



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΡΙΣΤΕΑ Η. ΜΙΜΗΓΙΑΝΝΗ
Φυσικός, Ε.Κ.Π.Α

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ
Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

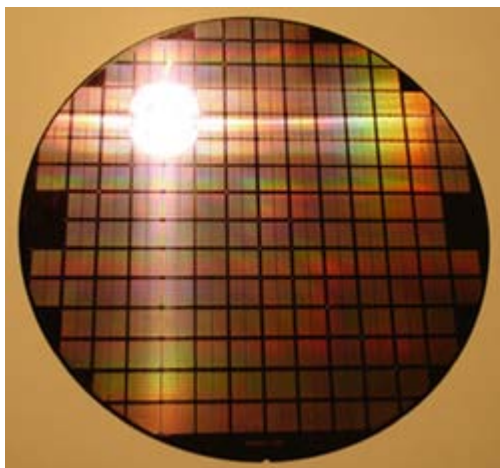
ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΡΙΣΤΕΑ Η. ΜΙΜΗΓΙΑΝΝΗ
Φυσικός, Ε.Κ.Π.Α

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

Η πιο συναρπαστική φράση