφορά φορτίου γίνεται από φορτισμένο σε αφόρτιστο σωματίδιο. Αν και η επίδραση αυτού του φαινομένου στην αγωγιμότητα είναι μικρή, απαιτείται διαφορετικός χειρισμός του προβλήματος σε διαφορετική περίπτωση (Swanson *et al.* [11]).

1.4 Οπτικές ιδιότητες

1.4.1 Σκέδαση

Πέρα από τα ενδιαφέροντα ηλεκτρικά φαινόμενα που προκύπτουν από τα ιδιαίτερα χαραχτηριστικά των νανοσωματιδίων, εξίσου ενδιαφέροντες είναι και οι οπτικές ιδιότητες που εμφανίζουν. Είναι γνωστή, άλλωστε, η χρήση προσμίξεων μεταλλικών νανοσωματιδίων στα επιφανειακά στρώματα της πυριτίας για τον χρωματισμό των γυαλιών (Ageev et al. [12]). Πρώτος ο Gustav Mie, το 1908, παρουσίασε την επίλυση των εξισώσεων Maxwell για τη σκέδαση και απορρόφηση από σφαιρικά σωματίδια ανεξαρτήτως μεγέθους. Αυτή η αρκετά πολύπλοκη μελέτη αποτελεί και τη μόνη ακριβή λύση των εξισώσεων του Maxwell για το συγκεκριμένο πρόβλημα και η συμβολή της είναι εξαιρετική καθώς τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται στις τρέχουσες εφαρμογές είναι σφαιριχού (ή σχεδόν σφαιρικού) σχήματος. Κατά τον Mie, η συνολική εξασθένηση (extinction) της ακτινοβολίας όταν σκεδάζεται από ένα μικρό σωματίδιο είναι αποτέλεσμα της σχέδασης (scattering) και της απορρόφησης (absorption) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Μπορεί να αποδειχθεί (Bohren and Huffman [13], Hulst [14]) ότι για το σχεδαζόμενο ηλεχτρικό πεδίο μαχριά από το νανοσωματίδιο $(R\gg kr^2)$ ισχύει ότι:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{\parallel 0} \\ E_{\perp 0} \end{pmatrix} \cdot \tilde{S} \cdot \frac{\exp(-ikR + ikz)}{ikR}$$
(1.22)

όπου $m{k}\equiv 2\pi/\lambda$ και όπου $ilde{S}$

$$\tilde{S} \equiv \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix}$$
(1.23)

ο πίνακας σκέδασης πλάτους, ο οποίος εξαρτάται από τη γεωμετρία του σωματιδίου. Ειδικά για σφαίρες ο πίνακας είναι διαγώνιος με $S_3 = S_4 = 0.0$

παράγοντας -ikR προχύπτει από το σχεδαζόμενο χύμα, ενώ ο ikz από το προσπίπτον. Οι παράγοντες S_1 χαι S_2 εξαρτώνται από τη γωνία σχέδασης χαι η μορφή τους είναι ως εξής

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta) \right] \right\}$$
(1.24a')

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[b_n \pi_n(\cos \theta) + a_n \tau_n(\cos \theta) \right] \right\}$$
(1.24β')

Οι συναρτήσεις a_n και b_n είναι εξαρτήσεις των σφαιρικών συναρτήσεων Bessel και Hankel ενώ για τις συναρτήσεις π_n και τ_n ισχύει

$$\pi_n(\cos\theta) = \frac{1}{\sin\theta} P_n^1(\cos\theta) \tag{1.25a'}$$

$$\tau_n(\cos\theta) = \frac{d}{d\theta} \left[P_n^1(\cos\theta) \right]$$
(1.25β')

όπου P_n^1 πολυώνυμο Legendre.

Με βάση τους παραπάνω συντελεστές μπορούν επίσης να υπολογιστούν και οι συντελεστές σκέδασης και εξασθένησης.

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left(2n+1 \right) \Re \left(a_n + b_n \right) \right\}$$
(1.26a')

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (2n+1) \left(|a_n|^2 + |b_n|^2 \right) \right\}$$
(1.26β')

1.4.2 Πλασμονική ταλάντωση

Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα των νανοσωματιδίων σχετικά με τις οπτικές ιδιότητές τους είναι η πλασμονική ταλάντωση. Το πλασμόνιο είναι, ουσιαστικά, ένα κβάντο της συλλογικής κίνησης του ηλεκτρονικού νέφους των ατόμων που απαρτίζουν το σωματίδιο, όταν αυτό διεγείρεται από ηλεκτρομαγνητικό πεδίο.

Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο, τότε το ηλεκτρικό πεδίο θέτει τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας σε ομοιόμορφη ταλάντωση. Όταν το ηλεκτρονικό νέφος μετατοπίζεται σε σχέση με τον πυρήνα τότε μια δύναμη τείνει να τα επαναφέρει στην αρχική τους θέση, και πηγάζει από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι μια επιπλέον ταλάντωση του νέφους σε σχέση



Σχήμα 1.6: Η πλασμονική ταλάντωση για ένα σφαιρικό μεταλλικό σωματίδιο.

με τον πυρήνα (βλ. και σχήμα 1.6). Η συχνότητα αυτής της ταλάντωσης εξαρτάται από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων, την ενεργό μάζα τους, το σχήμα και το μεγέθους του νανοσωματιδίου. Αυτή η συλλογική ταλάντωση καλείται πλασμονική ταλάντωση (plasmon resonance) του διπόλου που σχηματίζεται ανάμεσα στο θετικό φορτίο του πυρήνα και το μετατοπισμένο (αρνητικό) φορτίο των ηλεκτρονίων (Kelly et al. [15]). Όπως είναι λογικά αναμενόμενο και μεγαλύτεροι ρυθμοί πλασμονικής ταλάντωσης μπορούν να διεγερθούν. Για παράδειγμα στην ταλάντωση τετραπόλου μισά από τα ηλεκτρόνια του νέφους κινούνται σε αντίθετη κατεύθυνση από τα υπόλοιπα μισά.

Επειδή το νανοσωματίδιο, έστω ακτίνας a, είναι αρκετά μικρό το ηλεκτρικό πεδίο, τοπικά, μπορεί να θεωρηθεί σταθερό. Έστω, λοιπόν, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \hat{\mathbf{x}}$ το ηλεκτρικό πεδίο και ϵ_i , ϵ_o οι διηλεκτρικές σταθερές του μετάλλου (με έντονη εξάρτηση από το μήκος κύματος) και του περιβάλλοντος μέσου αντίστοιχα. Αν $\nabla^2 V = 0$ τότε για το ηλεκτρικό πεδίο θα ισχύει, όπως ξέρουμε, ότι $\mathbf{E} = -\nabla V$. Σε αυτή την περίπτωση η μορφή του δυναμικού θα είναι

$$V(r) = \begin{cases} Ar\sin\theta\cos\phi & r < a\\ \left(-E_{o}r + \frac{B}{r^{2}}\right)\sin\theta\cos\phi & r > a \end{cases}$$
(1.27)

Στην ουσία, πρόχειται για λύση της εξίσωσης του Laplace. Το σφαιρικό κομμάτι του δυναμικού αποτελείται από τις σφαιρικές αρμονικές και το ακτινικό έχει εξάρτηση r^l και r^{l+1} . Για l = 1 έχουμε τη λύση της μορφής της εξίσωσης (1.27). Λόγω συνέχειας του πεδίο και του δυναμικού στα όρια του σωματιδίου υπολογίζεται ότι το πεδίο εκτός θα είναι

$$\mathbf{E}_{out} = E_0 \hat{\mathbf{x}} - \alpha E_0 \left[\frac{\hat{\mathbf{x}}}{\mathbf{r}^3} - \frac{3\mathbf{x}}{\mathbf{r}^5} \left(x \hat{\mathbf{x}} + y \hat{\mathbf{y}} + z \hat{z} \right) \right]$$
(1.28)

με $\alpha \equiv g_d a^3$ όπου

$$g_d \equiv \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i + 2\epsilon_0} \tag{1.29}$$

ενώ οι συντελεστές απορρόφησης και σκέδασης είναι

$$Q_{\text{ext}} = 4y\Im\mathfrak{m}\left\{g_d\right\} \tag{1.30}$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} y^4 \left| g_d \right|^2 \tag{1.31}$$

 $\mu \varepsilon \ y \equiv 2\pi a \sqrt{\epsilon_0} / \lambda.$

Για μεγαλύτερα σωματίδια, υψηλότεροι ρυθμοί ταλάντωσης μπορούν να διεγερθούν όπως ο τετραπολικός (l = 2). Σε αυτή την περίπτωση για το πεδίο θα έχουμε

$$\mathbf{E}_{out} = E_{o}\hat{\mathbf{x}} + i\mathbf{k}E_{0}(\mathbf{x}\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{z}\hat{\mathbf{z}}) - \alpha E_{0} \left[\frac{\hat{\mathbf{x}}}{\mathbf{r}^{3}} - \frac{3x}{\mathbf{r}^{5}}(\mathbf{x}\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{y}\hat{\mathbf{y}} + \mathbf{z}\hat{\mathbf{z}})\right] - \beta E_{0} \left[\frac{\mathbf{x}\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{z}\hat{\mathbf{z}}}{\mathbf{r}^{5}} - \frac{5z}{\mathbf{r}^{7}}\left(\mathbf{x}^{2}\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{y}^{2}\hat{\mathbf{y}} + \mathbf{x}\mathbf{z}\hat{\mathbf{z}}\right)\right]$$
(1.32)

όπου β η τετραπολική πολωσιμότητα η οποία ορίζεται ως

$$\beta = g_q a^5 \tag{1.33}$$

με

$$g_q = \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i + \frac{3}{2}\epsilon_0} \tag{1.34}$$

Αντίστοιχα οι συντελεστές εξασθένησης και σκέδασης υπολογίζονται σε

$$Q_{ext} = 4y\Im \mathfrak{m} \left\{ g_d + \frac{y^2}{12} g_q + \frac{y^2}{30} \left(\epsilon_i - 1\right) \right\}$$
(1.35)

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} y^4 \left[|g_d|^2 + \frac{y^4}{240} |g_q|^2 + \frac{y^4}{900} |\epsilon_i - 1|^2 \right]$$
(1.36)

Για σχετικά μεγάλες αποστάσεις μακριά από το σωματίδιο το ηλεκτρικό πεδίο του διπόλου (ή τετραπόλου αντίστοιχα) που αναπτύσσεται αντικαθίσταται από την ακτινοβολητική συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή

$$\mathbf{E} = \mathbf{k}^{2} \exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{r}\right) \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{P})}{\mathbf{r}^{3}} + \exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{r}\right) \left(1 - i\mathbf{k}\mathbf{r}\right) \frac{\left[\mathbf{r}^{2}\mathbf{P} - 3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{P})\right]}{\mathbf{r}^{5}}$$
(1.37)

Η περίπτωση των σφαιροειδών σωματιδίων

Η παραπάνω ανάλυση αφορά τέλεια σφαιρικά σωματίδια. Η μόνη άλλη περίπτωση για την οποία υπάρχει ακριβής λύση είναι η περίπτωση του σφαιροειδούς σωματιδίου, το οποίο στην ουσία είναι ένα ελλειψοειδές με ισομήκεις τους δύο από τους τρεις άξονές του (σχήμα 1.7).

Και πάλι θεωρώντας ότι το πεδίο τοπικά είναι σταθερό και παράλληλο με τον μεγαλύτερο εκ των δύο βασικών αξόνων του σφαιροειδούς μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η διπολική ροπή που αναπτύσσεται είναι

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \tag{1.38}$$





Σχήμα 1.7: Ένα πεπλατυσμένο σφαιροειδές (oblate spheroid).

$$\alpha \equiv \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i + \chi \epsilon_o} \frac{b^3 (1 + \chi)}{3} \frac{\xi_o^2 + 1}{\xi_o^2}$$
(1.39)

με

$$\chi = -1 - 2 \left[\xi_o^2 - \frac{\xi_o \left(\xi_o^2 - 1\right)}{2} \cos^{-1} \left(\frac{\xi_o^2 - 1}{\xi_o^2 + 1}\right) \right]^{-1}$$
(1.40)

$$\xi_{\rm o} = \frac{1}{\sqrt{\frac{b^2}{a^2} - 1}} \tag{1.41}$$

Στην περίπτωση που βρισκόμαστε μακριά από το σωματίδιο και πάλι πρέπει να προστεθεί ένας ακτινοβολητικός όρος στο ηλεκτρικό πεδίο της εξίσωσης (1.38)

$$\mathbf{E}_{rad} = \frac{2}{3}ik^3\mathbf{P} + \frac{k^2}{b}\mathbf{P}$$
(1.42)

Η επίδραση του σχήματος του σωματιδίου φαίνεται στο μήκος κύματος της πλασμονικής ταλάντωσης. Καθώς ο λόγος του μεγαλύτερου προς τον μικρότερο άξονα του σωματιδίου αυξάνεται από τη μονάδα τόσο αυξάνεται το μήκος κύματος του συντονισμού (Kelly *et al.* [15]).

1.5 Σύνθεση νανοσωματιδίων

Αφού παρουσιάσαμε μερικά από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που αφορούν τα νανοσωματίδια, είναι πλέον καιρός να δούμε με ποιους τρόπους μπορούμε να συνθέσουμε μεταλλικά νανοσωματίδια. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μέθοδοι με τις οποίες μπορεί να γίνει η παρασκευή νανοσωματιδίων, η κάθε μία με τις δικά της προτερήματα και μειονεκτήματα. Σε αυτή την ενότητα θα κάνουμε μια ανασκόπηση των βασικότερων μεθόδων, ενώ θα σταθούμε λίγο περισσότερο στην τεχνική του magnetron sputtering που είναι και η μέθοδος σύνθεσης που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο.

1.5.1 Αναγωγή υδατικού διαλύματος ΗΑυCl₄·4H₂Ο για παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού

Η μέθοδος αυτή είναι καθαρά χημική και επιτρέπει τη δημιουργία κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων χρυσού. Τα νανοσωματίδια στο διάλυμα σχηματίζουν έναν κρυσταλλικό μεταλλικό πυρήνα ο οποίος περιβάλλεται από ένα αρνητικά φορτισμένο οργανικό στρώμα. Η παρουσία του στρώματος αυτού εγγυάται τη σταθερότητα του διαλύματος, ενώ παράλληλα αποφεύγεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων. Έτσι, σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο τα νανοσωματίδια προκύπτουν μετά από αναγωγή υδατικού διαλύματος HAuCl₄·4H₂O από κιτρικό άλας (Yonezawa and Kunitake [16]). Η αναγωγή πραγματοποιείται παρουσία της ουσίας sodium-3-mercaptoptropionate ή MPA-Na η οποία σταθεροποιεί το διάλυμα και είναι καθοριστική για την τελική μέση διάμετρο των νανοσωματιδίων. Όταν η εισαγωγή της ουσίας στο διάλυμα γίνεται μετά την προσθήκη



Σχήμα 1.8: Γραφική αναπαράσταση της μεθόδου που περιγράφεται στην παράγραφο 1.5.1

του κιτρικού άλατος τότε τα νανοσωματίδια που προκύπτουν έχουν διάμετρο μικρότερη των 20 nm. Για να παραχθούν σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου η εισαγωγή του σταθεροποιητή πρέπει να γίνει είτε πριν είτε κατά την προσθήκη του κιτρικού άλατος.

Μια επιπλέον παράμετρος που είναι υπεύθυνη για το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι η αναλογία σταθεροποιητή προς τα ανιόντα χρυσού ([AuCl₄]⁻). Γενικά, μεγαλύτερη αναλογία δίνει νανοσωματίδια μικρότερης διαμέτρου με αντάλλαγμα τον μεγαλύτερο χρόνο της αναγωγικής διαδικασίας.

Η μέθοδος που περιγράφηκε επιτρέπει καλό έλεγχο της ομοιομορφίας και της διαμέτρου των νανοσωματιδίων, αλλά είναι αυστηρά προσανατολισμένη στη δημιουργία νανοσωματιδίων χρυσού. Αυτό είναι, γενικά, ένα μειονέκτημα των χημικών μεθόδων καθώς για την παραγωγή νανοσωματιδίων διαφορετικού υλικού απαιτούνται τελείως διαφορετικές διαδικασίες. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η δυνατότητα σταθεροποίησης οργανικών (ή μη) ουσιών στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου, όπως για παράδειγμα οι θιόλες, οι εφαρμογές των οποίων σε τομείς όπως η βιοχημική ανίχνευση, είναι σημαντικότατες και πολυάριθμες λόγω της ιδιόμορφης αγωγιμότητας που αναπτύσσεται μέσω των συνδετικών μορίων που σχηματίζονται στα νανοσωματίδια (Zamborini *et al.* [17]) καθώς και της δυνατότητας σύνδεσης χημικών ή βιολογικών μορίων στο εξωτερικό μοριακό στρώμα.

1.5.2 Συμπύκνωση στην αέρια φάση

Πέρα από τις χημικές μεθόδους, που όπως προαναφέραμε έχουν περιορισμούς στο είδος του υλικού των νανοσωματιδίων που μπορούν να αποδώσουν, η άλλη μεγάλη κατηγορία μεθόδων παρασκευής νανοσωματιδίων είναι η συμπύκνωση στην αέρια φάση. Αυτή η κλάση μεθόδων, ανήκει ουσιαστικά στον ευρύτερο τομέα της φυσικής εναπόθεσης από ατμό (physical vapour deposition). Το υλικό προς εναπόθεση βρίσκεται, συνήθως, σε στερεή φάση και ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται μετατρέπεται σε ατμό αποτελούμενο από άτομα του υλικού. Στη συνέχεια τα σωματίδια συμπυκνώνονται σε μεγαλύτερες δομές και εναποτίθενται στο επιθυμητό υπόστρωμα. Πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι η μεγάλη ποικιλία των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νανοσωματιδίων (Kruis et al. [18]).

Κλίβανοι ροής. Οι κλίβανοι αποτελούν την απλούστερη μορφή συστήματος παραγωγής ατμών από στερεό υλικό με υψηλή τάση ατμών σε θερμοκρασίες μέχρι τους 1700°C. Το υλικό, που βρίσκεται μέσα σε ένα δοχείο, τοποθετείται σε μια θερμή ροή ενός αδρανούς φέροντος αερίου. Τα νανοσωματίδια σχηματίζονται μετά από συμπύκνωση λόγω ταχείας ψύξης του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται. Ανάλογα με τον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η ψύξη όλο και μικρότερα νανοσωματίδια, μεταλλικά ή ημιαγωγικά, μπορούν να σχηματιστούν (Scheibel and Porstendörfer [19], Kruis *et al.* [20]). Μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η ενδεχόμενη ύπαρξη ανεπιθύμητων προσμίξεων λόγω της φύσης της διαδικασίας.

Πυρόλυση με laser. Σε αυτή τη μέθοδο ένα υπέρυθρο constant-wave laser χρησιμοποιείται για τη θέρμανση ενός πρόδρομου αερίου από το οποίο θα παραχθούν τα νανοσωματίδια, όπως για παράδειγμα σιλάνη (SiH₄) ή καρβίδια του σιδήρου (Fe(CO)₅) για δημιουργία νανοσωματιδίων πυριτίου ή σιδήρου αντίστοιχα. Λόγω απορρόφησης της θερμικής ενέργειας του laser τα άτομα που συνιστούν τα μόρια του πρόδρομου αερίου διασπώνται και κατόπιν συμπυκνώνονται δημιουργώντας νανοσωματίδια (Cannon *et al.* [21], Majima *et al.* [22]). Η χρήση του laser για την επιλεκτική θέρμανση του αερίου μειώνει τις πιθανότητες για τον σχηματισμό προσμίξεων στα παραγόμενα σωματίδια αλλά ο αριθμός των διαθέσιμων υλικών προς εναπόθεση είναι πιο περιορισμένος, ειδικά στην περίπτωση ευγενών μετάλλων.

Αποδόμηση με laser. Σε αντίθεση με την προηγούμενη τεχνική στην οποία το laser χρησιμοποιείται για τη διάσπαση του πρόδρομου αερίου, σε αυτή την περίπτωση το laser είναι υπεύθυνο για την ίδια την αποδόμηση του υλικού. Χρησιμοποιώντας ένα CO₂ laser ο στόχος (ο οποίος μπορεί να είναι είτε συμπαγής είτε σε μορφή σκόνης) θερμαίνεται τοπικά σε πολύ υψηλή θερμοκρασία. Οι ατμοί που δημιουργούνται ψύχονται λόγω της παρουσίας ενός αδρανούς αερίου στον θάλαμο και λόγω αυτής της ψύξης συσσωματώνονται σε νανοσωματίδια (Chow *et al.* [23], Powers *et al.* [24]). Πυρόλυση με φλόγα. Σε αυτή την τεχνιχή χρησιμοποιείται φλόγα για την ενεργοποίηση χημιχών διεργασιών οι οποίες παράγουν τα μονομερή προς συμπύχνωση. Για παράδειγμα η οξείδωση συμπλόχων όπως TiCl₄, SiCl₄ ή SnCl₄ σε περιβάλλον φλόγας μεθανίου/οξυγόνου οδηγεί αντίστοιχα στην παραγωγή νανοσωματιδίων TiO₂, SiO₂ χαι SnO₂ (Vemury *et al.* [25]). Το πρόβλημα αυτής της μεθόδου είναι ο σχηματισμός ανεπιθύμητων συσσωματωμάτων των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Για να αποφευχθεί αυτό τα νανοσωματίδια επιχαλύπτονται με ένα αδρανές περίβλημα, το οποίο στη συνέχεια αφαιρείται (DuFaux and Axelbaum [26]).

Αντιδραστήρες πλάσματος. Πλάσμα αερίων μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την εξάχνωση του στόχου ή την εκκίνηση χημικών αντιδράσεων με σχοπό την εξάχνωση. Οι θερμοχρασίες που αναπτύσσει το πλάσμα ξεπερνάνε, τοπικά, τους 10,000°C και διασπούν τα αντιδρώντα αέρια σε ιόντα και ελεύθερες ρίζες. Τα νανοσωματίδια σχηματοποιούνται λόγω συμπύχνωσης καθώς ψύχονται κατά την έξοδο τους από την περιοχή του πλάσματος. Αυτή η κατηγορία διεργασιών με πλάσμα καλείται θερμική λόγω των υψηλών θερμοχρασιών που αναπτύσσονται (Young and Pfender [27]). Ο ρυθμός και η ομοιομορφία του ρυθμού ψύξης καθορίζουν αντίστοιχα το μέγεθος (γρήγορη ψύξη δίνει μικρότερη διάμετρο) και την διασπορά των μεγεθών των νανοσωματιδίων που παράγουν. Σε χαμηλότερες θερμοχρασίες μέχρι 900°C το πλάσμα απλά διευχολύνει τις χημικές αντιδράσεις οι οποίες σχηματίζουν νανοσωματίδια λόγω ιονισμού και διασπάσεις των αντιδρώντων, ενώ παράλληλα αποφεύγονται τα συσσωματώματα.

1.5.3 Ιοντοβόληση (sputtering)

Στην παραπάνω ανασκόπηση δεν συμπεριλάβαμε την ιοντοβόληση επειδή θα τη δούμε πιο αναλυτικά σε αυτή την ενότητα καθώς αποτελεί τον βασικό μηχανισμό παραγωγής νανοσωματιδίων του εργαστηρίου.

Το βασικό μέσο στο οποίο βασίζεται η τεχνική της ιοντοβόλησης είναι το πλάσμα ιόντων. Η μελέτη της αλληλεπίδρασης των ιόντων με μια διεπιφάνεια είναι μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία (Mattox [28]), ωστόσο μία σύνοψη των βασικότερων διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα μπορεί να φανεί στην εικόνα 1.9. Η



Σχήμα 1.9: Οι βασικότερες αλληλεπιδράσεις επιταχυνόμενων ιόντων στη διεπιφάνεια ενός υλικού.

εξαγωγή ενός ιοντισμένου ατόμου από την ύλη είναι μόνο μία από αυτές. Η επίδραση που μπορεί να έχει η πρόσχρουση ενός ιόντος στην επιφάνεια ενός στόχου εξαρτάται τόσο από τη μάζα και τη ροή των ιόντων όσο και από την ενέργειά τους. Οι επιδράσεις εντοπίζονται χυρίως στην επιφάνεια χαθώς και στον όγκο του υλιχού που είναι χοντά σε αυτήν (sub-surface). Στην πρώτη περίπτωση μιλάμε για εξαγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, οπισθοσκέδαση προσπίπτοντων ιόντων, ανελαστική μεταφορά ενέργειας μεταξύ των ατόμων που οδηγεί σε αλυσιδωτές χρούσεις χοντά στην επιφάνεια, εξαγωγή ιοντισμένων ατόμων, επιτάχυνση επιφανειαχών χημιχών διαδιχασιών χαθώς χαι εχπομπή ηλεχτρονίων Auger και ακτίνων Χ. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε εμφύτευση ιόντων, εξάρθρωση πλεγματικών σημείων, ακινητοποίηση ευκίνητων ιόντων λόγω παγίδων που οφείλονται στις ατέλειες του πλέγματος του υλιχού, δημιουργία νέων ατελειών κλπ. Αξίζει, επίσης, να σημειώσουμε ότι ένα σημαντικό ποσοστό των εξαγόμενων ατόμων δεν έχουν αρχετά μεγάλη χινητιχή ενέργεια με αποτέλεσμα να επανατοποθετούνται στην επιφάνεια του στόχου. Η αρχή λειτουργίας του sputtering βασίζεται στην εξαγωγή ιοντισμένων ατόμων από τον στόχο καθώς προσπίπτουν σε αυτόν επιταχυνόμενα ιόντα ευγενών αερίων όπως αργού

ή κρυπτού. Στη συνέχεια τα εξαγόμενα άτομα συμπυκνώνονται και καθοδηγούνται προς το υπόστρωμα στο οποίο τελικά εναποτίθενται. Σε αυτή τη λογική βασίζονται όλα τα συστήματα sputtering.

Η απόδοση του sputtering

Ο ρυθμιστικός παράγοντας που καθορίζει μια διαδικασία sputtering είναι η απόδοση (sputter yield), S, η οποία μετράται σε εξαγόμενα άτομα ανά προσπίπτον ιόν, θα εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Ohring [29]).

Πρώτον, τον λόγο των ατόμων που εξάγονται προς την επιφάνεια ανά σύγχρουση, $\overline{E}/2E_t$, όπου \overline{E} η μέση ενέργεια των ιόντων και E_t το ενεργειακό κατώφλι για την εξαγωγή ενός ατόμου από τον στόχο. Η μέση ενέργεια μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ο μέσος όρος του κατωφλίου και της κινητικής ενέργειας που μεταφέρεται στο άτομο του στόχου, E_2 , δηλαδή

$$\overline{E} = \frac{E_2 + E_t}{2} \ \mu \varepsilon \ E_2 = \frac{4M_1 M_2}{\left(M_1 + M_2\right)^2} E_1 \tag{1.43}$$

Δεύτερον, τον αριθμό των ατομικών στρωμάτων που είναι αρκετά επιφανειακά ούτως ώστε να συνεισφέρουν στην εξαγωγή ατόμων. Σύμφωνα με το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου ο αριθμός των συγκρούσεων που απαιτούνται για να επιβραδυνθεί ένα άτομο ενέργειας \overline{E} σε ενέργεια $E_{\rm b}$ (επιφανειακή ενέργεια σύνδεσης) είναι

$$N = \frac{\ln\left(\overline{E}/E_{\rm b}\right)}{2} \tag{1.44}$$

Ο μέσος αριθμός των ατομικών στρωμάτων που συνεισφέρουν στην παραπάνω διαδικασία είναι $1 + \sqrt{N}$.

Αχόμα, τον αριθμό των ατόμων του στόχου ανά μονάδα επιφάνειας, n_A , και την ενεργό διατομή $\sigma_0 = \pi a^2$ με

$$a = \frac{a_b}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \tag{1.45}$$

όπου a_b η ακτίνα του Bohr και Z_1, Z_2 οι ατομικοί αριθμοί του προσπίπτοντος ιόντος και του στόχου αντίστοιχα. Συνολικά μπορεί (όχι εύκολα) να αποδειχθεί

(Sigmund [30]) με βάση τις παραπάνω παραδοχές ότι

$$S = \begin{cases} \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E_1}{E_b} & E_1 < 1 \text{ keV} \\ 3.56\alpha \frac{Z_1Z_2}{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}} \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right) \frac{S_n(E)}{E_b} & E_1 > 1 \text{ keV} \end{cases}$$
(1.46)

Η απόδοση εξαρτάται από δύο βασιχούς παράγοντες. Η παράμετρος α είναι ένα μέτρο της αποδοτιχότητας της μεταφοράς ορμής χατά τις συγχρούσεις χαι αυξάνεται γραμμιχά από 0.17 ως 1.4 για λόγους μαζών M_1/M_2 από 0.1 ως 10. Ο παράγοντας $S_n(E)$ είναι η ανηγμένη απώλεια ενέργειας (reduced stopping power) χαι αποτελεί μια ένδειξη της ενέργειας που χάνεται ανά μονάδα μήχους. Σε μεγάλες ενέργειες είναι σχετιχά σταθερή ποσότητα.

1.5.4 Συστήματα ιοντοβόλησης

Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία τρόπων και συστημάτων εναπόθεσης που βασίζονται στο sputtering. Σε αυτό το τμήμα θα σταθούμε στα τρία βασικά συστήματα. Το DC sputtering, το RF sputtering και το magnetron sputtering.

DC sputtering

Το DC sputtering είναι η απλούστερη μορφή εκ των τριών συστημάτων. Στο σχήμα 1.10 μπορούμε να δούμε μια σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος. Ένα αδρανές αέριο, όπως το αργό, τοποθετείται μέσα στο θάλαμο που βρίσκεται ο στόχος. Κατόπιν, μια υψηλή τάση εφαρμόζεται ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο και δημιουργείται πλάσμα λόγω ιοντισμού των



Σχήμα 1.10: Η αρχή λειτουργίας μιας διάταξης DC sputtering

ατόμων του αερίου. Το πλάσμα περιέχει τόσο ουδέτερα άτομα αερίου όσο και ίσες ποσότητες κατιόντων αργού και ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται ο στόχος του υλικού προς εναπόθεση, ενώ στην άνοδο τοποθετείται το υπόστρωμα στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται προς το αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο. Η τάση η οποία εφαρμόζεται στην άνοδο μπορεί να φέρει τα ιόντα να έχουν ταχύτητες ακόμα και αρκετές χιλιάδες eV καθώς προσπίπτουν στον στόχο. Καθώς, λοιπόν, προσπίπτουν στο στόχο εξάγουν άτομα του στόχου τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να κινηθούν μέσα στο πλάσμα και να συμπυκνωθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Είναι προφανές ότι λόγω της φύσης της διαδικασίας, επιβάλλεται ότι το υλικό του στόχου πρέπει να είναι αγώγιμο. Για την περίπτωση μη αγώγιμων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το RF sputtering.

Η φυσική του πλάσματος που αναπτύσσεται είναι αρκετά ενδιαφέρουσα και παράλληλα αρκετά εκτενής ώστε να αναφερθούμε εδώ, καθώς περιλαμβάνει μια πλειάδα αντιδράσεων οι οποίες συμβαίνουν όπως ιοντισμούς, διεγέρσεις ατόμων, πρόσληψη ηλεκτρονίων, μεταφορά φορτίου, ελαστικές και ανελαστικές σκεδάσεις κλπ. Αυτό που έχει, ενδεχομένως, περισσότερο ενδιαφέρον να δούμε είναι η ανομοιομορφία της κατανομής του πλάσματος που αναπτύσσεται στο θάλαμο. Όπως μπορούμε να δούμε και στο σχήμα 1.10 η κατανομή του πλάσματος δεν είναι συνεχής όπως ενδεχομένως θα περίμενε κανείς αλλά εμφανίζει δύο σκοτεινές περιοχές, μία κοντά στην άνοδο και μία κοντά στην κάθοδο. Η κατανομή του δυναμικού μπορεί να φανεί στο σχήμα 1.11. Η έλλειψη πλάσματος κο-



Σχήμα 1.11: Η κατανομή του δυναμικού μέσα στο θάλαμο.

ντά στην περιοχή του αρνητιχού ηλεχτροδίου καλείται σκοτεινή περιοχή Crookes (Plummer et al. [31]) και έχει έχταση από 100 μm ως 10 mm. Η άλλη σχοτεινή περιοχή που σχηματίζεται κοντά στην άνοδο καλείται σκοτεινή περιοχή Faraday και έχει σημαντικά μικρότερη έχταση ούτως ώστε να επηρεάσει την εναπόθεση.

Κλείνοντας αυτή την παράγραφο, πρέπει να αναφέρουμε ότι δύο παράγοντες καθορίζουν την ομοιομορφία και το ρυθμό της εναπόθεσης. Ο πρώτος είναι η γωνιακή κατανομή των ιόντων αργού που προσπίπτουν στον στόχο. Αν το εύρος των γωνιών είναι μεγάλο, τότε η διαδικασία είναι ισοτροπική και άτομα του στόχου αποκολλώνται από ένα μεγάλο τμήμα αυτού. Σε άλλη περίπτωση η πρόσκρουση είναι πιο σημειακή, κάτι το οποίο μας φέρνει στον δεύτερο παράγοντα, δηλαδή τα σημεία από τα οποία γίνεται η εξάρμωση των ατόμων του στόχου. Αν μιλάμε για ένα μόνο σημείο (στην περίπτωση μικρής γωνιακής κατανομής) τότε τα εξαγόμενα άτομα θα κατευθύνονται ομοιόμορφα προς όλες τις γωνίες. Αυτό ενδεχομένως θα προκαλέσει ελλειπή κάλυψη του υποστρώματος μακριά από το κέντρο του δείγματος. Σε διαφορετική περίπτωση, όπου η αφαίρεση των ατόμων γίνεται από πολλά σημεία του στόχου, η κάλυψη θα είναι πιο εκτενής, αλλά υπάρχει περίπτωση υπερκάλυψης πολλών σημείων του υποστρώματος.

RF sputtering

Βελτίωση της προηγούμενης τεχνικής, κυρίως ως προς τη δυνατότητα εναπόθεσης υλικών που δεν είναι αγώγιμα, αποτελεί το RF sputtering. Για την παραγωγή νανοσωματιδίων και λεπτών υμενίων από μονωτικά υλικά με τη χρήση του DC sputtering απαιτούνται απαγορευτικά μεγάλες τάσεις (> 10^9 V) και μάλιστα με πολύ μικρή προβλεπόμενη απόδοση.

Η λογική πίσω από αυτή την τεχνική βρίσκεται στην εφαρμογή ενός μικρού εναλλασσόμενου σήματος στα ηλεκτρόδια. Σε συχνότητες κάτω των 50 kHz τα ιόντα είναι αρκετά ευκίνητα και τα φαινόμενα του DC sputtering υπερτερούν. Σε μεγαλύτερες συχνότητες τα ηλεκτρόνια θα αρχίσουν να ταλαντώνονται υπό την επίδραση του εναλλασσόμενου πεδίου στην περιοχή του πλάσματος και θα έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να ιονίσουν τα άτομα του πλάσματος κοντά στον στόχο επιταχύνοντας έτσι τη διαδικασία. Η συχνότητα η οποία χρησιμοποιείται για αυτές τις διεργασίες είναι τα 13.56 MHz και έχει οριστεί από το FCC. Οι
τάσεις RF μπορούν να συζευχθούν χωρητικά ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, ενώ η συσσώρευση θετικού φορτίου αναιρείται από τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων στον στόχο. Εξαιτίας της συσσώρευσης ηλεκτρονίων τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο εγγυάται ότι τα δύο ηλεκτρόδια θα είναι μονίμως πολωμένα (selfbias steady state).

Τέλος, θα αναφέρουμε ότι λόγω της διαφορετικής κινητικότητας των ιόντων από τα ηλεκτρόνια (τα τελευταία είναι πιο δραστήρια) ένα θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα τραβάει προς το μέρος του περισσότερο ρεύμα από τα ηλεκτρόνια από ότι ένα αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα τραβάει από τα ιόντα. Για αυτόν τον λόγο η εκκένωση του πλάσματος είναι ασύμμετρη. Λόγω αυτής της ασυμμετρίας τα δυναμικά στα δύο ηλεκτρόδια θα εξαρτώνται από τις επιφάνειές τους. Αποδεικνύεται (Koenig and Maissel [32]) ότι για τους λόγους των δυναμικών των δύο ηλεκτροδίων ισχύει ότι

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4 \tag{1.47}$$

Magnetron sputtering

Η τελευταία μέθοδος που θα δούμε, είναι και αυτή που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο και αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου του DC sputtering. Το magnetron έρχεται να δώσει λύση στην χαμηλή απόδοση του DC, καθώς στην περίπτωση εκείνη τα περισσότερα ηλεκτρόνια χάνουν την ενέργειά τους προτού ιοντίσουν τα άτομα του αερίου. Στην περίπτωση του magnetron, ισχυροί μαγνήτες στην περιοχή του στόχου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μαγνητικού πεδίου σε γωνία με το ηλεκτρικό που δημιουργείται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια λόγω της DC τάσης.

Όταν ένα μαγνητικό πεδίο, **B**, υπερτίθεται στο ηλεκτρικό πεδίο, **E**, η δύναμη Lorentz που δέχονται τα ηλεκτρόνια, φορτίου q, μάζας m και ταχύτητας v θα είναι

$$\mathbf{F} = \frac{md\mathbf{v}}{dt} = -q \left(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right)$$
(1.48)

και έστω θ η γωνία που σχηματίζουν τα διανύσματα των δύο πεδίων μεταξύ τους. Αν η γωνία είναι 0 (Ε \parallel B) και τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται κάθετα στην

επιφάνεια του στόχου και παράλληλα στα δύο πεδία τότε ο όρος $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ εξαφανίζεται καθώς τα ηλεκτρόνια επηρεάζονται μόνο από το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο τα επιταχύνει προς την άνοδο. Εν συνεχεία ας θεωρήσουμε την ύπαρξη μόνο μαγνητικού πεδίο με διεύθυνση παράλληλη προς την κάθετο που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια. Αν ένα ηλεκτρόνιο φύγει από την κάθοδο με ταχύτητα μέτρου v και γωνίας θ σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο τότε θα δεχθεί δύναμη quB sin θ στην διεύθυνση που είναι παράλληλη με το πεδίο και κατ' επέκταση θα τραπεί σε ελικοειδή τροχιά η ακτίνα της οποίας θα προσδιοριστεί από την ισορροπία της κεντρομόλου δύναμης, $m(v \sin \theta)^2/r$, με τη δύναμη Lorentz. Αν δεν υπήρχε το μαγνητικό πεδίο τότε ηλεκτρόνια εκτός του κεντρικού άξονα (δηλαδή με ταχύτητες τέτοιες ώστε $\theta \neq 0$) θα έφευγαν από τον χώρο της εκκένωσης και θα χάνονταν στα τοιχώματα του θαλάμου. Με αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια παραμένουν καθηλωμένα κοντά στην κάθοδο.

Στην περίπτωση που έχουμε και ηλεκτρικό πεδίο, αντίρροπο του μαγνητικού, η κίνηση παραμένει ελικοειδής αλλά λόγω της επιτάχυνσης λόγω του ηλεκτρικού πεδίου το βήμα της έλικας μεγαλώνει με τον χρόνο. Σε κάθε περίπτωση το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το ηλεκτρόνιο βρίσκεται κοντά στην κάθοδο παρατείνεται και συνεπώς, αυξάνεται η πιθανότητα να συγκρουστεί με κάποιο άτομο του αέριου.

Σε πραγματιχές εφαρμογές, βέβαια, οι διευθύνσεις των δύο πεδίων είναι χάθετες μεταξύ τους, δηλαδή το ηλεχτριχό πεδίο είναι χάθετο στον στόχο χαι το μαγνητιχό παράλληλο σε αυτόν. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας έναν μαγνήτη σε μορφή δαχτυλίου ή πλαισίου χάτω από τον στόχο, ούτως ώστε οι μαγνητιχές δυναμιχές γραμμές να ξεχινάνε χάθετα στο στόχο, στη συνέχεια να χάμπτονται παράλληλα σε αυτόν χαι, τέλος, να επιστρέφουν χάθετα σε αυτόν. Συνεπώς τα ηλεχτρόνια που φεύγουν από την χάθοδο επιταχύνονται προς την άνοδο χάνοντας μια ελιχοειδή χίνηση αλλά όταν συναντούν το παράλληλο μαγνητιχό πεδίο η τροχιά τους χάμπτεται αναγχάζοντάς τα να επιστρέψουν προς τον στόχο, χατά αντιστοιχία με την αρχή του e-gun. Αν x χαι y οι συνιστώσες τις θέσεις του ηλεχτρονίου χαι επίσης $ω_c = qB/m$ η χυχλοτρονιχή συχνότητα, τότε μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το ηλεχτρόνιο θα πραγματοποιεί μια χυχλοειδή χίνηση χοντά στην περιοχή που βρίσχεται ο μαγνήτης (βλ. χαι σχήμα 1.12). Οι εξισώσεις αυτής της χυχλοειδούς χίνησης μπορούν να αποδειχθούν ότι



Σχήμα 1.12: Η παγίδευση των ηλεκτρονίων σε ένα επίπεδο magnetron.

είναι (Ohring [29])

$$x = \frac{Et}{B} \left(1 - \frac{\sin \omega_{\rm c} t}{\omega_{\rm c} t} \right) \tag{1.49}$$

$$y = \frac{qE}{m\omega_c^2} \left(1 - \cos\omega_c t\right) \tag{1.50}$$

Η μεγάλη επιτυχία του magnetron ανάγεται στο γεγονός ότι ένα πολύ μεγάλο ποσοστό των ηλεκτρονίων αξιοποιείται για τον ιονισμό των ατόμων του αερίου. Έτσι σε έναν συνήθη χύχλο εναπόθεσης, αρχιχά, ηλεκτρόνια της χαθόδου παγιδεύονται στο μαγνητικό πεδίο. Κατόπιν συγχρούονται με ένα άτομο του αερίου του πλάσματος το οποίο ιοντίζουν. Αυτό με τη σειρά του λόγω της χρούσης χινείται προς τον στόχο στην χάθοδο στον οποίον προσχρούει χαι αφαιρεί μεριχά άτομα από την επιφάνεια. Στη συνέχεια το ιόν του αερίου συγχρούεται ξανά με τα προηγούμενα ηλεκτρόνια που έχουν μαζευτεί στην περιοχή του πεδίου χαι παραλαμβάνει ένα ηλεκτρόνια που έχουν μαζευτεί στην περιοχή του πεδίου χαι παραλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο ώστε να γίνει ηλεκτριχά ουδέτερο. Μετά συγχρούεται χαι πάλι με τα άφθονα ηλεκτρόνια που βρίσχονται χοντά στην χάθοδο χοχ. Με αυτόν τον τρόπο, το magnetron μπορεί να δώσει λεπτά υμένια από ελαφριά μέταλλα με ρυθμούς ταχύτερους χαι από 1 μm/min, δηλαδή τάξεις μεγέθους μεγαλύτερους από τους συνήθεις ρυθμούς του DC ή του RF sputtering.

Το σύστημα του εργαστηρίου εχμεταλλεύεται το magnetron για την παραγωγή νανοσωματιδίων. Νανοσωματίδια, δημιουργούνται χοντά στην χάθοδο του



Σχήμα 1.13: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος magnetron sputtering του εργαστηρίου. Τα μέρη του συστήματος είναι τα εξής: α) Βραχίονας ρύθμισης θέσης του στόχου, β) στόχος με τη διάταξη magnetron, γ) ζώνη συμπύκνωσης νανοσωματιδίων, δ) διάφραγμα εξόδου, ε) θάλαμος εναπόθεσης, στ) υπόστρωμα.

συστήματος. Λόγω διαφοράς πίεσης ανάμεσα στον θάλαμο του magnetron και του μεγαλύτερου θαλάμου εναπόθεσης διανύουν σταδιακά όλο το μήκος του θαλάμου του magnetron. Ανάλογα με την απόσταση στην οποία βρίσκεται η κάθοδος (της οποίας η θέση είναι μεταβλητή) τα συσσωματώματα στη ζώνη συμπύκνωσης (δηλαδή τον χώρο ανάμεσα στην κάθοδο και το διάφραγμα) θα γίνονται όλο και μεγαλύτερου ώσπου να περάσουν μέσα από το διάφραγμα (Kean and Allers [33]). Ο τρόπος παραγωγής των νανοσωματιδίων αφήνει τα άτομα που τα αποτελούν φορτισμένα με ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο. Στη συνέχεια επιταχύνονται μέχρι το υπόστρωμα. Επιπλέον, πέρα από το αργό από το οποίο δημιουργείται το πλάσμα το σύστημα επιτρέπει την παροχή ηλίου στον θάλαμο. Αυξάνοντας τη ροή του ηλίου μειώνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Οι πιέσεις στους δύο θαλάμους είναι συνήθως γύρω στα 1×10^{-3} και 5×10^{-5} mbar για το θάλαμο του magnetron και για το θάλαμο της εναπόθεσης αντίστοιχα (Tang [34]). Ένα μειονέκτημα του magnetron είναι η ανομοιόμορφη κατανάλωση του υλικού του στόχου. Ακριβώς επειδή τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται σε συγκεκριμένες τροχιές, είναι αναμενόμενο η μεγαλύτερη ποσότητα των συγκρούσεων να γίνεται σε αυτή την περιοχή. Κατ' επέκταση κατά μήκος των τροχιών των ηλεκτρονίων η κατανάλωση του στόχου είναι πολύ μεγαλύτερη από την υπόλοιπη επιφάνεια. Πολλά υποσχόμενο για τη διόρθωση αυτού το προβλήματος φαίνεται να είναι το High Target Utilization Sputtering (HiTUS), τεχνική η οποία μπορεί να πετύχει αξιοποίηση του στόχου μεγαλύτερη από 90%, απομονώνοντας την περιοχή παραγωγής του πλάσματος από την κάθοδο (Vopsaroiu *et al.* [35], Thwaites [36]).

2

Οπτική ηλεκτρονίων & ηλεκτρονική λιθογραφία

Στο δεύτερο χεφάλαιο θα μελετήσουμε την τεχνιχή της ηλεκτρονιχής λιθογραφίας, αφού πρώτα αναφερθούμε στην ηλεκτρονιχή μιχροσχοπία χαι τα βασιχά χαραχτηριστιχά της.

2.1 Σύντομη αναδρομή

Η ανάπτυξη συστημάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ήταν καταλυτικής σημασίας για την ανάπτυξη των θετικών επιστημών. Παλιότερα η εξερεύνηση του μικρόκοσμου περιοριζόταν από τις δυνατότητες των οπτικών μικροσκοπίων τα οποία, αν και υπηρέτησαν πιστά την επιστήμη για αιώνες οι δυνατότητές τους για μεγέθυνση περιοριζόταν ακριβώς από τη χρήση του ορατού φωτός για την παραλαβή της εικόνας. Τη δεκαετία του '30 οι Ernst Ruska και Max Knoll έθεσαν τα θεμέλια για μία καινούρια μορφή μικροσκοπίας με τη χρήση ηλεκτρονίων αντί για ορατό φως. Οι μελέτες τους οδήγησαν στη δημιουργία του πρώτου ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microsope, TEM), το οποίο επιτάχυνε ηλεκτρόνια που, λόγω της μεγάλης ενέργειας που είχαν, μπορούσαν να διέρχονται μέσω ενός στόχου. Στη συνέχεια η εικόνα ανακατασκευαζόταν σε μια φθορίζουσα οθόνη, ή στις μέρες μας μέσω ενός CCD.

Το μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microsope, SEM) δημιουργήθηκε μεταγενέστερα ύστερα από ένα σύνολο προσπαθειών των Zworykin (1942), Oatley (1958) και Smith (1956). Η λογική του βασίζεται στη συλλογή δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από την επιφάνεια ενός στόχου. Η πρόοδος των τεχνικών ανάλυσης σήματος και ανακατασκευής εικόνας οδήγησε στη δημιουργία ενός αξιόπιστου συστήματος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας χωρίς την πολυπλοκότητα του TEM, αν και όχι αντίστοιχης ανάλυσης. Βέβαια η ανάπτυξη



Σχήμα 2.1: Γραφική αναπαράσταση των βασικότερων στοιχείων ενός μικροσκοπίου σάρωσης.

του SEM έδωσε ώθηση σε ένα αχόμα μεγάλο σύνολο τεχνολογιών όχι μόνο παρατήρησης (enviromental SEM, scanning transmission microscopy) αλλά επίσης κατασχευής, όπως η ηλεκτρονική λιθογραφία που θα δούμε αργότερα (Goldstein [37], Bogner *et al.* [38]) και αναλυτικών τεχνικών (energy-dispersive X-ray spectroscopy).

2.2 Η οπτική των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων

Στην περίπτωση της οικογένειας των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων το βασικό εργαλείο της λειτουργίας τους είναι τα ηλεκτρόνια αντί για το ορατό φως. Λόγω των φαινομένων περίθλασης ένα σημειακό χαρακτηριστικό δεν μπορεί να εστιαστεί ποτέ ακριβώς αλλά θα έχει τη μορφή ενός συνόλου ομόκεντρων δακτυλίων, που είναι οι λεγόμενοι δίσκοι του Airy. Όπως γνωρίζουμε, η διακριτική ικανότητα, d, ενός οπτικού συστήματος, δηλαδή η μικρότερη απόσταση ανάμεσα σε δύο σημεία (ή πιο σωστά ανάμεσα σε δύο γειτονικούς δίσκους Airy των δύο σημείων, βλ. και εικόνα 2.2) του υπό παρατήρηση αντικειμένου που μπορεί να διακριθεί από το οπτικό σύστημα, εξαρτάται άμεσα από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται και δίνεται από τη σχέση Abbe (ή κριτήριο



Σχήμα 2.2: Γραφική αναπαράσταση της διακριτικής ικανότητας για δύο σημειακά χαρακτηριστικά. Στην κάτω σειρά φαίνεται η μορφή της σχετικής έντασης των κυματομετώπων συναρτήσει της απόστασης.

Rayleigh Zhou and Wang [39]).

$$d = \frac{0.612\lambda}{n\sin\alpha} \tag{2.1}$$

όπου λ, το μήχος χύματος της αχτινοβολίας, n ο δείχτης διάθλασης του περιβάλλοντος ανάμεσα στη σημειαχή πηγή φωτός χαι τον στόχο χαι α η μισή γωνία του χώνου φωτός που παραλαμβάνεται από τον αντιχειμενιχό (γωνία αντιχειμένου - διαφράγματος. Το γινόμενο n sin α είναι γνωστό χαι ως αριθμητιχό άνοιγμα (numerical aperture - NA). Πέρα λοιπόν από τα τεχνιχά χαραχτηριστιχά ενός οπτιχού συστήματος (για παράδειγμα εστιαχή απόσταση των φαχών που χρησιμοποιούνται, μεγεθυντιχή ισχύς των φαχών χλπ) ή τα σφάλματα του οπτιχού συστήματος άμεσα προχύπτει μια εξάρτηση από το μήχος χύματος της αχτινοβολίας.

Στην περίπτωση των οπτικών μικροσκοπίων το μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας, προφανώς, δεν μπορεί να είναι μικρότερο από 400 nm, οπότε και η διακριτική ικανότητα του συστήματος δεν δύναται να ξεπεράσει τα 150 nm περίπου. Τα ηλεκτρόνια, σύμφωνα με την κβαντομηχανική, έχουν τόσο κυματική όσο και σωματιδιακή φύση. Το μήκος κύματος de Broglie μιας δέσμης ηλεκτρονίων συνυπολογίζοντας και τις σχετικιστικές διορθώσεις στην ορμή (που είναι απαραίτητες αν σκεφτούμε ότι σε συστήματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας η επιτάχυνση ενός ηλεκτρονίου μπορεί να το φέρει να έχει ταχύτητα ακόμα και ίση με 70% της ταχύτητας του φωτός) μπορεί να δοθεί από την παρακάτω σχέση

$$\lambda_r = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2m_e c^2}}}$$
(2.2)

όπου V η τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων, m_e η μάζα του ηλεκτρονίου, c η ταχύτητα του φωτός, h η σταθερά του Planck και e το φορτίο του ηλεκτρονίου (Serway et al. [40]). Γρήγοροι υπολογισμοί με βάση τη σχέση (2.2) μπορούν να μας δείξουν ότι για μια τυπική τάση επιτάχυνσης 10 kV, που είναι τυπική σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης, το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων που φτάνουν στον στόχο θα είναι περίπου 12 pm, ενώ αν ανέβουμε σε ακόμα υψηλότερες τάσεις, όπως για παράδειγμα σε ένα μικροσκόπιο διέλευσης που το πεδίο επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων μπορεί να φτάσει τα 200 kV, αυτό το μήκος κύματος γίνεται περίπου 3 pm. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι ευθύς αμέσως μιλάμε για μια βελτίωση 5-6 τάξεων μεγέθους στη διακριτική ικανότητα του οπτικού συστήματος κάτι το οποίο σημαίνει ότι οι μεγεθύνσεις που μπορούμε να πετύχουμε με ένα οπτικό σύστημα ηλεκτρονίων είναι πραγματικά μεγάλες και, στην περίπτωση ειδικά του μικροσκοπίου διέλευσης, να διακρίνουμε δομές με χαρακτηριστικό μέγεθος ακόμα και κάτω από 1 nm.



Μια αχόμη παράμετρος που επηρεάζεται έντονα από το μήχος χύματος της αχτινοβολίας που χρησιμοποιείται είναι το βάθος πεδίου, δηλαδή το σύνολο θέσεων ενός αντιχειμένου γύρω από το σημείο εστίασης του οπτιχού συστήματος για τις οποίες το μάτι δεν μπορεί να αντιληφθεί διαφορά στην οξύτητα του ειδώλου. Αυτό το εύρος, h, δίνεται από τη σχέση

Σχήμα 2.3: Το βάθος πεδίου.

$$h = \frac{0.612\lambda}{n\sin\alpha\tan\alpha} \tag{2.3}$$

Όπως είναι προφανές για τυπικές γωνίες παρατήρησης (περίπου 45°) η βελτίωση του βάθους εστίασης όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια αντί για ορατή ακτινοβολία είναι αντίστοιχης τάξης με τη βελτίωση που επέρχεται για τη διακριτική ικανότητα.

Είναι γεγονός, ότι ένα μεγάλο ποσοστό των εξισώσεων και της θεωρίας που αφορά την κλασική οπτική εφαρμόζεται και για την περίπτωση των ηλεκτρονίων. Ωστόσο υπάρχουν αρκετές διαφορές (El-Kareh and El-Kareh [41]) που αξίζουν προσοχής μερικές εκ των σημαντικότερων είναι οι εξής.

 Στους φαχούς κλασικών οπτικών, ο δείκτης διάθλασης αλλάζει απότομα καθώς μεταβαίνουμε από υλικό σε υλικό. Στην περίπτωση των ηλεκτρονίων οι αλλαγές είναι συνεχείς. Αυτό οφείλεται μερικώς και στο γεγονός ότι μπορούμε να μεταβάλλουμε αυθαίρετα το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο μέσα στο οποίο κινείται το ηλεκτρόνιο. Ο δείκτης διάθλασης ενός ηλεκτρονίου σε που κινείται σε δυναμικό V είναι κατά προσέγγιση σε μη σχετικιστικές ταχύτητες

$$n \simeq k\sqrt{V} \tag{2.4}$$

ενώ στην περίπτωση υψηλών ταχυτήτων ισχύει ο γενικότερος τύπος

$$n = \frac{kv}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \tag{2.5}$$

όπου k μια αυθαίρετη σταθερά και v η ταχύτητα στην οποία επιταχύνονται τα ηλεκτρόνια.

- Το ηλεκτρόνιο φέρει φορτίο, σε αντίθεση με το φωτόνιο. Λόγω αυτού του χαρακτηριστικού τα ηλεκτρόνια τείνουν να απωθούνται και κατά συνέπεια να διασπείρονται. Αυτό το φαινόμενο καλείται φορτίο χώρου (space charge).
- Υπάρχει διαφοροποίηση ανάμεσα τόσο στη μάζα όσο και στη μάζα ηρεμίας μεταξύ φωτονίου και ηλεκτρονίου. Το φωτόνιο σε ηρεμία δεν έχει μάζα.
- Τόσο η ενέργεια όσο και η ορμή του ηλεκτρονίου μπορούν να τροποποιούνται αυθαίρετα μέσω ηλεκτρικών πεδίων.
- 5. Ο δείχτης διάθλασης των οπτικών συστημάτων κινείται μεταξύ 1 και 4 για τα περισσότερα υλικά. Στην περίπτωση της οπτικής ηλεκτρονίων, οι τιμές των δειχτών διάθλασης είναι 3 με 4 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες.

- 6. Οι ηλεκτροστατικοί και ηλεκτρομαγνητικοί φακοί που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια έχουν σφάλματα τα οποία είναι του ίδιου προσήμου, οπότε δεν μπορεί να γίνει διόρθωση των εκτροπών της δέσμης χρησιμοποιώντας πολλαπλούς φακούς.
- Τα ηλεκτρόνια πρέπει γενικά να κινούνται σε υψηλό κενό ώστε να μην αλλοιώνεται η πορεία τους λόγω φαινομένων απορρόφησης και σκέδασης.
- Τα φωτόνια στις περισσότερες περιπτώσεις δεν αλλοιώνουν την ύλη καθώς διέρχονται μέσα από ένα σύστημα. Αντίθετα τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν πιο έντονα με την ύλη με ανεπιθύμητες επιδράσεις.
- 9. Η επίλυση της χυματιχής εξίσωσης για τα ηλεχτρόνια έχει φανταστιχές λύσεις σε αντίθεση με τα φωτόνια.
- 10. Η συντριπτική πλειοψηφία των φακών που χρησιμοποιούνται στην οπτική ηλεκτρονίων είναι συγκλίνοντες.
- Αχόμα και αν το υλικό προς παρατήρηση δεν απορροφά ακτινοβολία ένα σημαντικό ποσοστό της ηλεκτρονικής δέσμης θα σκεδαστεί άταχτα καθώς διέρχεται μέσα από το υλικό.

	Φωτόνιο	Ηλεκτρόνιο
Φορτίο	0	е
Μάζα	$h u/c^2$	$m=m_{ m e}\left[1-(v/c)^2 ight]^{-1/2}$
Μάζα ηρεμίας	0	$m_{ m e}$
Ορμή	p=h u/c	p=mv
Ενέργεια	$E_p=h u$	$E_{ m e}=mv^2/2$
Μήχος χύματος	$\lambda = c/n u$	$\lambda=h/mu$
Κυματική εξίσωση	Πραγματικές λύσεις	Φανταστικές λύσεις
Δείχτης διάθλασης	$n={ m c}/\lambda u$	$n=\lambda_0/\lambda=(m/m_e)(v/c)$
Οπτικά στοιχεία	Στατικά	Στατικά ή δυναμικά
Στατιστική	Bose-Einstein	Fermi-Dirac

Πίνακας 2.1: Σύγκριση των χαρακτηριστικών μεταξύ φωτονίων και ηλεκτρονίων. Στον πίνακα 2.1 μπορούμε να δούμε μια συνοπτική παρουσίαση των διαφορών ανάμεσα σε φωτόνια και ηλεκτρόνια.

2.3 Φακοί ηλεκτρονίων

Όπως στα κλασικά μικροσκόπια, έτσι και στην περίπτωση των ηλεκτρονικών απαιτούνται κατάλληλες διατάξεις για την εστίαση και αφεστίαση των ηλεκτρονικών δεσμών. Όταν μιλάμε για ορατή ή υπέρυθρη ακτινοβολίας οι διαδικασίες αυτές επιτυγχάνονται μέσω των κλασικών φακών που είναι διάφανοι για το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Στην περίπτωση των ηλεκτρονίων, ωστόσο, αυτό δεν είναι εφικτό, αφού δεν υπάρχουν υλικά κατάλληλα για κάτι τέτοιο. Επειδή, όμως, τα ηλεκτρόνια, σε αντίθεση με τα φωτόνια, φέρουν φορτίο η μεταχείριση των δεσμών μπορεί να γίνει μέσω ηλεκτρομαγνητικών πεδίων. Υπάρχουν δύο κατηγορίες φακών για την εστίαση μιας δέσμης και είναι οι ηλεκτροστατικοί και οι μαγνητικοί.

2.3.1 Ηλεκτροστατικοί φακοί

Οι ηλεκτροστατικοί φακοί είναι η απλούστερη μορφή φακών που αναπτύχθηκαν για τον χειρισμό της τροχιάς των ηλεκτρονίων καθώς η τεχνολογία τους ήταν ήδη καλά ανεπτυγμένη από την χρήση τους στους καθοδικούς σωλήνες και αποτελούνται από συστοιχίες ηλεκτροδίων πολωμένα σε διαφορετικές τάσεις. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η διάταξη των ηλεκτροδίων εμφανίζεται με αξονική (ή κυλινδρική) συμμετρία. Έστω, λοιπόν, ότι το $O\hat{y}$ είναι το επίπεδο συμμετρίας. Τότε οι τροχιές των ηλεκτρονίων στη διάταξη θα υπακούουν στις εξισώσεις

$$m\ddot{x} = -eE_x \tag{2.6a'}$$

$$m\ddot{z} = -eE_z \tag{2.6\beta'}$$

Για να τις υπολογίσουμε πρέπει να λύσουμε την εξίσωση του Laplace, δηλαδή

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \tag{2.7}$$

39



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα συγκλινόντων τροχιών της δέσμης σε έναν ηλεκτροστατικό αξονικά συμμετρικό φακό τύπου einzel.

Η εξίσωση Laplace στο χαρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων έχει γενικές λύσεις (Griffiths [42])

$$V(x,z) = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ (A_k \sinh kx + B_k \cosh kx) (\sin kz + D_k \cos kz) \right\}$$
(2.8)

Η συνηθέστερη μορφή ηλεχτροστατικών φακών είναι αυτή που φαίνεται στο σχήμα 2.4 και αποτελείται από τρία δακτυλιοειδή ηλεχτρόδια δύο λεπτά και ένα κεντρικό παχύτερο. Τα εξωτερικά ηλεχτρόδια είναι πολωμένα σε ίδια τάση, οπότε τα ηλεχτρόνια βλέπουν ίδια δυναμικό καθώς εισέρχονται και καθώς εξέρχονται από τον φακό. Αυτής της μορφής οι φακοί καλούνται ισοδυναμικοί (unipotential) ή φακοί einzel (Egerton [43]). Για τη μελέτη του δυναμικού στο εσωτερικού του φακού είναι χρήσιμη η πρότερη γνώση του δυναμικού ενός κυκλικού διαφράγματος, ακτίνας R, που διαχωρίζει δύο ηλεκτρικά πεδία E_1 και E_2 και είναι πολωμένο σε δυναμικό V, κατά μήκος του κεντρικού άξονα. Αυτό είναι (Klemperer and Barnett [44], El-Kareh and El-Kareh [41])

$$V(z) = V - \frac{E_1 - E_2}{2}z + \frac{E_1 - E_2}{\pi} \left(z \arctan \frac{z}{R} + R \right)$$
(2.9)

Αξιοποιώντας τη γεωμετρία του σχήματος 2.4 μπορούμε να κάνουμε τις εξής

παραδοχές

$$z = -l \implies E_1 = 0 \qquad \text{xal} \quad E_2 = E$$

$$z = -d \implies E_1 = E \qquad \text{xal} \quad E_2 = 0$$

$$z = d \implies E_1 = 0 \qquad \text{xal} \quad E_2 = -E$$

$$z = l \implies E_1 = -E \qquad \text{xal} \quad E_2 = 0$$

$$(2.10)$$

και τελικά μπορεί να αποδειχθεί ότι το δυναμικό κατά μήκος του κεντρικού άξονα του φακού είναι $(V_1 \geq V_0)$

$$V(z) = V_1 - \frac{V_1 - V_0}{\pi(l - d)} \left[(z + l) \arctan\left(\frac{z + l}{R_2}\right) \arctan\left(\frac{z - l}{R_2}\right) + 2R_2 - 2R_1 - (z + d) \arctan\left(\frac{z + d}{R_1}\right) - (z - d) \arctan\left(\frac{z - d}{R_1}\right) \right]$$
(2.11)

Μια διερεύνηση της συνάρτησης (2.11) θα μας δείξει ότι είναι συμμετρική με τέσσερα σημεία αλλαγής καμπυλότητας, έστω $\pm z_1$, $\pm z_2$. Χωρίς μεγάλη απόκλιση μπορεί να προσεγγιστεί από τη συνάρτηση

$$V(\mathbf{z}) \simeq \begin{cases} V(0) & 0 \le |\mathbf{z}| \le \mathbf{z}_1 \\ V(0) + \mathbf{p}(\mathbf{z} \pm \mathbf{z}_1)^2 & \mathbf{z}_1 \le |\mathbf{z}| \le \mathbf{z}_2 \\ V(l) + \mathbf{q}(\mathbf{z} \pm l)^2 & \mathbf{z}_2 \le |\mathbf{z}| \le l \end{cases}$$
(2.12)

με

$$p = \frac{1}{(1-g_1)(g_2-g_1)} \frac{V(l) - V(0)}{l^2}$$
(2.13a')

$$q = -\frac{1}{(1-g_1)(1-g_2)} \frac{V(l) - V(0)}{l^2}$$
(2.13β)

Οι παράμετρο
ι g_1 και g_2 εξαρτώνται από τις συνοριακές συνθήκες του προβ
λήματος.

Τέλος, αν r_0 η απόσταση μιας παραξονικής ακτίνας από το κέντρο του φακού τότε η απόσταση τους από αυτό θα μεταβάλλεται ποιοτικά για $-l \le z \le -z_2$ σύμφωνα με την εξίσωση

$$r \propto r_0 \cosh\left[\frac{1}{\sqrt{2}} \arcsin\left(\beta\left(z+l\right)\right)\right]$$
 (2.14)

41



Σχήμα 2.5: Η κατανομή του δυναμικού στο εσωτερικό του φακού einzel (εξίσωση 2.12).

για $-z_2 \leq z \leq z_2$ σύμφωνα με την εξίσωση

$$r \propto \begin{cases} A \cos \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \sinh^{-1} \left(\alpha \left(z + z_1 \right) \right) - \phi \right] & -z_2 \le z \le -z_1 \\ \frac{A \alpha}{\sqrt{2}} \sinh^{-1} \left(\alpha \left(z - z_1 \right) \right) + A \cos \phi & -z_1 \le z \le z_1 \\ A \cos \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \sinh^{-1} \left(\alpha \left(z - z_1 \right) \right) - \phi \right] & z_1 \le z \le z_2 \end{cases}$$
(2.15)

και για $z_2 \leq z \leq l$ σύμφωνα με τη σχέση

$$r \propto r_0 \cosh\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\arccos\left(\beta\left(z+l\right)\right)
ight]$$
 (2.16)

Τέλος η εστιαχή απόσταση του ηλεχτροστατιχού φαχού υπολογίζεται από τη σχέση

$$\frac{1}{f} = \frac{3}{16V^2(z)} \int \left(V'(z)\right)^2 dz$$
(2.17)

Τα μαθηματικά πίσω από την εξαγωγή αυτών των σχέσεων σίγουρα δεν είναι απλά, ωστόσο περισσότερη ανάλυση πάνω σε αυτές θα ξέφευγε σημαντικά από τον σχοπό αυτού του κειμένου. Ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στη σχετική βιβλιογραφία.

2.3.2 Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί

Η δεύτερη κατηγορία ηλεκτρονικών φακών είναι οι ηλεκτρομαγνητικοί, οι οποίο αξιοποιούν μαγνητικό πεδίο για την τροποποίηση της τροχιάς των ηλεκτρονίων. Για την εστίαση μιας δέσμης ηλεκτρονίων απαιτείται η χρήση ενός μαγνητικού πεδίου με αξονική συμμετρία κατά αντιστοιχία με τον ηλεκτροστατικό φακό που περιγράψαμε παραπάνω, όπως το πεδίο που παράγει ένα πηνίο. Η ύπαρξη ομοιόμορφου μαγνητικού πεδίο είναι ικανή να εκτρέψει μια ηλεκτρονική δέσμη, δεν αρκεί όμως για την εστίασή της. Η δύναμη που δέχεται ένα ηλεκτρόνιο, ταχύτητας \mathbf{v} , στο μαγνητικό πεδίο \mathbf{B} του σχήματος 2.6 θα είναι

$$\mathbf{F} = -\mathbf{e} \left(\mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \tag{2.18}$$

Όπως γνωρίζουμε, η δύναμη θα είναι χάθετη χαι στην ταχύτητα χαι στο πεδίο χαι χατά συνέπεια δεν θα έχει συνιστώσα στην διεύθυνση της χίνησης, διατηρώντας την ταχύτητα του ηλεχτρονίου σταθερή. Προφανώς, το μέτρο της δύναμης θα είναι $F = evB\sin \omega$, όπου ω η στιγμιαία γωνία που σχηματίζουν η ταχύτητα χαι το πεδίο. Επειδή το πεδίο δεν είναι ομοιόμορφο η δύναμη θα αλλάζει συνεχώς επηρεάζοντας την τροχιά του ηλεχτρονίου που ανήχει σε μια παραξονιχή



Σχήμα 2.6: Μαγνητικό πεδίο από ένα ζεύγος πηνίων.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση της διατομής ενός συνηθισμένου ηλεκτρομαγνητικού φακού (Spence [45]).

ακτίνα (προφανώς και για λόγους συμμετρίας ένα ηλεκτρόνιο που κινείται στον άξονα συμμετρίας του συστήματος δεν θα δέχεται μεταβολή στην τροχιά του). Μπορούμε να αναλύσουμε τις συνιστώσες της δύναμης σε κυλινδρικές συντεταγμένες, εκμεταλλευόμενοι την προφανή κυλινδρική συμμετρία της διάταξης. Τότε

$$F_{\phi} = -\mathbf{e}\left(\mathbf{v}_{z}B_{r}\right) + \mathbf{e}\left(B_{z}\mathbf{v}_{r}\right) \tag{2.19a'}$$

$$F_r = -\mathbf{e} \left(\mathbf{v}_{\phi} B_z \right) \tag{2.19\beta'}$$

$$F_z = \mathbf{e} \left(\mathbf{v}_{\phi} B_r \right) \tag{2.19\gamma'}$$

Καθώς το ηλεκτρόνιο φτάνει στο κέντρο του πεδίου η επίδραση της z συνιστώσας του πεδίου υπερτερεί της ακτινικής, οπότε και το ηλεκτρόνιο θα ξεκινήσει επιταχυνόμενο μια ελικοειδή κίνηση κατά μήκος του πεδίου με ταχύτητα προς τα έξω από τη σελίδα. Τότε η ακτινική συνιστώσα της δύναμης επιδρά στο ηλεκτρόνιο αντίθετα με την κίνησή του. Ως αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο συγκλίνει προς τον άξονα συμμετρίας. Η επίδραση της ακτινικής συνιστώσας του πεδίου είναι ο κύριος παράγοντας που προκαλεί σύγκλιση στη δέσμη των ηλεκτρονίων. Αν χρησιμοποιούσαμε ένα σωληνοειδές για τη δημιουργία του πεδίου, η ακτινική συνιστώσα θα ήταν έντονη μόνο στα άκρα του. Έτσι, αντί να χρησιμοποιηθεί ένα εκτεταμένο πεδίο προτιμάται η χρήση ενός συγκεντρωμένου. Όσο πιο περιορισμένη είναι η έκταση του μαγνητικού πεδίο τόσο πιο έντονη η εστιακή του δράση. Έτσι οι συνήθεις διατάξεις ηλεκτρομαγνητικών φακών είναι όπως αυτές του σχήματος 2.7 (Egerton [43]). Η ευθυγράμμιση των φακών είναι κρίσιμης σημασίας για τη σωστή εστιακή συμπεριφορά του φακού και συνήθως είναι αρκετά επίπονη και εξειδικευμένη διαδικασία. Η εστιακή ισχύς ενός ηλεκτρομαγνητικού φακού είναι

$$\frac{1}{f} = \frac{e^2}{8mE} \int_{-\infty}^{\infty} B_z^2 dz \tag{2.20}$$

όπου f η εστιαχή απόσταση του φαχού χαι E η χινητιχή ενέργεια που έχουν αποχτήσει τα ηλεχτρόνια χαθώς εισέρχονται στον φαχό. Η μορφή της συνάρτησης B_z εξαρτάται τόσο από το ρεύμα του φαχού όσο χαι από τη γεωμετρία της διάταξης. Η απλούστερη ρεαλιστιχά δυνατή περίπτωση είναι να θεωρήσουμε ότι το πεδίο αυξάνεται ομαλά χαθώς χινούμαστε προς το χέντρο του μεγίστου της έντασης του μαγνητιχού πεδίου, δηλαδή

$$B_{z} = \frac{B_{0}}{1 + (z/a)^{2}}$$
(2.21)

Η σχέση (2.21) περιγράφει μια Λορεντζιανή κατανομή. Έτσι η εστιακή απόσταση του φακού πληροί τη σχέση

$$\frac{1}{f} = \frac{\pi}{16} \frac{e^2}{mE} a B_0^2$$
(2.22)

Μια άλλη κατανομή του πεδίου που επίσης είναι ρεαλιστικά δυνατή είναι η σχέση Ramberg

$$B_z = B_0 \operatorname{sechb} z \tag{2.23}$$

οπότε και η εστιακή απόσταση θα δίνεται από τη σχέση

$$\frac{1}{f} = \frac{e^2 B_0^2}{4mEb}$$
(2.24)

2.3.3 Εκτροπές φακών

Όπως κάθε φακός έτσι και οι ηλεκτροστατικοί και μαγνητικοί φακοί έχουν ένα σύνολο ατελειών οι οποίες οδηγούν σε σφάλματα. Έτσι, αν σε ένα τέλειο οπτικό σύστημα η διάμετρος της εστιασμένης δέσμης είναι d, θα έχουμε τα εξής σφάλματα (Reichelt [46]) Σφαιρικές εκτροπές. Προκύπτουν από την κατασκευή των φακών. Μία δέσμη η οποία είναι είτε αξονική είτε παραξονική (δηλαδή κοντά στον οπτικό άξονα) θα εστιάζεται πάντα στην εστία του φακού. Καθώς, όμως, απομακρυνόμαστε από τον οπτικό άξονα οι δέσμες δεν εστιάζονται πάντα απόλυτα στην εστία. Έτσι, αν α η γωνία που σχηματίζει μία δέσμη με τον οπτικό άξονα τότε το σφάλμα στη διάμετρο της δέσμης λόγω σφαιρικής εκτροπής θα είναι

$$d_s = \frac{C_s \alpha^3}{2} \tag{2.25}$$

ο παράγοντας C_s καλείται παράμετρος σφαιρικής εκτροπής.

Χρωματιχές εχτροπές. Προέρχονται από ανισοχατανομή των ταχυτήτων των ηλεχτρονίων. Είπαμε ότι το μήχος χύματος των ηλεχτρονίων εξαρτάται από την ταχύτητα στην οποία επιταχύνονται από την άνοδο του μιχροσχοπίου. Έτσι, αν υπάρχει ανισοχατανομή στο εύρος των ενεργειών των ηλεχτρονίων που εξέρχονται από την άνοδο το ισοδύναμο μήχος χύματος των ηλεχτρονίων που εξέρχονται από την άνοδο το ισοδύναμο μήχος χύματος των ηλεχτρονίων δεν είναι πάντα το ίδιο χαι χατά συνέπεια δέσμες με διαφορετιχά μήχη χύματος θα εστιάζονται σε διαφορετιχά σημεία γύρω από την εστία. Η διασπορά των ενεργειών, $\Delta E/E$, εξαρτάται από το είδος του χανονιού ηλεχτρονίων που δημιουργεί τις δέσμες. Για παράδειγμα μια τυπιχή χάθοδος θερμιονιχής εχπομπής βολφραμίου έχει διασπορά ενεργειών 1-3 eV, μια χάθοδος LaB₆ έχει διασπορά 0.5-2 eV ενώ στην περίπτωση των χανονιών εχπομπής πεδίου (field emission guns) η διασπορά είναι από 0.2 ως 0.5 eV (Reimer [47], DeVore and Berger [48]). Αντίστοιχα το σφάλμα στη διάμετρο είναι

$$d_{\rm c} = C_{\rm c} \frac{\Delta E}{E} \alpha \tag{2.26}$$

Οι συνηθισμένες τιμές του συντελεστή χρωματικής εκτροπής, C_c , κυμαίνονται από f/2 ως f για ισχυρούς και ασθενείς φακούς αντίστοιχα.

Περίθλαση των ηλεκτρονίων. Εξαιτίας της περίθλασης της ηλεκτρονικής δέσμης από το αντικειμενικό διάφραγμα.

$$d_f = \frac{0.6\lambda}{\alpha} \tag{2.27}$$



Σχήμα 2.8: Η διάταξη του διορθωτικού στιγμοειδούς τετραπολικού φακού

Αστιγματισμός της δέσμης. Οφείλεται στη διαταραχή της αξονιχής συμμετρίας του μαγνητικού πεδίου. Στην πραγματικότητα η ευθυγράμμιση των μαγνητικών φακών δεν μπορεί να είναι τέλεια για μηχανικούς λόγους. Αποτέλεσμα της ανισοκατανομής του μαγνητικού πεδίου είναι η λανθασμένη γεωμετρία της εστιασμένης δέσμης. Το σχήμα του spot μιας δέσμης με αστιγματισμό θα είναι ελλειψοειδές αντί για κυκλικό όπως θα έπρεπε να είναι, λόγω λανθασμένης εστίασης των παραξονικών ακτίνων. Η διόρθωση του αστιγματισμού γίνεται με έναν επιπλέον ηλεκτροστατικό φακό, τον στιγμοειδή, ο οποίος έχει μορφή τετραπόλου. Τα ηλεκτρόδια του τετραπόλου βρίσκονται σε ίσες αποστάσεις από τον οπτικό άξονα του φακού (βλ. και σχήμα 2.8). Ανάλογα, λοιπόν, με τα δυναμικά που εφαρμόζονται στα ηλεκτρόδια του τετραπόλου το μικροσκόπιο μπορεί να εκτρέψει τοπικά τη δέσμη προς ή από το ηλεκτρόδιο. Αυτές οι μικρές μεταβολές στην τροχιά των ηλεκτρονίων είναι αρκετές ούτως ώστε να διορθωθεί ο αστιγματισμός της δέσμης.

2.4 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με την ύλη

Προχειμένου να μελετήσουμε την τεχνική της λιθογραφίας, πέρα από την οπτική των ηλεκτρονικών δεσμών σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθοριστικής σημασίας είναι και ο τρόπος με τον οποίον τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν



Σχήμα 2.9: Περιγραφή των πιο συνηθισμένων αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίων και ύλης.

με τον στόχο. Υπάρχει μια μεγάλη ποιχιλία αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν στην επιφάνεια ενός υλιχού χαι στις περιοχές χοντά σε αυτήν όταν βομβαρδίζεται από μια ηλεχτρονιχή δέσμη, όπως μπορούμε να δούμε χαι στο σχήμα 2.9. Εν γένει οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να χωριστούν στις ελαστιχές σχεδάσεις και τους ανελαστιχούς μηχανισμούς.

2.4.1 Ελαστικές σκεδάσεις

Στην περίπτωση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (>10 keV) η ελαστική σκέδαση είναι ο βασικός μηχανισμός σκεδάσεων των ηλεκτρονίων σε ένα στερεό και προέρχονται από την άπωση την ηλεκτρονίων από το δυναμικό ενός πυρήνα για το οποίο η συνήθης αποδεκτή μορφή είναι η

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} \exp\left(-\frac{rZ^{1/3}}{a_0}\right)$$
(2.28)

όπου Z ο ατομικός αριθμός του στόχου και $a_0 = \hbar^2/me^2$ η ακτίνα του Bohr. Η πιθανότητα της ελαστικής σκέδασης καθορίζεται από την ενεργό διατομή για ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων ενέργειας E από στόχο ατομικού αριθμού Z η διαφορική μορφή της οποίας είναι

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{4E^2 (1 - \cos\theta + \alpha)^2} \,\mu\epsilon\,\alpha = \frac{m e^4 \pi^2 Z^{2/3}}{h^2 E}$$
(2.29)

Ολοκληρώνοντας την (2.29) για το δυναμικό της εξίσωσης (2.28) λαμβάνουμε την ενεργό διατομή ελαστικής σκέδασης (Dapor [49])

$$\sigma_{\rm el} = \frac{\pi Z^2 e^4}{E^2 \alpha (2+\alpha)} \tag{2.30}$$

Κατ' επέχταση η μέση ελεύθερη διαδρομή
 $\lambda = (N\sigma)^{-1}$ αν έχουμε Nάτομα ανά μονάδα όγχου θα είναι

$$\lambda_{el} = \frac{\alpha(2+\alpha)E^2}{N\pi e^4 Z^2} \tag{2.31}$$

2.4.2 Ανελαστικές σκεδάσεις

Σε αντίθεση με τις ελαστικές σκεδάσεις, στην περίπτωση των ανελαστικών, η ενέργεια του ηλεκτρονίου δεν διατηρείται αλλά σταδιακά αυτό αποδίδει όλη του την ενέργεια ώσπου σταματάει να χινείται άλλο (το εύρος της διαδρομής που θα κάνει μέχρι να σταματήσει καλείται εμβέλεια). Η έκφανση των ανελαστικών σκεδάσεων προέρχεται από ένα σύνολο μηχανισμών. Αυτές περιλαμβάνουν: α') το φαινόμενο Auger, κατά το οποίο όταν ένα ηλεκτρόνιο ιοντιστεί από μια εσωτερική στιβάδα του ατόμου, τότε η οπή που δημιουργείται συμπληρώνεται από ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης στιβάδας. Το πλεόνασμα ενέργειας που δημιουργείται μεταφέρεται σε ένα άλλο ηλεχτρόνιο το οποίο αποσπάται από το άτομο και καλείται ηλεκτρόνιο Auger· β') τα δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία ουσιαστικά είναι ηλεκτρόνια που διαφεύγουν από την πλευρά πρόσπτωσης της δέσμης και έχουν ενέργεια μερικών eV. Είναι ο βασικός μηχανισμός κατασκευής εικόνας για το μικροσκόπιο σάρωσης· γ') τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι ηλεκτρόνια της πρωτογενούς δέσμης που σκεδάζονται από ατομικούς πυρήνες. Έχουν υψηλότερη ενέργεια από τα δευτερογενή και μπορεί να προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος από το υλικό δ') τις ακτίνες Χ οι οποίες παράγονται μέσω επανασυμπλήρωσης κενής εσωτερικής στάθμης από ηλεκτρόνιο εξώτερης στιβάδας και τέλος ε') την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία εκπέμπεται από την επανασύνδεση οπής - ηλεκτρονίου στη ζώνη Fermi του υλικού.

Κύριο χαρακτηριστικό των ανελαστικών σκεδάσεων είναι ο ρυθμός απώλειας ενέργειας ή stopping power, ο οποίος εκφράζει τη μέση απώλεια ενέργειας ενός σωματιδίου ανά μονάδα μήκους διαδρομής στον όγκο ενός υλικού και δίνεται από τη σχέση Bethe-Bloch (εδώ για ηλεκτρόνια)

$$-\frac{dE}{dz} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{4\pi e^4 NZ}{mv^2} \left[\ln\left(\frac{mv^2}{2J}\right) - \ln\left(1-\beta^2\right) - \beta^2\right]$$
(2.32)

όπου N, η πυχνότητα ατόμων του στόχου, Z το ατομικό τους βάρος, v η ταχύτητα των ηλεκτρονίων, $\beta = v/c$ και J η ελάχιστη μεταφερόμενη ενέργεια ιοντισμού του ατόμου¹. Ο ρυθμός με τον οποίον μειώνεται η ενέργεια του ηλεκτρονίου στην ύλη καθορίζει και την εμβέλειά του, δηλαδή την απόσταση που θα διανύσει στο υλικό μέχρι να σταματήσει, και η οποία με τη σειρά της, προσδιορίζει τον όγκο αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το υλικό.

Ένα σχεδιάγραμμα του όγκου αλληλεπίδρασης μιας ηλεκτρονικής δέσμης φαίνεται στο σχήμα 2.10 ενώ παράλληλα επισημαίνεται η προέλευση των δευτερογενών ακτίνων που παράγονται. Ακόμα στα σχήματα 2.11 της σελίδας 51 μπορούμε να δούμε προσομοιώσεις Monte Carlo για τις τροχιές 100 ηλεκτρονίων σε δύο υλικά με μεγάλη διαφορά στο ατομικό τους βάρος, εν προκειμένω



Σχήμα 2.10: Όγκος αλληλεπίδρασης ηλεκτρονικής δέσμης μέσης ενέργειας (5-10 keV) με έναν στερεό στόχο.

¹Η τιμή της οποίας είναι συνήθως ~ 13Z σε eV. Τα θεωρητικά μοντέλα είναι αρκετά πολύπλοκα ωστόσο υπάρχουν ημι-εμπειρικές σχέσεις και πειραματικά δεδομένα (Berger and Seltzer [50]).



Σχήμα 2.11: Τροχιές των ηλεκτρονίων σε άνθρακα (αριστερά) και χρυσό (δεξιά). Με έντονη γραμμή υποδηλώνονται τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Επισημαίνεται η μέγιστη εμβέλεια.

τον άνθραχα (Z = 6) χαι τον χρυσό (Z = 79) ενώ επισημαίνεται χαι η μέγιστη εμβέλεια των ηλεχτρονίων. Η προσομοίωση έγινε με το πρόγραμμα CASINO το οποίο βασίζεται σε καλά χαθιερωμένα στη βιβλιογραφία μοντέλα για την εμβέλεια των ηλεχτρονίων στην ύλη (Hovington *et al.* [51], Drouin *et al.* [52]). Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι αύξηση του ατομιχού αριθμού του υλιχού έχει ως αποτέλεσμα δραματιχή μείωση της εμβέλειας των ηλεχτρονίων ενώ αντίστοιχα η διασπορά σε ένα υλιχό χαμηλού μοριαχού βάρους είναι πολύ υψηλότερη από ότι σε ένα βαρύ υλιχό, ενώ μιχραίνει χαθώς προχωράμε σε μεγαλύτερες ενέργειες. Αυτό έχει ιδιαίτερα μεγάλη σημασία για τη λιθογραφία, χαθώς η συντριπτιχή πλειοψηφία των ρητινών είναι πολυμεριχές χαι ως εχ τούτου βασίζονται στον άνθραχα. Ως αποτέλεσμα θα αποτελούνται από μιχρά άτομα χαι, συνεπώς, αν θέλουμε να αποφύγουμε ανεπιθύμητη πλευριχή διάχυση των ηλεχτρονίων επιβάλλεται να δουλεύουμε σε υψηλές τάσεις.

Τέλος μια ακόμα παρατήρηση σχετικά με τις προσομοιώσεις έχει να κάνει με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Λόγω του γεγονότος ότι ο χρυσός είναι μεγάλος και βαρύς πυρήνας, η ενεργός διατομή οπισθοσκέδασης για αυτόν θα είναι πολύ μεγαλύτερη. Σαν αποτέλεσμα, μια πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ηλεκτρονίων που εισέρχονται στο υλικό θα σκεδάζονται προς τα πίσω σε σχέση με τον άνθρακα. Αυτό το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα εμφανές στην παρατήρηση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης. Έτσι, αν πα-



Σχήμα 2.12: Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων για ένα μεταλλικό κράμα. Οι φωτεινές περιοχές αποτελούνται κυρίως από μόλυβδο (Z = 82) ενώ οι σκοτεινές από χαλκό (Z = 29)

ρατηρούμε έναν στόχο με διακριτές περιοχές από υλικά με μεγάλη διαφορά ατομικού βάρους οι βαρύτερες περιοχές θα εμφανίζονται πολύ φωτεινότερες λόγω μεγαλύτερης παραγωγής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Μια χαρακτηριστική περίπτωση είναι εμφανής στην εικόνα 2.12.

2.5 Ηλεκτρονική λιθογραφία

2.5.1 Οι περιορισμοί της οπτικής λιθογραφίας

Αφού, πλέον, είδαμε δύο καθοριστικά σημεία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, μπορούμε να περάσουμε πλέον στην παρουσίαση της τεχνικής της ηλεκτρονικής λιθογραφίας. Η ηλεκτρονική λιθογραφία είναι μετεξέλιξη της καλά καθιερωμένης οπτικής λιθογραφίας της οποίας η λογική βασίζεται, όπως ξέρουμε, στη δυνατότητα ενός ευαίσθητου υλικού στο φως (συγκεκριμένα στην υπεριώδη ακτινοβολία) να αλλάζει τις ιδιότητες του όταν εκτίθεται σε αυτό. Η λιθογραφία μας δίνει τη δυνατότητα να σχηματοποιούμε τα συνηθισμένα υποστρώματα (σχήμα 2.13) που χρησιμοποιούνται στη μικροηλεκτρονική ούτως ώστε να κατασκευάσουμε διατάξεις. Συνεπώς είναι το βασικό εργαλείο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας του κλάδου, καθώς όσο εξελίσσεται η τεχνική της λιθογραφίας τόσο μικρότερες διαστάσεις μπορούμε να πετύχουμε και συνεπώς να κατασκευάσουμε μικρότερες διαστάξεις. Όπως καταλαβαίνουμε, η "μοίρα" της μικροηλεκτρονικής είναι ισχυρά συνδεδεμένη με την εξέλιξη της λιθογραφίας, τουλάχιστον όσον αφορά την τρέχουσα μορφή της.

Οι περιορισμοί που εμφανίζονται στην οπτική λιθογραφία όσον αφορά τη διακριτική ικανότητα και τα όρια ελάχιστης εφικτής διάστασης που μπορεί να πετύχει προέρχονται και αυτοί από το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται, υπόκειται δηλαδή σε περιθλαστικούς περιορισμούς (Henke *et al.* [53]), είτε τύπου Fraunhofer (για projection συστήματα) είτε Fresnel (για contact και proximity συστήματα). Η περίπτωση της περίθλασης παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο όταν οι χαρακτηριστικές διαστάσεις της μάσκας γίνονται μικρότερες από 1 μm. Σύμφωνα με το κριτήριο Rayleigh για ένα σύστημα projection με γωνία διαφράγματος φακού α θα έχουμε ότι η διακριτική του ικανότητα θα είναι

$$R = k_1 \frac{0.612\lambda}{n\sin\alpha} \tag{2.33}$$



Κεφάλαιο 2. Οπτική ηλεκτρονίων & ηλεκτρονική λιθογραφία

Σχήμα 2.13: Μια τυπική διαδικασία εγχάραξης διοξειδίου του πυριτίου με χρήση οπτικής λιθογραφίας.



Σχήμα 2.14: Κατανομή της σχετικής έντασης της ακτινοβολίας μετά από περίθλαση Fraunhofer λεπτής σχισμής

όπου k1 ένας παράγοντας που χυμαίνεται από 0.6 ως 0.8 χαι εξαρτάται από το σύστημα της λιθογραφίας και τη ρητίνη που χρησιμοποιείται (Plummer et al. [31]). Μπορούμε να δούμε ότι οι μόνοι τρόποι για να έχουμε καλύτερη διακριτική ικανότητα είναι η μείωση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας ή η αύξηση του δείχτη διάθλασης του περιβάλλοντος. Το πρώτο επιτυγχάνεται με τη χρήση πηγών φωτός που λειτουργούν στο βαθύ υπεριώδες. Παλιότερα η τυπική πηγή φωτός για λιθογραφία ήταν οι λάμπες υδραργύρου, ενώ πλέον χρησιμοποιούνται excimer laser (KrF, ArF, κ.α.) με μήκη κύματος κάτω από 200 nm. Για ακόμα καλύτερη διακριτική ικανότητα, πλέον, αυξάνεται και ο δείκτης διάθλασης αντικαθιστώντας το τελευταίο στρώμα αέρα μεταξύ του τελικού φακού και του υποστρώματος με ένα υγρό δείχτη διάθλασης μεγαλύτερου της μονάδας (immersion lithography, Switkes et al. [54]). Αυτές οι δύο διορθώσεις σε συνδυασμό με ρητίνες τελευταίας τεχνολογίας έχουν φέρει την τρέχουσα τεχνολογία μικροεπεξεργαστών/μνημών στα 20 nm και έχει ξεπεράσει κάθε προσδοκία για τις επιδόσεις και τη βιωσιμότητα της οπτικής λιθογραφίας. Ωστόσο, αντιλαμβανόμαστε ότι, παρά τα εντυπωσιακά αποτελέσματα, πάντα θα υπάρχει ο περιορισμός της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Για αυτό τον λόγο, έχουν προταθεί πολλές εναλλακτικές μορφές λιθογραφίας που λειτουργούν σε πολύ μικρότερα μήκη κύματος, όπως για παράδειγμα η λιθογραφία με ακτίνες X η οποία έχει να επιδείξει feature sizes μικρότερα από 1 nm (Early *et al.* [55]). Μια έτερη καλά ανεπτυγμένη τεχνική, φυσικά, είναι η λιθογραφία με ηλεκτρονική δέσμη με την οποία θα ασχοληθούμε εδώ.

2.5.2 Η χρήση ηλεκτρονικής δέσμης

Εχμεταλλευόμενοι τα χαραχτηριστικά των ηλεκτρονίων και μια διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, μπορούμε να απαλλαγούμε από τη χρήση μασκών για την έκθεση σχημάτων επάνω στη ρητίνη, ενώ παράλληλα κρατάμε το εξαιρετικά μικρό μήκος κύματός τους όταν αυτά επιταχύνονται. Ένα SEM για την κατασκευή της εικόνας, σαρώνει σημείο - σημείο και γραμμή - γραμμή το παράθυρο παρατήρησης ούτως ώστε να "μαζέψει" πληροφορία για το δείγμα. Το γεγονός ότι αυτή η διαδικασία γίνεται σειριακά, και όχι παράλληλα όπως στην οπτική λιθογραφία όπου όλες οι δομές εκτίθενται ταυτόχρονα, μάς επιτρέπει να "γράφουμε" άμεσα (direct-write) επάνω στη ρητίνη εκθέτοντάς της στα επιθυμητά σημεία. Η στιγμιαία αποκοπή (ή μη) της δέσμης (beam blanking) επιτρέπει την επιλεκτική έκθεση περιοχών. Αυτή η αφαίρεση της μάσκας μας απαλλάσσει από περιθλαστικές εκτροπές και, πλέον, η ανάλυση που μπορεί να επιτευχθεί εξαρτάται κυρίως από την καλή εστίαση της δέσμης, το μέγεθος του spot, τη διασπορά των ηλεκτρονίων στη ρητίνη και την ενέργεια την οποία αποδίδουν σε αυτή.

Από κει και πέρα η λογική της λιθογραφίας, δεν διαφέρει σημαντικά από τη γνωστή διαδικασία. Η ηλεκτρονική δέσμη οδηγείται από έναν pattern generator ο οποίος ουσιαστικά εφαρμόζει τάση στους φακούς εκτροπής του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ανάλογα με τη δομή την οποία έχουμε προκαθορίσει στο λογισμικό. Σημειώνουμε ότι εδώ αναφερόμαστε συνέχεια σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια καθώς σε αυτά μπορεί εύκολα να προσαρμοστούν εμπορικοί pattern generators, ενώ παράλληλα προσφέρεται και δυνατότητα άμεσης παρατήρησης του δείγματος. Στην πραγματικότητα υπάρχουν επίσης εμπορικά συστήματα ηλεκτρονικής λιθογραφίας με δέσμη ιόντων) με πολύ καλύτερη ανάλυση αλλά παράλληλα ποιό μεγαλύτερο κόστος. Η ανάλυση προφανώς ισχύει για όλα τα συστήματα. Τόσο το βήμα της σάρωσης όσο και η δόση (δηλαδή ο χρόνος παραμονής της δέσμης σε κάθε σημείο της σάρωσης) είναι παράμετροι που

προσδιορίζονται από τον χρήστη. Πλέον οι περιοχές της ρητίνης που εκτέθηκαν είναι ευδιάλυτες στον developer όταν μιλάμε για θετική ρητίνη ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τις αρνητικές.

Αυτό που έχει ίσως περισσότερο ενδιαφέρον να δούμε, είναι οι διάφορες στρατηγικές έκθεσης. Ο τρόπος με τον οποίο το σύστημα οδήγησης της δέσμης θα εχθέσει τις περιοχές που έχουμε υποδηλώσει δεν είναι πάντα προφανής χαι εξαρτάται και από την εφαρμογή (McCord and Rooks [56]). Οι δύο βασικοί παράμετροι που καθορίζουν τον τρόπο της έκθεσης έχουν να κάνουν αφενός με τη μορφή της δέσμης που χρησιμοποιείται χαθώς και τη διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη κατά τη διάρκεια της έκθεσης. Για την πρώτη παράμετρο έχουμε δύο διαφορετιχούς τύπους δεσμών, την γχαουσιανή και τη σχηματοποιημένη. Για την γκαουσιανή περίπτωση η κατανομή της έντασης της δέσμης είναι, όπως υποδηλώνει και το όνομά της, τύπου Gauss, όπως ουσιαστικά παραλαμβάνεται από την έξοδο της από τον τελικό φακό του συστήματος έκθεσης ή του ηλεκτρονιχού μιχροσχοπίου. Με μια τέτοια δέσμη ο pattern generator σαρώνει επάνω στη ρητίνη το σχήμα που έχει υποδηλωθεί σημείο - σημείο, επιτυγχάνοντας χαλή αχρίβεια αλλά με χίνδυνο αλληλοεπιχαλύψεων των σημείων έχθεσης. Αντίθετα όταν μιλάμε για σχηματοποιημένες δέσμες, η δέσμη έχει ήδη μορφοποιηθεί στο επιθυμητό σχήμα πριν εκθέσει τη ρητίνη, μεταφέροντας την επιθυμητή ακτινοβολία στο σχήμα που έχουμε υποδείξει. Όπως είναι προφανές, με αυτόν τον τρόπο χάνεται η ακρίβεια μιας αιχμηρής γκαουσιανής δέσμης αλλά αποφεύγονται οι αλληλοεπικαλύψεις ενώ παράλληλα επιταχύνεται πολύ ο χρόνος έκθεσης καθώς οι δομές εκτίθενται όλες μαζί ταυτόχρονα με αντάλλαγμα την μεγάλη πολυπλοκότητα των οπτικών στοιχείων που απαιτούνται.

Στην περίπτωση των γκαουσιανών δεσμών ενδιαφέρον έχει και ο τρόπος με τον οποίο η δέσμη οδηγείται στην έκθεση των περιοχών και έτσι ερχόμαστε στην δεύτερη παράμετρο. Ας υποθέσουμε λοιπόν, ότι έχουμε ορίσει ένα σχέδιο σε ένα πεδίο εγγραφής (write field) συγκεκριμένης διάστασης. Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους μπορεί να κινηθεί η δέσμη ώστε να εκθέσει τη ρητίνη. Ο πρώτος τρόπος λέγεται vector scan και σύμφωνα με αυτόν η δέσμη κινείται σε μορφή μαιάνδρου σε κάθε υποδομή του write field και παραμένει σε αυτήν. Ο δεύτερος τρόπος λέγεται raster scan και σύμφωνα με αυτόν η δέσμη σαρώνει ολόκληρο το write field αλλά είναι ενεργοποιημένη (unblanked) μόνο στην περιοχή που



Σχήμα 2.15: Σύνοψη των δύο μεθόδων σάρωσης.

έχει οριστεί η δομή (βλ. και σχήμα 2.15). Το μεγάλο πλεονέκτημα του vector scan είναι ότι η δέσμη δεν χρειάζεται να κινηθεί σε περιοχές όπου δεν υπάρχουν ορισμένες δομές, κερδίζοντας έτσι στον χρόνο έκθεσης. Από την άλλη απαιτείται χρόνος ηρέμησης (settling time) καθώς η δέσμη μετακινείται από δομή σε δομή, ούτως ώστε να αποφευχθούν σφάλματα στην έκθεση.

2.5.3 Η επίδραση των χαρακτηριστικών της διάταξης

Όπως είναι προφανές, τα χαρακτηριστικά της διάταξης έκθεσης όπως το ρεύμα της δέσμης, η τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων και η απόσταση λειτουργίας είναι καθοριστικής σημασίας όχι μόνο για τη λήψη εικόνας με το SEM αλλά και για την ποιότητα της έκθεσης.

Η τάση επιτάχυνσης, δηλαδή η ενέργεια που τελικά αποκτούν τα ηλεκτρόνια σχετίζεται με το βάθος διείσδυσης των ηλεκτρονίων στη ρητίνη καθώς και τη σκέδαση την οποία υπόκεινται σε αυτήν (Brewer and Ballantyne [57], JEOL [58]). Χαμηλές τάσεις επιτάχυνσης προτιμούνται όταν δεν επιθυμούμε σημαντική καταστροφή των υποστρωμάτων, αλλά τότε χάνουμε σημαντικά σε διακριτική ικανότητα λόγω πλευρικών σκεδάσεων. Αντίθετα, υψηλές τάσεις δίνουν πιο καθαρή πλευρική αποδόμηση της ρητίνης ακριβώς λόγω λιγότερων σκεδάσεων. Στην εικόνα 2.16 βλέπουμε τη διασπορά των ηλεκτρονίων σε PMMA πάχους 100 nm επάνω σε πυρίτιο. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ηλεκτρόνια ενέργειας 1 keV δεν έχουν αρκετή επιτάχυνση ώστε να διαπεράσουν τη ρητίνη,



Σχήμα 2.16: Προσομοίωση Monte Carlo για τις τροχιές των ηλεκτρονίων σε ρητίνη PMMA πάχους 100 nm επάνω σε υπόστρωμα πυριτίου για ενέργειες από 1 keV ως 25 keV. Το κατακόρυφο εύρος των γραφημάτων είναι 400 nm και το οριζόντιο 600 nm.

με αποτέλεσμα να εχθέτουν τοπιχά μόνο στην επιφάνεια. Όταν πάμε στα 5 keV η ενέργειά τους είναι μεν αρχετή για να διαπεράσει όλον τον όγχο της ρητίνης αλλά οι πλευριχές σχεδάσεις είναι πολύ έντονες με αποτέλεσμα η διαχριτιχή ιχανότητα μιας τέτοιας έχθεσης να είναι πολύ χαμηλή. Είναι προφανές, ότι οι πλευριχές σχεδάσεις σε μεγάλες ενέργειες είναι σημαντιχά μιχρότερες οπότε γενιχά προτιμούνται χαι γι αυτό τον λόγο, όπως θα δούμε χαι στο επόμενο χεφάλαιο, σε όλες τις εχθέσεις που πραγματοποιήσαμε επιλέξαμε τα 25 kV. Πρέπει να επισημάνουμε, ωστόσο, ότι αν στο πυρίτιο είχαμε δομές οι οποίες ήταν αρχετά ευαίσθητες στην αχτινοβολία οι υψηλές τάσεις θα προχαλούσαν σημαντιχή χαταστροφή. Τέλος, ένα ζήτημα τίθεται στην περίπτωση μονωτιχών υποστρωμάτων όπως διοξείδιο του πυριτίου, που δεν είναι εμφανές στην προσομοίωση, χαι έχει να χάνει με τη φόρτιση του υποστρώματος, η οποία τις περισσότερες φορές είναι ανεπιθύμητη.

Δεύτερος σημαντικότατος παράγοντας, είναι το ρεύμα της δέσμης που παραδίδεται από την κολόνα του συστήματος, δηλαδή τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσεδαφίζονται στιγμιαία στο spot της δέσμης. Είναι εμφανές ότι όταν το ρεύμα αυξάνεται το ελάχιστο εφικτό spot θα είναι όλο και μεγαλύτερο. Γενικά, για λεπτές δομές το ρεύμα της δέσμης επιβάλλεται να είναι χαμηλό ούτως ώστε



Σχήμα 2.17: Το ρεύμα της δέσμης για διάφορες τάσεις επιτάχυνσης και spot sizes για το μικροσκόπιο του εργαστηρίου.

να έχουμε το λεπτότερο δυνατό spot και κατ' επέκταση τη μεγαλύτερη δυνατή ανάλυση. Ωστόσο, το αντάλλαγμα για την ανάλυση έρχεται με τη μορφή του μεγαλύτερου χρόνου έκθεσης, οπότε για εκθέσεις μεγάλων περιοχών όπου η απόλυτη ακρίβεια στις διαστάσεις της δομής δεν έχει κρίσιμη σημασία ο χρόνος έκθεσης μπορεί να βελτιωθεί επιλέγοντας υψηλότερα ρεύματα. Στο γράφημα 2.17 μπορούμε να δούμε το ρεύμα της δέσμης για το μικροσκόπιο του εργαστηρίου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι σε μικρά spot sizes η τάση επιτάχυνσης δεν έχει σημαντική επίδραση στο ρεύμα της δέσμης.

Τρίτος και λιγότερο σημαντικός παράγοντας είναι η απόσταση λειτουργίας της διάταξης, δηλαδή η απόσταση της έδρας από το τελευταίο διάφραγμα της στήλης. Η απόσταση λειτουργίας επηρεάζει άμεσα το βάθος εστίασης (μικρότερη απόσταση, μικρότερο βάθος εστίασης), το οποίο για λεπτά υμένα ρητινών δεν έχει άμεση σημασία. Αν, ωστόσο έχουμε παχύτερα φιλμ, τότε πρέπει να το λάβουμε υπόψιν ούτως ώστε η εστίαση της δέσμης να διατηρείται εντός του πεδίου εστίασης καθ' όλο το πάχος της ρητίνης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ωστόσο, η απόσταση λειτουργίας επιλέγεται να είναι τόση ώστε να έχουμε τη βέλτιστη λειτουργία του ανιχνευτή κάτι το οποίο είναι κρίσιμο αν θέλουμε να έχουμε την καλύτερη δυνατή εστίαση.

Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε έναν τελευταίο παράγοντα που σχετίζεται, μάλλον, περισσότερο με τον pattern generator παρά με το μικροσκόπιο και αυτός είναι το βήμα (step size) με το οποίο γίνεται η έκθεση των περιοχών της ρητίνης δηλαδή πόσο πυκνά θα γίνονται οι τοπικές εκθέσεις. Αυτό που επιζητούμε είναι η κατάλληλη επιλογή του βήματος ούτως ώστε να είναι αρκετά μεγάλο ώστε μην έχουμε υπερκαλύψεις στις εκθέσεις και παράλληλα αρκετά μικρό ώστε να μην μένουν περιοχές μη εκτεθειμένες. Επίσης, ας υποθέσουμε ότι έχουμε



Σχήμα 2.18: Δύο προβλήματα που προχύπτουν από την επιλογή του step size.

ένα σύνολο ίδιων μικρών δομών τοποθετημένων σε πυκνή συστοιχία. Τότε σε αυτή την περίπτωση ανάλογα με το μέγεθος των δομών, πάντα θα υπάρχει το ζήτημα της μη ομοιόμορφης κάλυψης όλων των δομών λόγω λανθασμένης ευθυγράμμισης μεταξύ του step size και της απόστασης της συστοιχίας [59]. Αποτέλεσμα αυτού του προβλήματος θα είναι η ελλιπής έκθεση κάποιων εκ των δομών της συστοιχίας (βλ. και σχήμα 2.18).

2.5.4 Η δόση της ακτινοβολίας

Ο χρισιμότερος, ίσως, παράγοντας που πρέπει να ρυθμίσουμε όταν εχθέτουμε μία δομή είναι η δόση της ακτινοβολίας. Η ρύθμιση της δόσης είναι επιβεβλημένη για την πλήρη (χάθετη διεύθυνση) και σωστή (οριζόντια διεύθυνση) έχθεση της δομής. Είναι προφανές, ότι μιχρές δόσεις δεν θα επαρχούν για την πλήρη έχθεση της ρητίνης σε όλο της το πάχος, ενώ υπερβολιχά μεγάλες δόσεις θα προκαλέσουν ανεπιθύμητη πλευρική έκθεση και τελικά το μέγεθος της δομής που θα παραλάβουμε θα είναι μεγαλύτερο του επιθυμητού. Η επιλογή της κατάλληλης δόσης είναι συνήθως μια δύσκολη διαδικασία καθώς εξαρτάται αφενός από τις συνιστώσες της έχθεσης (ρητίνη, developer, ρεύμα δέσμης, θερμοχρασία) χαθώς και από την εφαρμογή για την οποία χρειαζόμαστε τη λιθογραφία. Η δόση ορίζεται ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν ανά μονάδα μήχους ή επιφάνειας. Ο υπολογισμός της δόσης εξαρτάται από το ρεύμα της δέσμης, τον χρόνο παραμονής της δέσμης σε κάθε spot καθώς και από το step size. Είναι σκόπιμο να διαχωρίσουμε τους ορισμούς της δόσης ανάλογα με τον τύπο της έχθεσης που έχουμε. Έτσι, αν έχουμε να εχθέσει μία εκτεταμένη περιοχή η δόση ορίζεται ως το φορτίο που φτάνει στη ρητίνη ανά μονάδα επιφάνειας.

$$D_{a} = \frac{Jt_{d}}{s^{2}} \qquad \left[\frac{\varphi o \rho \tau i o}{\varepsilon \pi i \varphi \acute{a} v \varepsilon i a}\right]$$
(2.34)

όπου J το ρεύμα της δέσμης, t_d ο χρόνος παραμονής της δέσμης σε κάθε σημείο (dwell time) και s το step size. Αντίστοιχα στην περίπτωση γραμμών που στην ιδανική περίπτωση εκτείνονται σε μία μόνο διάσταση (single pixel lines)

$$D_{s} = \frac{Jt_{d}}{s} \qquad \left[\frac{\varphi o \rho \tau i o}{\mu \eta \varkappa o \varsigma}\right] \tag{2.35}$$

62
ενώ αν έχουμε να εκθέσουμε μια δομή με μήχος όσο το εύρος της δέσμης ηλεκτρονίων (dot) τότε

$$D_d = Jt_d \qquad [\varphi o \rho \tau i o] \tag{2.36}$$

Η ακριβής μέτρηση του ρεύματος παίζει σημαντικό ρόλο στην εξαγωγή της δόσης έκθεσης. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η μέτρηση στην έδρα που χρησιμοποιείται για λιθογραφία υπάρχει ενσωματωμένη μία διάταξη που λέγεται *Faraday cup* και είναι μια αρκετά απλή κατασκευή κατάλληλη για τη μέτρηση ρεύματος φορτισμένων σωματιδίων. Ουσιαστικά πρόκειται για έναν αγώγιμο θαλαμίσκο στον οποίο προσπίπτουν τα ηλεκτρόνια και πρακτικά κλείνουν το κύκλωμα ανάμεσα στη δέσμη και τον μετρητικό όργανο. Το ρεύμα που μετράται από το Faraday cup είναι

$$I = ne \tag{2.37}$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν ανά μονάδα χρόνου. Για τυπικές δέσμες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου τα μετρούμενα ρεύματα κινούνται από 10 pA ως 1-2 nA. Πολυπλοκότερες διατάξεις έχουν αναπτυχθεί για ηλεκτρόνια που επιταχύνονται σε πολλά MeV (Brown and Tautfest [60]).

2.5.5 Ρητίνες ηλεκτρονικής λιθογραφίας

Το βασικό εργαλείο για τη μεταφορά δομών σε ένα υπόστρωμα είναι, όπως και στην περίπτωση της οπτικής λιθογραφίας, η ρητίνη που είναι ευαίσθητη στην ακτινοβολία στην οποία γίνεται η έκθεση. Οι βασικές απαιτήσεις που πρέπει να πληροί μία ρητίνη ώστε να είναι κατάλληλη για ηλεκτρονική λιθογραφία είναι οι εξής (Brewer and Ballantyne [57])

- 1. Καλή ομοιομορφία κατά την επίστρωση.
- Υψηλή ευαισθησία, δηλαδή όσο το δυνατόν μικρότερη δόση ανά μήκος για την έκθεσή της.
- 3. Υψηλή διαχριτιχή ιχανότητα.
- 4. Καλή πρόσφυση με τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται.

- Ανθεκτικότητα απέναντι σε συνηθισμένες διαδικασίες μικροηλεκτρονικής όπως η εγχάραξη και η ιοντική εμφύτευση.
- 6. Καλή θερμική σταθερότητα, δηλαδή να παραμένει όσο το δυνατόν περισσότερο αναλλοίωτη στις μεταβολές τις θερμοκρασίας.

Η πιο ευρέως μελετημένη και χρησιμοποιούμενη ρητίνη για ηλεκτρονική λιθογραφία είναι το poly(methyl methacrylate) ή PMMA (Hatzakis [61, 62]) η οποία είναι κατά βάση θετική ρητίνη ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αρνητική σε ενέργειες ηλεκτρονίων άνω των 100 keV. (Zailer *et al.* [63], Ressier *et al.* [64]). Η γενική αρχή δράσης όλων των πολυμερικών ρητινών που χρησιμοποιούνται είναι η ενίσχυση ή διάλυση των δεσμών ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες. Στην πρώτη περίπτωση (cross-linking) οι πολυμερικές αλυσίδες αναδιπλώνονται ούτως ώστε να σχηματίσουν σύμπλοκα με μοριακό βάρος αρκετά μεγάλο ώστε να μην διαλύονται στους διαλύτες τους. Αυτού του τύπου οι ρητίνες είναι οι αρνητικού τόνου. Στη δεύτερη περίπτωση η επίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα το σπάσιμο των δεσμών που συγκρατούν της αλυσίδες μεταξύ τους (bond-breaking scission). Αν η αποδόμηση των αλυσίδων είναι αρκετά μεγάλη τότε οι περιοχές που ακτινοβολήθηκαν έχουν πολύ μικρότερο μοριακό βάρος από το υπόλοιπο υλικό και μπορούν να αφαιρεθούν κατά την εμφάνιση, οπότε μιλάμε, πλέον, για μια θετική ρητίνη. Ο πίνακας 2.2

	Τύπος	Ευαισθησία [Cb/cm]	Feature size [µm]
Πολυβουταδιένιο	Αρνητική	5×10 ⁻⁸	2.0
PDOP	Αρνητική	10 ⁻⁶	2.0
PGMA	Αρνητική	5×10 ⁻⁷	1.0
P(GA-STY)	Αρνητική	2×10^{-7}	1.0
PCOP	Θετική	10 ⁻⁶	0.5
PBS	Θετική	10-6	0.5
AZ-2400	Θετική	2×10^{-5}	1.0
PMMA	Θετική	5×10^{-5}	<0.1

Πίνακας 2.2: Τυπικές πολυμερικές ρητίνες για ηλεκτρονική λιθογραφία (από Brewer and Ballantyne [57]).

παρουσιάζει μία σύνοψη ορισμένων βασικών ρητινών και των δύο τύπων.

Δύο είναι τα βασικά χαρακτηριστικά των ρητινών: η ευαισθησία και η αντίθεσή (contrast) τους. Η ευαισθησία ορίζεται ως η ελάχιστη δόση ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για την ενεργοποίηση των δομικών αλλαγών (crosslinking ή scission για αρνητικές και θετικές ρητίνες αντίστοιχα).

Για την ευαισθησία των αρνητικών ρητινών καθοριστικής σημασίας είναι η ελάχιστη ενέργεια, ϵ_x , που απορροφάται ανά μονάδα όγκου και είναι αρκετή για τον σχηματισμό σταυροδεσμών στον όγκο της, Εξαρτάται κατά βάση από το μοριακό της βάρος (Thompson [65]) και δίνεται από τη σχέση

$$\epsilon_x = \frac{\rho N_A}{g_x \overline{M}_w} \tag{2.38}$$

όπου, N_A ο αριθμός Avogadro, ρ η πυχνότητα, \overline{M}_w το μέσο αριθμητιχό μοριαχό βάρος και g_x ο αριθμός των σταυροδεσμών που δημιουργούνται ανά μονάδα ενέργειας της αχτινοβολίας. Για τις θετιχές ρητίνες αντίστοιχης σημασίας είναι το χαταχερματισμένο μοριαχό βάρος των περιοχών που εχτίθενται χαι δίνεται από τη σχέση

$$M_f = \frac{\overline{M_o}}{1 + \frac{g_s \epsilon}{\rho N_A} \overline{M_o}}$$
(2.39)

όπου $\overline{M_o}$ το αρχικό μοριακό βάρος, ϵ η απορροφούμενη κατ' όγκο ενέργεια και g_s η απόδοση των γεγονότων διάσπασης των αλυσίδων (δηλαδή η πιθανότητα να διασπαστεί μια αλυσίδα όταν ακτινοβοληθεί). Η ευαισθησία της ρητίνης θα αποδίδεται τελικά από τον λόγο των μοριακών βαρών των μη ακτινοβολημένων περιοχών προς αυτό των ακτινοβολημένων, συνεπώς επιβάλλεται η πολυμερική αλυσίδα να έχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο αρχικό μοριακό βάρος ούτως ώστε να λαμβάνουμε τόσο καλύτερη ευαισθησία και αντίθεση, πράγμα που επιβεβαιώνεται και πειραματικά για την περίπτωση του PMMA (Dobisz *et al.* [66]). Ακόμα, ο παράγοντας M_f επηρεάζει τη διαλυτότητα του πολυμερούς στον developer η οποία γενικά ακολουθεί μια τάση

$$R \propto \left(M_f\right)^{-\alpha} \tag{2.40}$$

όπου α μια πειραματική παράμετρος που εξαρτάται από τη ρητίνη και για την πλειοψηφία των πολυμερικών ρητινών είναι της τάξης του 1.5. Ο λόγος της

65

διαλυτότητας των ακτινοβολημένων περιοχών προς των μη ακτινοβολημένων είναι με βάση τις εξισώσεις (2.39) και (2.40)

$$\frac{R}{R_u} = \left(1 + \frac{g_s \epsilon}{\rho N_A} \overline{M_o}\right)^{\alpha}$$
(2.41)

Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος R/R_u τόσο μεγαλύτερη η ευαισθησία της ρητίνης καθώς οι ακτινοβολημένες περιοχές αφαιρούνται από το υπόστρωμα πολύ πιο γρήγορα από τις μη ακτινοβολημένες.

Η αντίθεση, γ, ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης αντίθεσης (εναπομένον πάχος ρητίνης vs δόση ακτινοβολίας)

$$\gamma = \frac{1}{\log_{10}\left(\frac{Q_f}{Q_o}\right)} \tag{2.42}$$

όπου Q_o η δόση κατά την οποία η έκθεση μπορεί να θεωρηθεί ότι ξεκίνησε και Q_f όταν τελείωσε. Γενικά θέλουμε $\gamma > 1$ ώστε να μπορούμε να έχουμε καλύτερη διακριτική ικανότητα (Plummer *et al.* [31]). Το PMMA έχει γενικά εξαιρετική αντίθεση που ορισμένες φορές φτάνει και το $\gamma = 16$ σε αντίθεση με τη μεγάλη πλειοψηφία των θετικών και αρνητικών ρητινών που βρίσκονται συνήθως σε τιμές μεταξύ 1.5-2.0 και 0.9-1.2 αντίστοιχα (Rishton and Kern [67]). Στο γράφημα 2.19α' μπορούμε να δούμε μια καμπύλη αντίθεσης για την ακτινοβόληση PMMA πάχους 300 nm επάνω σε πυρίτιο. Η μορφή της καμπύλης ακολουθεί την τυπική μορφή των καμπυλών αντίθεσης για θετικές ρητίνες. Καθώς ανεβαίνουμε στη δόση έκθεσης οι περιοχές που εκτέθηκαν γίνονται όλο και πιο διαλυτές στον developer και κατ' επέκταση αφαιρούνται. Στην περίπτωση μιας αρνητικής ρητίνης η μορφή της καμπύλης θα ήταν κατοπτρική, δηλαδή θα είχαμε μεγάλο παραμένον πάχος ρητίνης σε μεγάλες δόσεις εξαιτίας της τοπικής ενίσχυσης της ρητίνης λόγω cross-linking των αλυσίδων του πολυμερούς.

Σε γενικές γραμμές, με βάση τα τρέχοντα δεδομένα, οι θετικές ρητίνες, και ιδιαίτερα το PMMA, έχουν αρκετά καλύτερη δυνατότητα να σχηματίσουν μικρές δομές σε σύγκριση με τις αρνητικές (McCord and Rooks [56]). Ωστόσο ένα σύνολο αρνητικών ρητινών μελετάται ερευνητικά και έχει να επιδείξει σημαντικά μικρές δομές ακόμα και κάτω από 10 nm και περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τις SU8, HSQ (hydrogen silsesquioxane) και calixarene (Fujita *et al.* [68], Grigorescu *et al.* [69], Martin *et al.* [70]).



(α') Καμπύλη αντίθεσης για 300 nm PMMA μετά από εμφάνιση με διάλυμα 7:3 IPA:H₂O (εργαστηριαχά δεδομένα).



(β') Οι δοχιμαστικές δομές που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των δεδομένων της χαμπύλης (α') μετά την εμφάνιση.

Σχήμα 2.19: Καμπύλη αντίθεσης (πάνω) και εικόνα οπτικού μικροσκοπίου (κάτω) για ακτινοβόληση 300 nm PMMA με διάφορες δόσεις.

Εμφάνιση ρητινών

Η εμφάνιση ενός εκτεθειμένου δείγματος εξαρτάται από τη χρήση του developer που χρησιμοποιείται καθώς και τη διαλυτότητα των εκτεθειμένων περιοχών σε αυτόν. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διαλυτότητας του πολυμερούς ακολουθεί μία σχέση τύπου Arrhenius

$$R \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{2.43}$$

Ειδικά για το PMMA η εξάρτηση της διαλυτότητας από το μοριακό βάρος των περιοχών που εκτίθενται δίνεται από την εμπειρική σχέση (Greeneich [71])

$$R = R_0 + \frac{\beta}{M_f^{\alpha}} \tag{2.44}$$

Οι παράμετροι R₀, β και α προσδιορίζονται πειραματικά. Η πρώτη παράμετρος αποτελεί τη διαλυτότητα των περιοχών που δεν έχουν εκτεθεί και σε ιδανικές περιπτώσεις πρέπει να είναι 0.

Ο συνηθέστερος developer για το PMMA είναι ο MIBK (methyl isobutyl ketone) ή διαλύματα αυτού σε ισοπροπανόλη. Η χρήση της ισοπροπανόλης προτείνεται ούτως ώστε να "κατευνάσει" τη δράση του MIBK το οποίο τείνει να αποδομεί και περιοχές που δεν έχουν εκτεθεί. Η συνηθέστερη αναλογία είναι MIBK:IPA 1:3. Πέρα από τη χρήση του MIBK για την εμφάνιση διάλυμα ισοπροπανόλης με νερό έχει αναφερθεί ότι προσφέρει αντίστοιχη αντίθεση με αυτή του MIBK:IPA (Yasin *et al.* [72]) εκμεταλλευόμενο την δυνατότητα των μορίων νερού να προσροφώνται από τις περιοχές που εκτέθηκαν λόγω χαμηλότερου μοριαχού βάρους. Ως αποτέλεσμα μπορούν να αφαιρεθούν από την ισοπροπανόλη παρέχει ομαλότερο ρυθμό αποδόμησης των εκτεθειμένων περιοχών ανεξαρτήτως του πάχους της ρητίνης (Olzierski and Raptis [73]) κάτι που δεν συμβαίνει με το διάλυμα MIBK:IPA.

2.5.6 Proximity effect

Κλείνοντας, θα αναφερθούμε σε ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζονται κατά την έκθεση με ηλεκτρονική δέσμη, το λεγόμενο proximity





(α') Αναπαράσταση της κάτοψης μιας έκθεσης επηρεαζόμενης από proximity effect. Με εστιγμένη γραμμή, το επιθυμητό σχέδιο.

(β') Υπερέχθεση περιοχών λόγω σχεδάσεων.

Σχήμα 2.20: Αναπαράσταση της επίδρασης του proximity effect (αριστερά) και σχηματική επεξήγηση της προέλευσής του (δεξιά).

effect, το οποίο οφείλεται στην ενίσχυση της δόσης που τελικά παραλαμβάνεται από τη ρητίνη λόγω σχεδάσεων των ηλεχτρονίων από το υπόστρωμα (McCord and Rooks [56]). Έτσι περιοχές που θα έπρεπε να μην εμφανίζονται στην πραγματικότητα λαμβάνουν δόση λόγω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που καταφθάνουν σε αυτές. Επίσης, καθώς η σκέδαση των ηλεκτρονίων μπορεί να συμβεί αχόμα χαι αρχετά μαχριά από το σημείο πρωταρχιχούς έχθεσης η τελιχή δόση η οποία τελικά απορροφάται εξαρτάται από την πυκνότητα των δομών που εμφανίζονται στη ρητίνη. Στο σχήμα 2.20α' μπορούμε να δούμε γραφικά πως θα είναι το τελικό αποτέλεσμα της έκθεσης λόγω επίδρασης του proximity effect. Περιοχές ή γωνίες που βρίσχονται στα όρια της περιοχής που ορίζεται για έχθεση λαμβάνουν λιγότερη δόση από τις χεντριχές περιοχές (intraproximity) ενώ αντίστοιχα περιοχές οι οποίες βρίσκονται κοντά σε άλλες δομές θα λάβουν παραπάνω δόση (interproximity). Ο λόγος για τον οποίον συμβαίνει αυτό έχει να κάνει με τις οπισθοσκεδάσεις (σε πρώτη φάση) και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που προέρχονται από την κίνηση των πρωτογενών ηλεκτρονίων στο υπόστρωμα. Έτσι, καθώς η δέσμη σαρώνει την περιοχή έκθεσης οπισθοσκεδαζόμενα ή δευτερογενή ηλεκτρόνια θα επανεκθέτουν περιοχές της ρητίνης που έχουν ήδη εκτεθεί (σχήμα 2.20β') με αποτέλεσμα περισσότερη δόση να καταφθάνει σε αυτές. Καθώς, όμως, πλησιάζουμε προς την άκρη ή τη γωνία της δομής η επίδραση αυτού του φαινομένου θα είναι μικρότερη (αφού η δέσμη δεν σαρώνει πιο πέρα από το όριο ώστε να παράξει περισσότερα ηλεκτρόνια) με αποτέλεσμα οι πλευρικές περιοχές να λαμβάνουν λιγότερη δόση και έτσι δημιουργείται το intraproximity effect. Επίσης, σε δομές οι οποίες βρίσκονται σε πυκνή στοίβαξη μεταξύ τους (<1 μm) θα λαμβάνουν επιπλέον δόση λόγω δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που προέρχονται από γειτονικές δομές υπερεκθέτοντας τελικά την περιοχή. Έτσι λαμβάνουμε το αποτέλεσμα του σχήματος 2.20α'.

Ο ένας τρόπος για να αποφευχθεί το proximity effect είναι η λειτουργία της λιθογραφίας είτε σε υψηλές ενέργειες (>50 keV) οπότε αποφεύγεται η οπισθοσχέδαση είτε σε χαμηλές (<10 keV) αν χαι στη δεύτερη περίπτωση χάνουμε αρχετά από τα χαλά χαραχτηριστιχά μιας χαλά εστιασμένης δέσμης υψηλής ενέργειας, ειδιχά αν έχουμε να εχθέσουμε παχιές ρητίνες οπότε οι χαμηλές ενέργειες είναι ουσιαστιχά απαγορευτιχές. Ο δεύτερος τρόπος, ο οποίος είναι χαι αυτός που τελιχά χρησιμοποιείται, είναι η τοπιχή μιχροδιόρθωση της δόσης στις ευαίσθητες περιοχές, όπως για παράδειγμα τα σύνορα χαι οι γωνίες, μέσω λογισμιχού. Ο τρόπος λειτουργίας ενός τέτοιου λογισμιχού βασίζεται στον χαταχερματισμό των δομών σε μιχρότερες περιοχές για τις οποίες γίνεται εχ νέου υπολογισμός της δόσης με βάση την τοπογραφία της δομής, αυξάνοντάς την στα σύνορα ούτως ώστε η χατανομή της τελιχά παραλαμβανόμενης δόσης να είναι ομοιόμορφη παντού. Οι μιχροδιορθώσεις στη δόση για μια απόσταση r από το



Σχήμα 2.21: Έκθεση χωρίς (αριστερά) και με (δεξιά) proximity effect correction (από Kratschmer [74]).

κέντρο της δομής υπολογίζονται με βάση τη σχέση

$$f(\mathbf{r}) = k \left\{ \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{\beta_f^2}\right) + \eta \frac{\beta_f^2}{\beta_b^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{\beta_b^2}\right) \right\}$$
(2.45)

όπου β_f και β_b οι συντελεστές ευθείας σκέδασης και οπισθοσκέδασης αντίστοιχα ενώ το η είναι ένας παράγοντας κανονικοποίησης (Chang [75], Kratschmer [74]). Στις μικρογραφίες SEM της εικόνας 2.21 μπορούμε να δούμε μία έκθεση χωρίς και με proximity effect correction. Παρατηρούμε, το ομοιόμορφο άνοιγμα όλων των περιοχών που εκτέθηκαν, ανεξαρτήτως τυπικής διάστασης ή πυκνότητας στοίβαξης. Επομένως, καταλαβαίνουμε τη μεγάλη σημασία που έχει η διόρθωση του proximity effect ειδικά όταν μιλάμε για λιθογραφίες στις οποίες απαιτείται ακριβής τοποθέτηση λεπτών υποδομών.

3

Επιλεχτιχή εναπόθεση νανοσωματιδίων

Στο τελευταίο χεφάλαιο θα χρησιμοποιήσουμε την ηλεχτρονιχή λιθογραφία για να σχηματοποιήσουμε ένα υμένιο νανοσωματιδίων χατασχευασμένου με τη χρήση magnetron sputtering. Παράλληλα θα παρουσιάσουμε τον ηλεχτριχό χαραχτηρισμό των δομών.

Στα κεφάλαια που προηγήθηκαν είδαμε βασικά στοιχεία που αφορούν τα νανοσωματίδια, όπως τις ιδιότητες και τη σύνθεσή τους, καθώς και μια εισαγωγή στην οπτική των ηλεκτρονίων και την λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης. Ήρθε, πλέον, η στιγμή να αξιοποιήσουμε την τεχνική της ηλεκτρονικής λιθογραφίας, ούτως ώστε να εναποθέσουμε επιλεκτικά νανοσωματίδια που παράγονται από το σύστημα του magnetron sputtering. Η ελεγχόμενη τοποθέτηση νανοσωματιδίων ανεξαρτήτως τρόπου παραγωγής είναι μεγάλης σημασίας για την αξιοποίηση τους σε σύγχρονες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα, τα τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου (Coskun et al. [76]) ή οι αισθητήρες (Tang et al. [77]) και κατά συνέπεια υπάρχει ένα μεγάλο εύρος διαθέσιμων τεχνικών ελέγχου της εναπόθεσης το οποίο περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τη χρήση μοριαχών προτύπων στα οποία προσδένονται νανοσωματίδια (Demers and Mirkin [78], Liu et al. [79]), ηλεκτροστατικές μεθόδους, όπως μικρο-εκτύπωση επαφής (Jacobs and Whitesides [80]) και φόρτιση υποστρωμάτων με AFM (Wright and Chetwynd [81]), εκτύπωση inkjet (Perelaer et al. [82], Chow et al. [83]) $\times \alpha \theta \omega \zeta \times \alpha \iota$ διηλεκτροφόρηση και ηλεκτροδυναμική εστίαση (Kim et al. [84], Barsotti et al. [85]).

Στη δική μας περίπτωση θα δούμε πως μπορούμε να αξιοποιήσουμε την ηλεκτρονική λιθογραφία για να ελέγξουμε με σχετικά απλό τρόπο την τοποθέτηση των νανοσωματιδίων που παραλαμβάνονται από το σύστημα του sputtering. Για να το πετύχουμε αυτό, αρκεί να εμφανίσουμε τοπικά στη ρητίνη τις περιοχές στις οποίες θέλουμε να τα τοποθετήσουμε. Λόγω του γεγονότος ότι τα νανοσωματίδια που παραλαμβάνονται είναι αρνητικά φορτισμένα τότε αυτά θα τείνουν να συγκεντρώνονται στο άνοιγμα της ρητίνης λόγω των απώσεων που δέχονται από τα νανοσωματίδια που έχουν εναποτεθεί επί της ρητίνης (Tang *et al.* [86]). Έτσι αν στη συνέχεια αφαιρέσουμε τη ρητίνη θα έχουμε δημιουργήσει λεπτές γραμμές νανοσωματιδίων επάνω στο υπόστρωμα.

3.1 Προπαρασκευαστικές διαδικασίες

Προτού προχωρήσουμε στην κατασκευαστική διαδικασία των δομών και την παρουσίαση αποτελεσμάτων πρέπει να αναφέρουμε μερικά πράγματα για τις διαδικασίες που απαιτούνται ούτως ώστε να φτάσουμε στο στάδιο της λιθογραφίας, καθώς η παρούσα εργασία είναι η πρώτη επαφή του εργαστηρίου με την τεχνική της ηλεκτρονικής λιθογραφίας.

Έτσι, η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν PMMA μέσου μοριαχού βάρους $\overline{M}_w = 996 \times 10^3$ g/mol το οποίο αγοράστηχε με τη μορφή σκόνης¹. Το μεγάλο μοριακό βάρος, όπως αναφέραμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, επιλέχτηκε λόγω της καλύτερης ευαισθησίας που παρέχει. Για την διάλυση του πολυμερούς επιλέχτηκε το propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA ή PMA) που είναι ένας από τους πολλούς διαλύτες του PMMA² και μας δίνει τη δυνατότητα να σχηματίζουμε πολύ λεπτά υμένια ακόμα και κάτω από 40 nm. Για την ομογενοποίηση του διαλύματος απαιτείται ανάδευση από 3 ως 5 μέρες ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε στερεά PMMA. Μετά την ολοκλήρωση της ανάδευσης το διάλυμα φιλτράρεται (χρησιμοποιήθηκαν μικροφίλτρα υδρόφιλου polytetrafluoroethylene με άνοιγμα πόρου 400 nm) ούτως ώστε να απομαχουνθούν τα συσσωματώματα που δημιουργούνται, τα οποία σε διαφορετική περίπτωση μπορούν να αποβούν καταστροφικά για την ομοιογένεια του φιλμ και την ομοιομορφία του όσον αφορά το πάχος, ειδικά στην περίπτωση πολύ λεπτών υμενίων. Μετά το spin coating του πολυμερούς απαιτείται pre-bake για τουλάχιστον 90 λεπτά, ούτως ώστε αφενός να εξατμιστεί ο διαλύτης και αφετέρου να ξεπεραστεί η θερμοκρασία υάλωσης του πολυμερούς και να ανακατανεμηθούν οι αλυσίδες του. Για το PMMA η θερμοχρασία υάλωσης αυξάνεται με το μοριαχό βάρος (Petersen and Johannsmann

 $^{^{1}}$ Από τη Sigma-Aldrich, product number: 182265 - average Mw ~996,000 by GPC, crystalline 2 Μερικοί διαλύτες ακόμα είναι οι chlorobenzene, MIBK, toluene, anisole κ.α.



Σχήμα 3.1: Το πάχος του υμενίου PMMA συναρτήσει της περιεκτικότητας σε πολυμερές και της ταχύτητας περιστροφής (spin curve), μετά από 30 δευτερόλεπτα spin coating και 90 λεπτά bake.

[87]), ωστόσο μια επιλογή θερμοχρασίας της τάξης των 160°C χρίνεται αρχετή. Στο γράφημα 3.1 φαίνεται πως αλλάζει το πάχος του υμενίου PMMA ανάλογα με τη συγχέντρωση του στον διαλύτη χαι την ταχύτητα περιστροφής. Γενιχά σε ταχύτητες άνω των 4500 rpm το πάχος του υμενίου φτάνει σε χόρο.

Μετά την παρασχευή της ρητίνης επιβάλλεται η βαθμονόμησή της σχετιχά με την δόση αχτινοβολίας που χρειάζεται ούτως ώστε να αποδομηθεί μετά την εμφάνιση. Για να γίνει αυτό πραγματοποιήσαμε δοχιμαστιχές αχτινοβολήσεις με δόσεις από 27 ως 108 μC/cm² σε PMMA πάχους 300 nm επάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. Η τάση λειτουργίας του SEM ήταν στα 25 kV (χαθώς όπως είπαμε σε μεγάλες τάσεις έχουμε λιγότερες πλευριχές σχεδάσεις), το step size 8 nm χαι το spot 3.5 (χάτι το οποίο μεταφράζεται σε ρεύμα δέσμης 0.105 nA). Αποτέλεσμα αυτών των αχτινοβολήσεων είναι τα δεδομένα της ειχόνας 2.19α' (σελίδα 67) που είδαμε νωρίτερα ενώ συζητούσαμε για την αντίθεση των ρητινών. Δόση 95 μC/cm² χρίθηχε ιδανιχή αφού όχι μόνο διαπέρασε όλο το πάχος της ρητίνης αλλά διατήρησε τελιχά feature sizes που αποχλίνουν πολύ λίγο από το specification του σχεδίου που χρησιμοποιήθηχε. Αχόμα, αναφέρουμε ότι προτιμήσαμε σαν developer το διάλυμα ισοπροπανόλης - νερού 7:3 λόγω τόσο της χαλής του

αντίθεσης, όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, όσο και της ευκολίας παραγωγής του.

Θα κλείσουμε αυτή την παράγραφο αναφέροντας τον εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε. Το μικροσκόπιο σάρωσης ήταν το Nova NanoSEM 230 εκπομπής πεδίου (FESEM) το οποίο έχει δυνατότητα τάσεων επιτάχυνσης από 1 ως 30 kV. Σε όλες τις εκθέσεις μείναμε στα 25 kV και spot size 3.0 (δηλαδή ρεύμα δέσμης από 0.061 ως 0.065 nA) συνθήκες οι οποίες κρίθηκαν ικανοποιητικές για την εφαρμογή μας. Προφανώς, και άλλοι συνδυασμοί είναι εφικτοί. Ο pattern generator του συστήματος λιθογραφίας είναι ο Elphy Quantum της εταιρείας Raith³, ο οποίος προσαρμόζεται σε ένα μεγάλο σύνολο ηλεκτρονικών μικροσκοπίων και συστημάτων ιοντικής δέσμης (FIB). Είναι της κατηγορίας vector scan (βλ. και σελίδα 58) και φέρει τρεις 16μπιτους Digital-to-Analog Converters (DAC) στα 2.5 MHz για την οδήγηση της δέσμης. Παράλληλα, καθορίζει αυτόματα το beam blanking της δέσμης ανάλογα με το pattern που εκτίθεται. Το ελάχιστο step size του είναι 2 nm και ο ελάχιστος χρόνος έκθεσης 0.4 ns (=1/2.5 MHz).

3.2 Η ρουτίνα της λιθογραφίας

Τώρα, θα αναφερθούμε σύντομα στη διαδιχασία που αχολουθούμε για την έχθεση μιας δομής στη ρητίνη. Το πρώτο βήμα μετά τη φόρτωση του δείγματος είναι η σταδιαχή εστίαση και άνοδος της έδρας στην επιθυμητή απόσταση εργασίας (working distance). Όπως έχουμε προαναφέρει η βέλτιστη απόσταση εργασίας είναι αυτή στην οποία η λειτουργία του ανιχνευτή που χρησιμοποιούμε για την εστίαση της δέσμης να είναι η χαλύτερη δυνατή χαι, σύμφωνα με τον χατασχευαστή είναι τα 6-7 mm για το συγχεχριμένο μιχροσχόπιο. Όλες οι εχθέσεις έγιναν σε αποστάσεις 6.0-6.5 mm. Όταν, λοιπόν, η έδρα φτάσει στην επιθυμητή απόσταση από τον τελιχό φαχό του μιχροσχοπίου, μπορούμε να προχωρήσουμε στην διαδιχασία της βαθμονόμησης του πεδίου εγγραφής. Το πεδίο εγγραφής (write field) είναι, όπως υποδηλώνει χαι το όνομα του, το παράθυρο στο οποίο χινείται η δέσμη ούτως ώστε να εχθέσει τη ρητίνη. Το μέγεθός του εξαρτάται από την απόσταση εργασίας χαι τη μεγέθυνση στην οποία δουλεύ-

³http://www.raith.com/

ουμε. Έτσι, μεγαλύτερο πεδίο εγγραφής συνεπάγεται και μικρότερη μεγέθυνση. Σε γενικές γραμμές, επιθυμούμε να έχουμε τη μέγιστη δυνατή μεγέθυνση για το πεδίο εγγραφής στο οποίο επιθυμούμε να εκθέσουμε. Τυπικές τιμές του πεδίου εγγραφής είναι 1 μm (στο ελάχιστο) ή 1 mm (στο μέγιστο). Είναι προφανές, ότι αν θέλουμε να εκθέσουμε πολύ μικρές δομές θα πρέπει να μικρύνουμε το πεδίο εγγραφής (άρα να δουλέψουμε σε μεγαλύτερη μεγέθυνση) ούτως ώστε να εκμεταλλευτούμε την ακρίβεια της δέσμης σε μεγάλες μεγεθύνσεις. Επίσης, τα μικρότερα write fields επιτρέπουν τον κατακερματισμό (granularity) των θέσεων του DAC του pattern generator σε μικρότερα τμήματα. Στην δικιά μας περίπτωση πεδία εγγραφής των 100 και 200 μm κρίθηκαν ικανοποιητικά.

Η βαθμονόμηση του πεδίου εγγραφής είναι απαραίτητη διαδικασία (ειδικά όταν δεν υπάρχουν προ-λιθογραφημένες δομές στο υπόστρωμα) ούτως ώστε να υπολογιστεί η αχριβής τροποποίηση της θέσης της δέσμης. Τρεις είναι οι παράγοντες που χρειάζονται για να εξαχθεί αυτός ο υπολογισμός και συγκεκριμένα η μεγέθυνση⁴, η περιστροφή (χατά μια γωνία φ) της δέσμης χαι η εχτροπή της (χατά τον οριζόντιο χαι χάθετο άξονα). Για να έχουμε ορισμένο πάντα ένα σωστό πεδίο εγγραφής ως προς αυτούς τους παράγοντες απαιτείται η βαθμονόμηση ως προς ένα καλά καθορισμένο πρότυπο δείγμα. Ορίζοντας την ακριβή θέση τριών σημείων επάνω στο πρότυπο pattern το software του συστήματος έχει αρχετή πληροφορία ώστε να εξάγει τις παραμέτρους που προαναφέρθηχαν. Έτσι, κάθε πεδίο εγγραφής που εκτίθεται θα έχει ακριβώς την ίδια περιστροφή και την ίδια μετακίνηση ως προς το κέντρο του παραθύρου στο οποίο κινείται η δέσμη του SEM (το οποίο δεν είναι κατ' ανάγκη ίδιο με το παράθυρο εγγραφής, συνήθως είναι μεγαλύτερο). Για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιούμε ένα δείγμα σε μορφή σκακιέρας με καλά καθορισμένες αποστάσεις. Αρκεί, πλέον, να υποδείξουμε στο σύστημα λιθογραφίας τις αχριβές θέσεις τριών σημείων που έχουμε προεπισημάνει από το λογισμικό. Στην εικόνα 3.2 μπορούμε να δούμε τις επιλογές των τριών σημείων για ένα πεδίο εγγραφής 100 μm.

Να τονίσουμε ότι δεν είναι απαραίτητη η χρήση του πρότυπου δείγματος οπωσδήποτε, αρχεί όμως να έχουμε ήδη μια δομή με χαλά χαθορισμένες αποστάσεις. Έτσι γίνεται, άλλωστε, χαι η ευθυγράμμιση δύο διαφορετιχών πεδίων

⁴Σημείωση: λέγοντας μεγέθυνση εννοούμε τον παράγοντα μικροδιόρθωσης της αρχικής μεγέθυνσης που έχει οριστεί στο μικροσκόπιο κατά την επιλογή του πεδίου εγγραφής.



Σχήμα 3.2: Γραφική αναπαράσταση του πρότυπου πεδίου βαθμονόμησης (100 μm). Επισημαίνονται τα σημεία που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση.

εγγραφής (mix-and-match exposure, για πολλαπλές λιθογραφίες) όπου κατά την πρώτη έκθεση έχουμε λιθογραφήσει alignment marks στο πεδίο. Πλέον η βαθμονόμηση των παραμέτρων μπορεί να γίνει με βάση αυτή την (προηγούμενα βαθμονομημένα) δομή. Όταν απαιτείται να κάνουμε mix-and-match exposure η βαθμονόμηση πρέπει να γίνεται για κάθε εκτεθειμένο write field καθώς η κίνηση της μηχανικής έδρας δεν είναι αρκετά ακριβής ούτως ώστε αυτή να μετακινηθεί ακριβώς στη θέση που βρίσκεται η προηγούμενη έκθεση. Προφανώς, ο συνδυασμός λιθογραφιών είναι αρκετά χρονοβόρα διαδικασία. Για την λύση αυτού του προβλήματος απαιτούνται πιο εξειδικευμένες κατασκευές εδρών οι οποίες εκμεταλλεύονται τη συμβολομετρία με laser ούτως ώστε να κάνουν τις απαιτούμενες μικροδιορθώσεις στην κίνηση της έδρας, ωστόσο το κόστος τους είναι πολύ υψηλό.

Μετά τη βαθμονόμηση, ουσιαστικά το μόνο που απομένει είναι η μέτρηση του ρεύματος στην διαμορφωμένη διάταξη που φέρει η έδρα και η σωστή εστίαση της δέσμης επάνω στο προς έκθεση δείγμα. Η εστίαση και η διόρθωση του αστιγματισμού είναι κρίσιμης σημασίας για την ποιότητα της λιθογραφίας καθώς μια ελλιπώς εστιασμένη ή/και αστιγματική δέσμη μπορεί να καταστρέψει το τελικό αποτέλεσμα, ειδικά όταν θέλουμε προσεκτική τοποθέτηση των δομών.

3.3 Μορφοποίηση του υμενίου των νανοσωματιδίων

Περνάμε τώρα στην παρουσίαση των εχθέσεων που πραγματοποιήθηχαν για το patterning του υμενίου των νανοσωματιδίων. Το σχέδιο που δημιουργήσαμε περιελάμβανε τόσο γραμμές μήχους 5 και 10 μm και πλάτους από single pixel ως 300 nm όσο και τετράγωνα με πλευρές από 100 nm ως 600 nm. Για την έχθεση των δομών, χρησιμοποιήθηχαν 3 διαφορετικά πάχη ρητίνης, 50 nm (4000 rpm - 2.5% PMMA), 100 nm (2500 rpm - 3.0% PMMA) хаі 150 nm (2500 rpm - 3.5% PMMA), με βάση τις καμπύλες 3.1, ενώ οι δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν από 45 μC/cm² ως 180 μC/cm². To step size κρατήθηκε σταθερό στα 8 nm σε όλες τις εκθέσεις που ακολούθησαν, ενώ το dwell time υπολογίστηκε αυτόματα με το software ώστε να ιχανοποιούνται οι εξισώσεις (2.34) χαι (2.35) της σελίδας 62. Όσον αφορά το υμένιο, αυτό αποτελούταν από νανοσωματίδια πλατίνας τα οποία δημιουργήθηκαν από εναπόθεση διάρκειας 10 λεπτών στο σύστημα magnetron sputtering του εργαστηρίου σε οξειδωμένα υποστρώματα πυριτίου με 50 nm διοξείδιο του πυριτίου. Στην ειχόνα 3.3 μπορούμε να δούμε μικρογραφίες ΤΕΜ της μορφολογίας και πυκνότητας του υμενίου μετά από την εναπόθεση. Για την αφαίρεση της ρητίνης τα δείγματα βυθίστηκαν σε θερμή



Σχήμα 3.3: Μικρογραφίες ΤΕΜ για το υμένιο των νανοσωματιδίων.

ακετόνη (50°C) στην οποία έμειναν βυθισμένα για 15 δευτερόλεπτα, ενώ μετά ακολούθησε ανάδευση με υπερήχους για άλλα 30 δευτερόλεπτα. Οι υπέρηχοι είναι απαραίτητοι για την ορθή αποκόλληση του PMMA, η πρόσφυση του οποίου στο υπόστρωμα είναι υπερβολικά καλή.

Ξεκινώντας από τη ρητίνη πάχους 50 nm, η οποία ήταν και η λεπτότερη που χρησιμοποιήθηκε μπορούμε να δούμε ορισμένα ενδεικτικά αποτελέσματα για τις εχθέσεις με διάφορες δόσεις πριν χαι μετά την αφαίρεση της ρητίνης (βλ. μιχρογραφίες SEM των σελίδων 81 και 82 αντίστοιχα). Στις λεζάντες επισημαίνονται οι δόσεις και οι διαστάσεις αναφοράς, δηλαδή οι διαστάσεις οι οποίες είχαν υποδηλωθεί κατά το σχεδιασμό των δομών στο λογισμικό του συστήματος λιθογραφίας. Από ο,τι μπορούμε να δούμε, δόση 72 μC/cm² δεν είναι αρχετή για το πλήρες (οριζόντιο) άνοιγμα των δομών χαθώς το μέγεθος των γραμμών που εγγράφηκαν στη ρητίνη είναι μικρότερο από το προσδιορισμένο. Συγκεκριμένα γραμμές των 100 nm εμφανίστηκαν τελικά ως 60 nm στη ρητίνη. Αντίστοιχα γραμμές 300 nm βγήκαν μόλις 259 nm (εικόνες 3.4α' και 3.4β'). Ανεβάζοντας τη δόση στα 82 μC/cm² μπορούμε να δούμε ότι πλησιάζουμε στο επιθυμητό μέγεθος καθώς οι γραμμές των 100 nm εμφανίστηκαν, αυτή τη φορά, ως 83 nm (εικόνα 3.4γ'). Τελικά φαίνεται ότι η ιδανική δόση για το επιθυμητό άνοιγμα της ρητίνης είναι τα 95 μC/cm² καθώς πλέον φτάνουμε στα σωστά μεγέθη τόσο στις γραμμές όσο και στα τετράγωνα που σχεδιάσαμε (εικόνες 3.4δ' και 3.4ε'), πράγμα το οποίο επιβεβαιώνει προηγούμενες παρατηρήσεις. Αυξάνοντας χι άλλο τη δόση στα 135 μC/cm² μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι πλέον έχουμε περάσει σε υπερέχθεση, χαθώς γραμμές πλάτους 100 nm και απόστασης 100 nm έχουν εμφανιστεί με πλάτος 140 nm και έχουν πλησιάσει αρκετά κοντά σε τέτοιο βαθμό ώστε σχεδόν να αλληλοεπικαλύπτονται (εικόνα 3.45).

Με βάση τα αποτελέσματα της σελίδας 81 θα περίμενε κανείς ότι δόση 95 μC/cm² θα ήταν αρκετή για τη σωστή μορφοποίηση των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα. Η πραγματικότητα, όμως, είναι διαφορετική καθώς τελικά το τελικό πλάτος των δομών των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται δεν εξαρτάται μόνο από τη δόση η οποία απαιτείται για το σωστό άνοιγμα της ρητίνης μετά την ακτινοβόληση, αλλά και από τη διαδικασία της αφαίρεσης της ρητίνης. Φαίνεται, ότι νανοσωματίδια τα οποία βρίσκονται στα άκρα της εκτεθειμένης περιοχής τείνουν να αποκολλώνται μαζί με τη ρητίνη κατά την αφαίρεση, οδηγώντας τε-



(a') 72 $\mu C/cm^2$ - Πλάτος 100 nm - από- σταση 400 nm.



(7') 82 $\mu C/cm^2$ - Plátoc 100 nm - apóstagy 400 nm.



(ε') 95 μC/cm² - Πλάτος 200 nm



(b) 72 $\mu C/cm^2$ - Plátoc 300 nm - apóstagy 500 nm.



(d') 95 $\mu C/cm^2$ - Πλάτος 100 nm - από- σταση 200 nm.



(5°) 135 $\mu C/cm^2$ - Πλάτος 100 nm - από- σταση 100 nm.

Σχήμα 3.4: Έκθεση με ρητίνη 50 nm πριν την αφαίρεση (βλ. κείμενο για σχολιασμό).



(a') 82 $\mu C/cm^2$ - Πλάτος 100 nm - από- σταση 100 nm.



(γ') 100 μ C/cm² - Πλάτος 200 nm.



(ε') 135 $\mu\text{C/cm}^2$ - Πλάτος 100 nm - 500 nm



(b) 100 $\mu C/cm^2$ - Plátos 100 nm - apóstagy 100 nm.



(d') 135 $\mu C/cm^2$ - Πλάτος 100 nm - από- σταση 200 nm.



(ç ') 135 $\mu C/cm^2$ - Πλάτος 200 nm - από- σταση 100 nm.

Σχήμα 3.5: Έκθεση με ρητίνη 50 nm μετά την αφαίρεση (βλ. κείμενο για σχολιασμό).

82

λικά τη δομή σε μικρότερο μέγεθος από το προσδιορισμένο. Έτσι, αν δούμε τις εικόνες 3.5α' και 3.5β' θα παρατηρήσουμε ότι το μέγεθος των γραμμών οι οποίες τελικά παραλαμβάνονται είναι σημαντικά μικρότερο από το μέγεθος των ανοιγμάτων στη ρητίνη, ενώ σε δόσεις περίπου 80 μC/cm² η συνεκτικότητα των γραμμών δεν μπορεί να διατηρηθεί. Ανεβαίνοντας στα 100 μC/cm² μπορούμε να δούμε ότι η συνεκτικότητα ναι μεν διατηρείται αλλά το πάχος των γραμμών είναι μόλις 60 nm αντί για 100 nm που θα έπρεπε να είναι. Αντίστοιχα τα τετράγωνα που σχηματοποιούνται είναι 150 nm αντί για 200 nm (3.5γ'). Φαίνεται, τελικά, ότι η πιο κατάλληλη δόση για να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος των γραμμών είναι τα 135 μC/cm², απαιτείται, δηλαδή, μια υπερέχθεση των δομών ούτως ώστε το τελικό μέγεθος να προσεγγίζει το μέγεθος αναφοράς. Έτσι, μπορούμε να δούμε γραμμές πλάτους 105 nm και απόστασης 198 nm (3.5δ'), γραμμές πλάτους 105 nm και απόστασης 498 nm (3.5ε') και γραμμές πλάτους 204 nm και απόστασης 97 nm (3.55) πολύ κοντά στα μεγέθη αναφοράς, με αποχλίσεις μιχρότερες από 5 nm. Το γεγονός αυτό, μας δίνει το μεγάλο πλεονέκτημα να σχηματίζουμε δομές χαρακτηριστικού μεγέθους πολύ κοντά στο πάχος της ρητίνης απλά χρατώντας τη δόση σε χαμηλότερα επίπεδα, χάτι που σε διαφορετική περίπτωση δεν είναι πάντα εφικτό γιατί, σε τελική ανάλυση, η ελάχιστη οριζόντια διάσταση η οποία μπορούμε να δημιουργήσουμε στη ρητίνη εξαρτάται τελικά και από το πάχος της. Δεν είναι εφικτό, για παράδειγμα, να έχουμε ένας πάχος ρητίνης 300 nm και να θέλουμε να σχηματοποιήσουμε δομές πλάτους 40 nm, ειδικά σε πυκνή στοίβαξη, καθώς η κατάρρευση των πλευρικών τοιχωμάτων της ρητίνης είναι αναπόφευκτες. Ωστόσο, εκμεταλλευόμενοι τη "λέπτυνση" η οποία προκαλείται κατά την αφαίρεση της ρητίνης, μπορούμε να ωθήσουμε τα όρια αυτά σε λίγο μιχρότερες διαστάσεις φθάνοντας, όπως είδαμε στην περίπτωσή μας, σχετικά εύχολα στα 60 nm.

Προχωρώντας στην επόμενη έχθεση, ανεβάσαμε το μέγεθος της ρητίνης στα 100 nm και επαναλάβαμε τις εχθέσεις που αχολουθήσαμε για τη ρητίνη των 50 nm. Στις ειχόνες της σελίδας 84 μπορούμε να δούμε ορισμένα αποτελέσματα της έχθεσης για αυτή την περίπτωση πριν την αφαίρεση της ρητίνης με τη διαδιχασία που περιγράφηχε. Έχει ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι και πάλι το σωστό μέγεθος πριν την έχθεση επιτυγχάνεται για δόσεις χοντά στα 95 μC/cm² καθώς σε αυτή τη δόση το μέγεθος των ανοιγμάτων είναι όσο το δυνατόν πλη-



(a') 82 $\mu C/cm^2$ - Πλάτος 200 nm - από- σταση 300 nm.



(y') 95 $\mu C/cm^2$ - Plátos 200 nm - apóstasy 200 nm.



(b) 95 $\mu C/cm^2$ - Plátoc 100 nm - apóstagy 300 nm.



(δ') 95 μ C/cm² - Πλάτος 200 nm.

Σχήμα 3.6: Έκθεση με οητίνη 100 nm πριν την αφαίρεση (βλ. κείμενο για σχολιασμό).

σιέστερο στο μέγεθος αναφοράς. Σε αυτή τη δόση το μέγεθος των γραμμών των 200 nm είναι 204 nm (εικόνα 3.6β'), των γραμμών των 100 nm είναι 98 nm (3.6γ') και η πλευρά των τετραγώνων των 200 nm είναι 206 nm (3.6δ'). Αυτό που έχει ενδιαφέρον να δούμε είναι η εμφάνιση των γραμμών των 100 nm. Αν παρατηρήσουμε προσεκτικά θα δούμε ότι, αν και βρισκόμαστε στη σωστή δόση για την έκθεση της ρητίνης η συνεκτικότητα της γραμμής των 100 nm δεν είναι ομαλή. Όντως, παρατηρούνται ανομοιομορφίες στην έκθεση (εικόνα 3.6β') οι οποίες οφείλονται στο γεγονός ότι βρισκόμαστε κοντά στο μέγεθος της ρητίνης.



(a') 135 $\mu C/cm^2$ - Πλάτος 100 nm - από- σταση 200 nm.



(β') 135 μC/cm² - Πλάτος 200 nm - απόσταση 200 nm.



(γ') 135 μC/cm² - Πλάτος 200 nm

Σχήμα 3.7: Έκθεση με ρητίνη 100 nm μετά την αφαίρεση (βλ. κείμενο για σχολιασμό).

Γενική παρατήρηση αυτών των εκθέσεων είναι οι γραμμές των 100 nm χρειάζονται αρκετά μεγαλύτερη δόση ώστε να ανοίξουν σωστά, με αποτέλεσμα, όμως, την προφανή υπερέκθεση. Επίσης, μπορούμε να δούμε το μη ομαλό σχήμα των τετραγώνων της εικόνας 3.6δ'. Όπως βλέπουμε, το άνοιγμα στη ρητίνη μοιάζει περισσότερο με κύκλο και λιγότερο με τετράγωνο. Αυτό το φαινόμενο είναι αποτέλεσμα του proximity effect στο οποίο αναφερθήκαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η δόση που λαμβάνουν οι γωνίες και τα σύνορα της περιοχής έκθεσης είναι μικρότερη από αυτή που λαμβάνεται στο κέντρο. Διόρθωση αυτής της εικόνας πιθανόν θα επιτυγχανόταν με μικρότερο step size αλλά για βέλτιστα αποτελέσματα απαιτείται proximity effect correction μέσω software. Αν και δεν φαίνεται σε κάποια από τις εικόνες, αντίστοιχο είναι το φαινόμενο και για τα άκρα των γραμμών.

Μετά την αφαίρεση της ρητίνης, οι παρατηρήσεις που έγιναν για την περίπτωση των 50 nm ισχύουν και τώρα. Και πάλι απαιτείται υπερέκθεση ούτως ώστε να πετύχουμε διάσταση όσο το δυνατόν πλησιέστερα στην επιθυμητή. Οι εικόνες 3.7 είναι ενδεικτικές, αφού και πάλι με δόση 135 μC/cm² πετύχαμε διαστάσεις δομών με αποκλίσεις το πολύ 5 nm από το σχέδιο αναφοράς. Σε





(α') 135 μC/cm² - Πλάτος 300 nm - απόσταση 200 nm.

(β') 135 μC/cm² - Πλάτος 200 nm - απόσταση 200 nm.



(γ') 135 μC/cm² - Πλάτος 200 nm - απόσταση 100 nm.

Σχήμα 3.8: Έχθεση με ρητίνη πάχους 150 nm μετά την αφαίρεση.

αντίθεση, βέβαια, με τη ρητίνη των 50 nm σε μικρότερες δόσεις δεν ήταν εφικτή η εναπόθεση των δομών, οι οποίες αποκολλήθηκαν μετά την αφαίρεση της ρητίνης.

Τα πράγματα δεν αλλάζουν σημαντικά στην περίπτωση της ρητίνης των 150 nm, ωστόσο σε αυτή την περίπτωση δεν ήταν εφικτή η σωστή έκθεση των γραμμών 100 nm με δόσεις κάτω από 180 μ C/cm² και ακόμα και σε αυτή την περίπτωση η ομοιογένεια και συνοχή των γραμμών ήταν πολύ κακή. Ωστόσο, πάλι με τη δόση των 135 μ C/cm² είχαμε σωστή έκθεση για τις υπόλοιπες δομές με κρίσιμη διάσταση από 200 nm και πάνω (εικόνες 3.8).

3.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δομών νανοσωματιδίων

Πέρα από την αχριβή τοποθέτηση και patterning των νανοσωματιδίων, αρκετό ενδιαφέρον έχει να δούμε τι μπορούμε να κάνουμε με τέτοιες δομές. Ένα τέτοιο παράδειγμα εφαρμογής είναι ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους. Αυτό που θα κάνουμε τώρα, είναι να τοποθετήσουμε το pattern των λεπτών γραμμών που κατασκευάσαμε ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια με συγκεκριμένη απόσταση ούτως ώστε να μετρήσουμε την ηλεκτρική τους συμπεριφορά. Αυτό το process λειτουργεί παράλληλα και σαν επίδειξη εφαρμογής της επιλεκτικής τοποθέτησης. Το πλάτος των γραμμών που δημιουργήθηκαν επιλέχθηκε στα 200 nm χωρίς να είναι, προφανώς, το μόνο δυνατό, απλά επιλέχθηκε αυτό το πλάτος καθώς ήταν συστηματικά διατηρήσιμο σε όλα τα πάχη ρητίνης που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τώρα.

Ας επικεντρωθούμε αρχικά στο κατασκευαστικό κομμάτι της διαδικασίας. Στο σχήμα 3.9 μπορούμε να δούμε το σχέδιο της διάταξης που κατασκευάστηκε. Στην ουσία αποτελείται από δύο μεγάλες μεταλλικές επαφές κατάλληλες για τη μέτρηση με τον prober οι οποίες καταλήγουν σε λεπτά ηλεκτρόδια με αποστάσεις μεταξύ τους 400 nm, 800 nm, 1300 nm, 1800 nm και 2300 nm. Το λογισμικό του συστήματος λιθογραφίας μας επιτρέπει να επιλέγουμε ποιο ζεύγος θα εκθέτουμε κάθε φορά. Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια τοποθετούνται οι λεπτές γραμμές των νανοσωματιδίων πλατίνας. Στην εικόνα 3.10 μπορούμε να δούμε μια ολοκληρωμένη διάταξη η οποία δημιουργήθηκε δοκιμαστικά με τρία ηλεκτρόδια. Στην πραγματικότητα θα θέλουμε να μετράμε μόνο μία απόσταση



Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που κατασκευάστηκε.

κάθε φορά. Αν και δεν είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτο στην εικόνα, ανάμεσα στα ηλεκτρόδια υπάρχουν τοποθετημένες λεπτές γραμμές νανοσωματιδίων.

Είναι προφανές, ότι η κατασκευή έγινε σε δύο στάδια. Πρώτα έγινε η λιθογραφία των επαφών και μετά την επιμετάλλωση έγινε μια δεύτερη λιθογραφία για τον ορισμό των γραμμών στις οποίες θα γίνει η εναπόθεση των νανοσωματιδίων. Ξεκινώντας, λοιπόν, από το πρώτο βήμα, δηλαδή την κατασκευή των επαφών αυτές δημιουργήθηκαν μετά από επίστρωση 250 nm ρητίνης PMMA επάνω σε υποστρώματα πυριτίου με 50 nm διοξείδιο του πυριτίου και κατόπιν



Σχήμα 3.10: Μια δοχιμαστική διάταξη με τρία ηλεκτρόδια.

λιθογραφίας με δόση 95 μC/cm² στα 25 kV και spot size δέσμης 3.5 (κάτι που μεταφράζεται σε ρεύμα 0.105 nA). Το step size έμεινε στα 8 nm και ο χρόνος παραμονής της δέσμης υπολογίστηκε ούτως ώστε να πληρούνται οι σχετικές εξισώσεις. Στο ίδιο στάδιο λιθογραφίας σχηματίστηκαν, μαζί με τις επαφές, και alignment marks ούτως ώστε να μπορέσουμε να ευθυγραμμίσουμε την επόμενη λιθογραφία με την πρώτη. Μετά τη λιθογραφία ακολούθησε εναπόθεση μετάλλου και συγκεκριμένα 6 nm τιτάνιο και 60 nm χρυσός με e-gun evaporation. Το τιτάνιο λειτουργεί σαν στρώμα πρόσφυσης του χρυσού στο οξείδιο και είναι απαραίτητο για την καλή διατήρηση του χρυσού σε αυτό. Λόγω της διασποράς των ηλεκτρονίων στη ρητίνη το εύρος της ρητίνης που θα έχει εκτεθεί στο σύνορό της με το υπόστρωμα θα είναι μεγαλύτερο από ότι στην αρχή της ρητίνης (σχήμα 3.11α'). Σαν αποτέλεσμα δημιουργείται ένα undercut στο προφίλ της ρητίνης (σχήμα 3.11β') και επομένως αν τοποθετηθεί σε θερμή ακετόνη και υπερήχους αφαιρείται και τυχόν μέταλλα που έχουν εναποτεθεί μένουν μόνο στις περιοχές που δεν ήταν καλυμμένες με ρητίνη. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή σαν lift-off και είναι ευρέως διαδομένη στην εναπόθεση μετάλλων που δεν εγχαράζονται εύχολα, όπως ο χρυσός και η πλατίνα (Hatzakis et al. [88]). Βελτιώσεις αυτής της τεχνικής περιλαμβάνουν την επίστρωση δύο στρωμάτων ΡΜΜΑ, πρώτα ενός λεπτού στρώματος χαμηλού μοριαχού βάρους ($\overline{M}_w < 495 \times 10^3$ g/mol) χαι



Μέταλλο Ρητίνη Υπόστρωμα

(α') Οι τροχιές των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Παρατηρούμε τη διασπορά τους στα πρώτα 250 nm που βρίσκεται η ρητίνη.

(β') Το προφίλ της ρητίνης μετά την εμφάνιση.

Σχήμα 3.11: Η διασπορά των ηλεκτρονίων στη ρητίνη και σχηματική αναπαράσταση του undercut.



Σχήμα 3.12: Σχεδιάγραμμα του process για την κατασκευή των διατάξεων. Βλέπε αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας στο κείμενο.

μετά ενός παχύτερου υψηλότερου μοριαχού βάρους. Η ρητίνη χαμηλού μοριακού βάρους τείνει να ανοίγει περισσότερο σε σύγχριση με αυτή υψηλού μοριακού βάρους δημιουργώντας ένα βαθύ undercut. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να δημιουργούμε πολύ λεπτές δομές μετάλλων. Είναι προφανές, βέβαια, ότι το μέγιστο δυνατό πάχος που μπορούμε να πετύχουμε σχετικά με το μέταλλο, εξαρτάται από το υποκείμενο πάχος της ρητίνης. Δεν μπορούμε να σχηματίσουμε παχιά φιλμ μετάλλων με λεπτό στρώμα ρητίνης καθώς το μέταλλο θα τείνει να αποκλείσει τα κατακόρυφα τοιχώματα της ρητίνης, οπότε είτε δεν θα αποκολληθεί το τμήμα που επιθυμούμε είτε θα αποκολληθούν και οι περιοχές που δεν πρέπει να το κάνουν. Επίσης, συστήνεται η χρήση e-gun evaporator έναντι θερμικού evaporator καθώς στην πρώτη περίπτωση ο ρυθμός και η μορφολογία εναπόθεσης του μετάλλου είναι σαφέστατα πιο ελέγξιμες.

Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις η διαδικασία κατασκευής των διατάξεων έχει ως εξής (βλ. παράλληλα και σχεδιάγραμμα 3.12). Πρώτα έγινε η λιθογραφία και κατασκευή των επαφών όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο $(\alpha' - \varepsilon')$. Στη συνέχεια επιστρώθηκε το δεύτερο στρώμα PMMA για τη δεύτερη λιθογραφία. Αυτή τη φορά το πάχος της ρητίνης ήταν 100 nm ούτως ώστε να μπορέσουμε να σχηματίσουμε τις λεπτές δομές των νανοσωματιδίων και παράλληλα να καλύψουμε ικανοποιητικά το step που δημιουργείται από τις επαφές του χρυσού (Γ'). Επόμενο βήμα είναι η έχθεση στις περιοχές που υποδείξαμε στο σχέδιο της λιθογραφίας (ζ'). Προφανώς εδώ απαιτείται ευθυγράμμιση της δεύτερης έχθεσης με την πρώτη χαι αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας τους markers που λιθογραφήθηκαν μαζί με τις επαφές στο πρώτο βήμα και σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράψαμε στην παράγραφο 3.2. Η δόση που χρησιμοποιήθηκε ήταν τα 135 μC/cm² που όπως είδαμε και πιο πριν δίνουν το σωστό εύρος των γραμμών. Μετά την εμφάνιση και της δεύτερης έκθεσης (η') ακολούθησε η εναπόθεση των νανοσωματιδίων στο σύστημα sputtering (θ). Ο χρόνος εναπόθεσης παρέμεινε στα 10 λεπτά, αλλά αυτή τη φορά με μεγαλύτερο rate στην παροχή αργού στον θάλαμο ούτως ώστε το υμένιο των νανοσωματιδίων να είναι πυχνότερο (ώστε να είμαστε σίγουροι για την αγώγιμη συμπεριφορά του). Τέλος η ρητίνη αφαιρείται, αφήνοντας λεπτά "σύρματα" νανοσωματιδίων πλάτους 200 nm και μήκους 5 μm (ι').

Στις εικόνες 3.13 μπορούμε να δούμε δύο απόψεις από τα ηλεκτρόδια απόστασης 400 nm για τις διατάξεις που κατασκευάστηκαν. Στην εικόνα 3.13α' φαίνεται το ηλεκτρόδιο με όλες τις γραμμές των νανοσωματιδίων ενώ στην 3.13 φαίνεται λεπτομέρεια της πρώτης. Δύο παρατηρήσεις σχετικά με το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι οι εξής. Πρώτον, λόγω της διαδικασίας του lift-off για τον χρυσό η τελική απόσταση του κενού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια είναι λίγο μικρότερη από το αναμενόμενο και στις περισσότερες διατάξεις ήταν από 375 ως 385 nm για τις μικρότερες αποστάσεις. Στις μεγαλύτερες αποστάσεις (>800 nm) δεν παρατηρήθηκε σημαντική απόκλιση από το αναμενόμενο. Πιθανών η χρήση δύο στρωμάτων ρητίνης να διορθώσει αυτό το πρόβλημα. Δεύτερον, οι δομές των νανοσωματιδίων στα άκρα των ηλεκτροδίων στις περισσότερες των



Σχήμα 3.13: Μικρογραφίες SEM για τα ηλεκτρόδια απόστασης 400 nm.

περιπτώσεων είχαν αποκοπεί. Αυτό και πάλι είναι αποτέλεσμα του proximity effect καθώς λόγω της πυκνής στοίβαξης των γραμμών (200 nm) είναι αναμενόμενο οι κεντρικές γραμμές να λαμβάνουν περισσότερη δόση από τις περιφερειακές. Επίσης, ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι οι γραμμές των νανοσωματιδίων επί των μεταλλικών επαφών ήταν πλατύτερες έως και 20 nm κάτι το οποίο προφανώς αποδίδεται στο πολύ μεγαλύτερο ποσοστό των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαιτίας του πολύ μεγαλύτερου ατομικού βάρους του χρυσού (Z = 79) έναντι αυτού τόσο του πυριτίου (Z = 14) όσο και του οξυγόνου (Z = 8). Ευτυχώς, αυτό δεν είναι κάτι που μάς απασχολεί για την εφαρμογή μας. Σε διαφορετική περίπτωση, θα έπρεπε να κατακερματίσουμε την γραμμή έκθεσης σε δύο τμήματα, ένα πάνω στο χρυσό και ένα επάνω στο διοξείδιο του πυριτίου, το καθένα με διαφορετικές δόσεις.

Αφού είδαμε αναλυτικά την κατασκευή των διατάξεων, μένει να δούμε κατά πόσο οι διατάξεις δουλεύουν κατά τα αναμενόμενα. Γι αυτό θα κάνουμε ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δομών χρησιμοποιώντας τη σχετική διάταξη του εργαστηρίου η οποία περιλαμβάνει έναν prober με τέσσερις ακίδες-ακροδέκτες (και έναν ακόμα: το υπόστρωμα) και ένα picoammeter HP 4140B υψηλής ακρίβειας με μέγιστη δυνατή ανάλυση 10⁻¹⁵ Ampere και ακρίβεια 0.5% ενώ παράλληλα φέρει και δύο προγραμματιζόμενες πηγές τάσης. Για το χαρακτηρισμό, αρκεί να τοποθετήσουμε δύο ακίδες στις δύο μεγάλες επαφές που κατασκευάστηκαν και να σαρώσουμε ένα εύρος τάσεων από -2 ως 2 Volts και κατόπιν από 2 ως -2 Volts (δηλαδή προς την αντίθετη κατεύθυνση). Αρκεί, πλέον, να καταγράψουμε το ρεύμα που μετράει το όργανο και αυτό γίνεται μέσω ενός αυτοματοποιημένου προγράμματος γραμμένο στο Labview.

Τα αποτέλεσμα του χαραχτηρισμού μπορούμε να τα δούμε στα γραφήματα της σελίδας 94. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 3.14α' παρουσιάζονται οι χαραχτηριστικές τάσης ρεύματος και τέσσερις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση των μιχρών αποστάσεων το μετρούμενο ρεύμα είναι μεγαλύτερο ενώ για τις δύο μεγαλύτερες αποστάσεις δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στη μορφή της χαρακτηριστικής. Όλες οι καμπύλες έχουν καλή γραμμικότητα γύρω από το 0 ενώ δεν εμφανίζουν κάποια υστέρηση. Χρησιμοποιώντας το γραμμικό κομμάτι των χαρακτηριστικών, δηλαδή από τιμές τάσης -0.5 ως 0.5 Volts περίπου μπορούμε να εξάγουμε την αντίσταση της κάθε διάταξης από την αντίστροφη τιμή της κλίσης της καμπύλης τάσης-ρεύματος στο γραμμικό της χομμάτι $(I = R^{-1}V)$. Η εξαγωγή αυτή, βέβαια, είναι μόνο μια γρήγορη εχτίμηση καθώς η χαρακτηριστική δεν είναι γραμμική σε όλο της το μήκος, οπότε μια πιο σωστή προσέγγιση αυτής της μέτρησης θα ήταν μέσω της διαφορικής αντίστασης ($R_{\delta} = dV/dI$). Όπως και να χει, στο γράφημα 3.14β' μπορούμε να δούμε την εξάρτηση της αντίστασης από την απόσταση των ηλεκτροδίων. Όπως αναμενόταν και από την χαρακτηριστική, η αντίσταση των επαφών με μεγαλύτερη απόσταση είναι μεγαλύτερη. Αυτή η συμπεριφορά κρίνεται λογική, καθώς στην περίπτωση των μεγαλύτερων αποστάσεων πρέπει να διατηρείται ένα αγώγιμο μονοπάτι ανάμεσα στα νανοσωματίδια για μεγαλύτερη απόσταση πράγμα που έχει μικρότερη πιθανότητα να συμβεί όσο μεγαλώνουμε το μήκος αυτού του μεταλλικού "σύρματος" νανοσωματιδίων που έχει σχηματιστεί. Σε μικρότερες αποστάσεις ο γενικός μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μέσω αναπήδησης ηλεκτρονίων (electron hopping) από μία μεταλλική νησίδα σε μία άλλη ενισχύεται από την μεγαλύτερη πιθανότητα εύρεσης αγώγιμων δρόμων ανάμεσα στα νανοσωματίδια. Προφανώς, για μεγαλύτερη πυχνότητα νανοσωματιδίων αναμένουμε περαιτέρω ενίσχυση αυτού του τύπου αγωγιμότητας και συνεπώς μικρότερη μετρούμενη αντίσταση.

Τέλος, πραγματοποιήσαμε μια γρήγορη μελέτη της εξάρτησης της αντίστασης σε σχέση με τη θερμοχρασία. Η μέτρηση αυτού του δείγματος έγινε στην κα-



(α') Χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος τις για διατάξεις με τέσσερις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων. Στη λεπτομέρεια οι αποστάσεις των 1300 nm και 1800 nm.



(β') Οι αντιστάσεις των γραμμών των διατάξεων που εξήχθησαν από την προηγούμενη καμπύλη.

Σχήμα 3.14: Τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού.



Σχήμα 3.15: Μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τρεις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων.

τάλληλα διαμορφωμένη διάταξη η οποία ρυθμίζει τη θερμοχρασία του θαλάμου μέτρησης (ο οποίος είναι σε χενό) με ροή υγρού αζώτου χαι μία θερμαινόμενη βάση. Τροποποιώντας τη ροή του αζώτου χαι την ισχύ στη θερμαινόμενη βάση, μπορούμε να πετύχουμε ένα μεγάλο εύρος θερμοχρασιών από 80 K ως 350 K. Από χει χαι πέρα αρχεί να πάρουμε τις χαραχτηριστιχές τάσης-ρεύματος χαι να εξάγουμε την αντίσταση. Στο γράφημα 3.15 μπορούμε να δούμε την εξάρτηση της αντίστασης με τη θερμοχρασία. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι για χαμηλές θερμοχρασίες η αντίσταση είναι μεγαλύτερη από ότι για υψηλότερες πράγμα το οποίο υποδηλώνει ότι ο χύριος μηχανισμός αγωγιμότητας δεν είναι ο ίδιος με την περίπτωση των μετάλλων αφού σε αυτή την περίπτωση η εξάρτηση της αντίστασης θα έπρεπε να είναι διαφορετιχή, αφού στα μέταλλα, όπως ξέρουμε, η αγωγιμότητα μειώνεται χαθώς ανεβάζουμε τη θερμοχρασία. Η τάση αυτή, συμφωνεί με προηγούμενες εργαστηριαχές μετρήσεις σε μαχροσχοπιχά υμένια νανοσωματιδίων, αλλά σίγουρα χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση.

Στα κεφάλαια που προηγήθηκαν είδαμε αναλυτικά όλα τα επιμέρους στοιχεία που μας επέτρεψαν τελικά να σχηματίσουμε λεπτές δομές νανοσωματιδίων με το σύστημα magnetron sputtering και την ηλεκτρονική λιθογραφία. Προφανώς υπάρχουν αρκετά ακόμα πράγματα που πρέπει να γίνουν για την τελειοποίηση και κατανόηση της λειτουργίας του συστήματος λιθογραφίας, αφ' ενός, και την περαιτέρω αξιοποίησή του για νέες εφαρμογές, αφ' ετέρου, τα οποία δεν ήταν δυνατόν να ολοκληρωθούν στα χρονικά περιθώρια μιας μεταπτυχιακής εργασίας.

Ξεχινώντας από τα αποτελέσματα του τελευταίου χεφαλαίου, ενδιαφέρον έχει η περαιτέρω μελέτη της ηλεκτρικής συμπεριφοράς δομών νανοσωματιδίων διαφόρων μετάλλων (ή και ημιαγωγών) και πυκνοτήτων, κυρίως στο όριο της αγωγιμότητας του υμενίου τόσο σε χαμηλές θερμοχρασίες όσο και σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, σε αυτό θα συμβάλλει και η περαιτέρω μείωση της διάστασης του λεπτού σύρματος των νανοσωματιδίων, το οποίο για να επιτευχθεί απαιτεί λεπτότερο στρώμα ρητίνης. Ωστόσο το πάχος των μεταλλικών επαφών δεν επιτρέπει πολλά περιθώρια μείωσης γιατί σε αυτή την περίπτωση η κάλυψη του βήματος δεν είναι επαρκής. Μία, χρονοβόρα, λύση σε αυτό θα ήταν η εκτέλεση της κατασκευής της διάταξης σε τρία βήματα, δηλαδή πρώτα την έχθεση και κατασκευή των μεγάλων επαφών που πατάνε οι ακίδες μέτρησης με ένα ικανοποιητικό πάχος ώστε να μπορούν να μετρηθούν, μετά η κατασκευή των μεταλλικών ηλεκτροδίων σε πολύ μικρότερο πάχος (πχ 10-15 nm) και τέλος η έκθεση των λεπτών γραμμών. Το μικρότερο πάχος των ηλεκτροδίων, υποθέτουμε ότι θα μας επιτρέψει την επίστρωση με μικρότερο πάχος ρητίνης. Ακόμα, ενδιαφέρον θα έχει η μελέτη σχετικά με τα οπτικά χαρακτηριστικά των διατεταγμένων δομών (μετρήσεις photoluminescence, φασματοσχοπία Raman, χλπ).

Ένας άλλος τρόπος τοποθέτησης των νανοσωματιδίων μπορεί να γίνει μέσω κολλοειδών διαλυμάτων. Σε αυτή την περίπτωση εκθέτουμε τις περιοχές που θέλουμε να τοποθετηθούν τα νανοσωματίδια και στη συνέχεια βυθίζουμε τα δείγματα σε ένα διάλυμα σιλάνης/νερού. Οι σιλάνες έχουν την τάση να δημιουρ-

Επίλογος

γούν ελεύθερους δεσμούς στην επιφάνεια του οξειδίου. Συνεπώς βυθίζοντας τα ενεργοποιημένα (functionalized) δείγματα στο χολλοειδές διάλυμα μπορούμε να τα τοποθετήσουμε μόνο στα σημεία που έχει εχτεθεί η ρητίνη (βλ. επίσης χαι αναφορά [76]).

Μια άλλη ενδιαφέρουσα τεχνική για το patterning υμενίων από νανοσωματίδια είναι οι τεχνικές άμεσης εγγραφής. Σε αυτές, η δέσμη των ηλεκτρονίων γράφει κατευθείαν επάνω στο υμένιο των νανοσωματιδίων τα οποία έχουν μια μοριακή επεξεργασία, όπως για παράδειγμα υμένια νανοσωματιδίων που παράγονται με την τεχνική Langmuir-Blodgett. Σε αυτή την περίπτωση οι ακτινοβολημένες περιοχές μπορούν να δεθούν ισχυρά με το υπόστρωμα ενώ τα νανοσωματίδια στις υπόλοιπες περιοχές κατόπιν να αφαιρεθούν (Werts *et al.* [89], Griffith *et al.* [90]). Αυτό, μας απαλλάσσει από τη χρήση ρητίνης, οπότε και η ακρίβεια που μπορούμε να πετύχουμε εξαρτάται καθαρά από την εστίαση της δέσμης και τη μεγέθυνση στην οποία γίνεται η έκθεση. Μια πολύ μικρή (χαμηλού ρεύματος), καλά εστιασμένη δέσμη ενδέχεται να δώσει πολύ εντυπωσιακά αποτελέσματα σχετικά με το τελικό μέγεθος των δομών.

Τέλος, αξίζει να μελετήσουμε τη χρήση του συστήματος λιθογραφίας με ρητίνες αρνητικού τόνου πράγμα το οποίο είναι πολύ χρήσιμο για τις περιπτώσεις που θέλουμε να κάνουμε εγχαράξεις, για παράδειγμα, αν θέλουμε να κατασκευάσουμε μια λεπτή δοκό πυριτίου. Αν και οι εκθέσεις με ρητίνες θετικού τόνου είναι σχετικά απλές, η διαδικασία δεν είναι τόσο προφανής για την περίπτωση των αρνητικών.
Αναφορές & βιβλιογραφία

- [1] A. P. ALIVISATOS. Nanocrystals: building blocks for modern materials design. *Endeavour*, **21** (2):56–60, 1997.
- [2] M. BRUST AND C. J. KIELY. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 202(2-3):175–186, 2002.
- [3] R. KUBO. Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I. Journal of the Physical Society of Japan, 17(6):975–986, 1962.
- [4] ARISATO KAWABATA AND RYOGO KUBO. Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma Resonance Absorption. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(9):1765–1772, 1966.
- [5] CHARLES KITTEL. Introduction to Solid State Physics. Wiley, 1976. ISBN 047141526X.
- [6] R. KUBO, A. KAWABATA, AND S. KOBAYASHI. Electronic properties of small particles. Annual Review of Materials Science, 14(1):49–66, 1984.
- [7] G. SCHMID. Nanoparticles: from theory to application. Wiley-VCH, 2006.
- [8] JOHN LAMBE AND R. C. JAKLEVIC. Charge-Quantization Studies Using a Tunnel Capacitor. *Phys. Rev. Lett.*, 22(25):1371–1375, Jun 1969.
- [9] T. DITTRICH, P. HANGGI, G. SCHÖN, AND B. J. KRAMER. *Quantum transport and dissipation*, volume 5. Wiley-VCH, 1998.
- [10] C. A. NEUGEBAUER AND M. B. WEBB. Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films. *Journal of Applied Physics*, 33(1):74–82, 1962.
- [11] J. G. SWANSON, D. S. CAMPBELL, AND J. C. ANDERSON. A study of electrical conduction in island structure nickel and 80: 20 nickel-chromium films. *Thin Solid Films*, 1(5):325–342, 1968.
- [12] L. AGEEV, V. MILOSLAVSKIĬ, AND E. MAKOVETSKIĬ. Coloring of silica glass with silver nanoparticles. Optics and Spectroscopy, 102(3):442–448, 2007. ISSN 0030-400X.
- [13] CF BOHREN AND DR HUFFMAN. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, New York, NY, 1983.
- [14] H. C. HULST. Light scattering by small particles. Dover Publications, 1981.

- [15] K. L. KELLY, E. CORONADO, L. L. ZHAO, AND G. C. SCHATZ. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(3):668–677, 2003.
- [16] T. YONEZAWA AND T. KUNITAKE. Practical preparation of anionic mercapto ligand-stabilized gold nanoparticles and their immobilization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 149(1-3):193–199, 1999.
- [17] F. P. ZAMBORINI, L. E. SMART, M. C. LEOPOLD, AND R. W. MURRAY. Distance-dependent electron hopping conductivity and nanoscale lithography of chemically-linked gold monolayer protected cluster films. *Analytica chimica acta*, 496(1-2):3–16, 2003.
- [18] F. EINAR KRUIS, HEINZ FISSAN, AND AARON PELED. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications-a review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6): 511–535, 1998. ISSN 0021-8502.
- [19] H. G. SCHEIBEL AND J. PORSTENDÖRFER. Generation of monodisperse Ag- and NaCl-aerosols with particle diameters between 2 and 300 nm. *Journal of Aerosol Science*, 14(2):113–126, 1983. ISSN 0021-8502.
- [20] F. E. KRUIS, A. GOOSSENS, AND H. FISSAN. Synthesis of semiconducting nanoparticles. *Journal of Aerosol Science*, 27(Supplement 1):165–166, 1996. ISSN 0021-8502. doi: {10.1016/0021-8502(96)00155-3}. Abstracts of the 1996 European Aerosol Conference.
- [21] W. R. CANNON, S. C. DANFORTH, J. H. FLINT, J. S. HAGGERTY, AND R. A. MARRA. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(7):324–330, 1982.
- [22] T. MAJIMA, T. MIYAHARA, K. HANEDA, T. ISHII, AND M. TAKAMI. Preparation of iron ultrafine particles by the dielectric breakdown of Fe(CO)₅ using a transversely excited atmospheric CO₂ laser and their characteristics. *Japanese journal of applied physics*, **33**:4759, 1994.
- [23] GAN-MOOG CHOW, PAUL G. KLEMENS, AND PETER R. STRUTT. Nanometer-size fiber composite synthesis by laser-induced reactions. *Journal of Applied Physics*, 66(7):3304–3308, 1989. doi: {10.1063/1.344125}.
- [24] D. E. POWERS, S. G. HANSEN, M. E. GEUSIC, A. C. PUIU, J. B. HOPKINS, T. G. DIETZ, M. A. DUNCAN, P. R. R. LANGRIDGE-SMITH, AND R. E. SMALLEY. Supersonic metal cluster beams: laser photoionization studies of copper cluster (Cu₂). *The Journal of Physical Chemistry*, 86(14): 2556–2560, 1982. doi: {10.1021/j100211a002}.
- [25] S. VEMURY, S. E. PRATSINIS, AND L. KIBBEY. Electrically controlled flame synthesis of nanophase TiO₂, SiO₂, and SnO₂ powders. *Journal of Materials Research*, **12**:1031–1042, apr 1997. doi: {10.1557/JMR.1997.0144}.

- [26] D. P. DUFAUX AND R. L. AXELBAUM. Nanoscale unagglomerated nonoxide particles from a sodium coflow flame. *Combustion and flame*, **100**(3):350–358, 1995.
- [27] R. M. YOUNG AND E. PFENDER. Generation and behavior of fine particles in thermal plasmas—A review. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 5(1):1–37, 1985. ISSN 0272-4324. 10.1007/BF00567907.
- [28] D. M. MATTOX. Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 7(3):1105–1114, 1989.
- [29] M. OHRING. The materials science of thin films. Academic Press, 1992.
- [30] PETER SIGMUND. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Phys. Rev.*, 184(2):383–416, Aug 1969. doi: {10.1103/PhysRev.184.383}.
- [31] J. D. PLUMMER, M. D. DEAL, AND P. B. GRIFFIN. *Silicon VLSI technology: fundamentals, practice and modeling*, volume 4. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2000.
- [32] H. R. KOENIG AND L. I. MAISSEL. Application of RF discharges to sputtering. *IBM Journal of research and development*, **14**(2):168–171, 1970.
- [33] A. H. KEAN AND L. ALLERS. The analysis of coatings produced by accelerated nanoparticles. In *NSTI Nanotech Conference Proceedings*, pages 310–313, 2006.
- [34] J. TANG. *Self assembly of metallic nanoparticles*. PhD thesis, School of Applied Mathematics and Physics, National Technical University of Athens, 2010.
- [35] M. VOPSAROIU, M. J. THWAITES, S. RAND, P. J. GRUNDY, AND K. O'GRADY. Novel sputtering technology for grain-size control. *Magnetics*, *IEEE Transactions on*, **40**(4):2443–2445, 2004.
- [36] M. J. THWAITES. High density plasmas, Oct 15 2002. US Patent 6,463,873.
- [37] J. GOLDSTEIN. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer US, 2003.
- [38] A BOGNER, P-H JOUNEAU, G THOLLET, D BASSET, AND C GAUTHIER. A history of scanning electron microscopy developments: towards "wet-STEM" imaging. *Micron*, 38(4):390–401, 2007. doi: {10.1016/j.micron.2006.06.008}.
- [39] W. ZHOU AND Z. L. WANG. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. Springer Verlag, 2007.
- [40] R. A. SERWAY, C. J. MOSES, AND C. A. MOYER. Modern physics. Brooks/Cole Pub Co, 2005.
- [41] A. B. EL-KAREH AND J. C. J. EL-KAREH. Electron beams, lenses, and optics. Academic Press, 1970. ISBN 9780122380013.
- [42] D. J. GRIFFITHS. Introduction to Electrodynamics. Prentice Hall, New Jersey, 2nd edition, 1987.

- [43] R. F. EGERTON. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer, 2005.
- [44] O. KLEMPERER AND M. E. BARNETT. *Electron Optics*. Cambridge Monographs on Physics. University Press, 3rd edition, 1971. ISBN 9780521179737.
- [45] J. C. H. SPENCE. *High-resolution electron microscopy*, volume 60. Oxford University Press, USA, 2009.
- [46] RUDOLF REICHELT. Scanning Electron Microscopy. In Peter W. HAWKES AND JOHN C. H. SPENCE, editors, *Science of Microscopy*, pages 133–272. Springer New York, 2007. ISBN 978-0-387-49762-4.
- [47] L. REIMER. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. Springer Verlag, 1985.
- [48] W. DEVORE AND S. D. BERGER. High emittance electron gun for projection lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14(6):3764, 1996. doi: {10.1116/1.588664}.
- [49] M. DAPOR. *Electron-beam interactions with solids: application of the Monte Carlo method to electron scattering problems.* Springer Verlag, 2003.
- [50] M. J. BERGER AND S. M. SELTZER. Tables of Energy Losses and Ranges of Electrons and Positrons. In *Studies in Penetration of Charged Particles in Matter*, pages 205—325, 1964.
- [51] P. HOVINGTON, D. DROUIN, AND R. GAUVIN. CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction—Part I: Description of the program. *Scanning*, **19**(1):1–14, 1997.
- [52] D. DROUIN, P. HOVINGTON, AND R. GAUVIN. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interactions—part II: Tabulated values of the Mott cross section. *Scanning*, 19(1):20–28, 1997.
- [53] W. HENKE, R. SCHWALM, M. WEISS, AND J. PELKA. Difffraction effects in submicron contact or proximity printing. *Microelectronic Engineering*, **10**(2):73–89, 1990. ISSN 0167-9317. doi: {10.1016/0167-9317(90)90001-A}.
- [54] MICHAEL SWITKES, RODERICK R. KUNZ, ROGER F. SINTA, MORDECHAI ROTHSCHILD, PAULA M. GALLAGHER-WETMORE, VAL J. KRUKONIS, AND KARA WILLIAMS. Immersion liquids for lithography in the deep ultraviolet. *Optical Microlithography XVI*, 5040(1):690–699, 2003. doi: {10.1117/12.485329}.
- [55] K. EARLY, M. L. SCHATTENBURG, AND HENRY I. SMITH. Absence of resolution degradation in X-ray lithography for λ from 4.5nm to 0.83nm. *Microelectronic Engineering*, **11**(1-4):317–321, 1990. ISSN 0167-9317. doi: {10.1016/0167-9317(90)90122-A}.

- [56] M. A. MCCORD AND M.J. ROOKS. Electron Beam Lithography. In P. RAI-CHOUDHURY, editor, *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*. SPIE optical engineering press, 1997.
- [57] G. R. BREWER AND J. P. BALLANTYNE. *Electron-beam technology in microelectronic fabrication*. Academic press New York, 1980.
- [58] JEOL. JEOL USA: A Guide to Scanning Microscope Observation, 1999.
- [59] RAITH GMBH. ELPHY Software Reference Manual, 2007.
- [60] K. L. BROWN AND G. W. TAUTFEST. Faraday-Cup Monitors for High-Energy Electron Beams. *Review of Scientific Instruments*, 27(9):696–702, 1956.
- [61] M. HATZAKIS. Electron resists for microcircuit and mask production. *Journal of The Electrochemical Society*, **116**:1033, 1969.
- [62] M. HATZAKIS. Recent developments in electron-resist evaluation techniques. Journal of Vacuum Science and Technology, 12(6):1276–1279, 1975.
- [63] I. ZAILER, J. E. F. FROST, V. CHABASSEUR-MOLYNEUX, C. J. B. FORD, AND M. PEPPER. Crosslinked PMMA as a high-resolution negative resist for electron beam lithography and applications for physics of low-dimensional structures. *Semiconductor science and technology*, 11:1235, 1996.
- [64] L RESSIER, J GRISOLIA, C MARTIN, J P PEYRADE, B VIALLET, AND C VIEU. Fabrication of planar cobalt electrodes separated by a sub-10nm gap using high resolution electron beam lithography with negative PMMA. *Ultramicroscopy*, **107**(10-11):985–8, 2007. doi: {10.1016/j.ultramic.2007.04.013}.
- [65] L. F. THOMPSON. Design of Polymer Resists for Electron Lithography. Solid State Technology, pages 27–28, 1974.
- [66] ELIZABETH A. DOBISZ, SUSAN L. BRANDOW, ROBERT BASS, AND JEFFREY MITTERENDER. Effects of molecular properties on nanolithography in polymethyl methacrylate. 18(1):107–111, 2000. ISSN 0734211X. doi: {10.1116/1.591242}.
- [67] S. A. RISHTON AND D. P. KERN. Point exposure distribution measurements for proximity correction in electron beam lithography on a sub-100 nm scale. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 5(1):135–141, 1987.
- [68] J. FUJITA, Y. OHNISHI, Y. OCHIAI, AND S. MATSUI. Ultrahigh resolution of calizarene negative resist in electron beam lithography. *Applied physics letters*, 68(9):1297–1299, 1996.
- [69] A. E. GRIGORESCU, M. C. VAN DER KROGT, C. W. HAGEN, AND P. KRUIT. 10 nm lines and spaces written in HSQ, using electron beam lithography. *Microelectronic engineering*, 84(5-8): 822–824, 2007. doi: {10.1016/j.mee.2007.01.022}.

- [70] C. MARTIN, G. RIUS, A. LLOBERA, A. VOIGT, G. GRUETZNER, AND F. PÉREZ-MURANO. Electron beam lithography at 10 keV using an epoxy based high resolution negative resist. *Microelectronic engineering*, 84(5-8):1096–1099, 2007. doi: {10.1016/j.mee.2007.01.035}.
- [71] JAMES S. GREENEICH. Developer Characteristics of Poly-(Methyl Methacrylate) Electron Resist. Journal of The Electrochemical Society, 122(7):970–976, 1975. doi: {10.1149/1.2134380}.
- [72] S. YASIN, D. G. HASKO, AND H. AHMED. Comparison of MIBK/IPA and water/IPA as PMMA developers for electron beam nanolithography. *Microelectronic engineering*, 61:745–753, 2002.
- [73] A. OLZIERSKI AND I. RAPTIS. Development and molecular-weight issues on the lithographic performance of poly (methyl methacrylate). *Microelectronic engineering*, **73**:244–251, 2004.
- [74] E. KRATSCHMER. Verification of a proximity effect correction program in electron beam lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology*, **19**(4):1264–1268, 1981. ISSN 00225355. doi: {10.1116/1.571257}.
- [75] T. H. P. CHANG. Proximity effect in electron beam lithography. Journal of Vacuum Science & Technology, 12(6):1271–1275, 1975. ISSN 00225355. doi: {10.1116/1.568515}.
- [76] U. C. COSKUN, H. MEBRAHTU, P. B. HUANG, J. HUANG, D. SEBBA, A. BIASCO, A. MAKAROVSKI, A. LAZARIDES, T. H. LABEAN, AND G. FINKELSTEIN. Single-electron transistors made by chemical patterning of silicon dioxide substrates and selective deposition of gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **93**(12), 2008.
- [77] JUN TANG, E. SKOTADIS, S. STATHOPOULOS, V. ROUSSI, V. TSOUTI, AND D. TSOUKALAS. PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemicapacitance and chemi-impedance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, In Press, 2011. ISSN 0925-4005. doi: {10.1016/j.snb.2011.03.001}.
- [78] LINETTE M. DEMERS AND CHAD A. MIRKIN. Combinatorial Templates Generated by Dip-Pen Nanolithography for the Formation of Two-Dimensional Particle Arrays. Angewandte Chemie International Edition, 40(16):3069–3071, 2001. ISSN 1521-3773. doi: {10.1002/ 1521-3773(20010817)}.
- [79] X. LIU, L. FU, S. HONG, V. P. DRAVID, AND C. A. MIRKIN. Arrays of Magnetic Nanoparticles Patterned via "Dip-Pen" Nanolithography. *Advanced Materials*, 14(3):231–234, 2002. ISSN 1521-4095. doi: {10.1002/1521-4095}.
- [80] H. O. JACOBS AND G. M. WHITESIDES. Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets. *Science*, 291(5509):1763, 2001.
- [81] W. M. D. WRIGHT AND D. G. CHETWYND. Can charge writing aid nanotechnological manipulation? *Nanotechnology*, 9:133, 1998.

- [82] J. PERELAER, A. W. M. DE LAAT, C. E. HENDRIKS, AND U. S. SCHUBERT. Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation. *Journal of Materials Chemistry*, 18 (27):3209–3215, 2008.
- [83] EDITH CHOW, JAN HERRMANN, CHRISTOPHER S BARTON, BURKHARD RAGUSE, AND LECH WIECZOREK. Inkjet-printed gold nanoparticle chemiresistors: influence of film morphology and ionic strength on the detection of organics dissolved in aqueous solution. *Anal. Chim. Acta*, 632 (1):135–42, 2009. doi: {10.1016/j.aca.2008.10.070}.
- [84] H. KIM, J. KIM, H. YANG, J. SUH, T. KIM, B. HAN, S. KIM, D. S. KIM, P. V. PIKHITSA, AND M. CHOI. Parallel patterning of nanoparticles via electrodynamic focusing of charged aerosols. *Nature nanotechnology*, 1(2):117–121, 2006.
- [85] ROBERT J BARSOTTI, MICHAEL D VAHEY, RYAN WARTENA, YET-MING CHIANG, JOEL VOLDMAN, AND FRANCESCO STELLACCI. Assembly of metal nanoparticles into nanogaps. *Small*, 3(3):488–99, 2007. doi: {10.1002/smll.200600334}.
- [86] JUN TANG, E VERRELLI, AND D TSOUKALAS. Assembly of charged nanoparticles using selfelectrodynamic focusing. *Nanotechnology*, 20(36):365605, 2009. doi: {10.1088/0957-4484/ 20/36/365605}.
- [87] K. PETERSEN AND D. JOHANNSMANN. Measurements on the surface glass transition of PMMA from the decay of imprinted surface corrugation gratings: the influence of molecular weight. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310:532–537, 2002. ISSN 0022-3093. doi: {10.1016/ S0022-3093(02)01483-7}.
- [88] M. HATZAKIS, B. J. CANAVELLO, AND J. M. SHAW. Single-step optical lift-off process. *IBM Journal* of *Research and Development*, **24**(4):452–460, 1980.
- [89] M. H. V. WERTS, M. LAMBERT, J. P. BOURGOIN, AND M. BRUST. Nanometer scale patterning of Langmuir-Blodgett films of gold nanoparticles by electron beam lithography. *Nano Letters*, 2(1):43–47, 2002.
- [90] SAUL GRIFFITH, MARK MONDOL, DAVID S. KONG, AND JOSEPH M. JACOBSON. Nanostructure fabrication by direct electron-beam writing of nanoparticles. 20(6):2768–2772, 2002. ISSN 0734211X. doi: {10.1116/1.1526697}.



Δεν πρέπει να παραλείψουμε να εξάρουμε τη συμβολή του ελεύθερου λογισμικού και λογισμικού ανοιχτού κώδικα το οποίο χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά για την παρούσα δουλειά. Για την επεξεργασία των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πακέτο NumPy/SciPy που βασίζεται στη γλώσσα προγραμματισμού Python, για την εξαγωγή των γραφημάτων το πρόγραμμα gnuplot ενώ για τη δημιουργία και επεξεργασία σχημάτων και εικόνων τα προγράμματα Inkscape και GIMP. Τέλος, για το typesetting του κειμένου χρησιμοποιήθηκε το μακροπακέτο X_HT_EX για το σύστημα στοιχειοθεσίας T_EX του Donald E. Knuth.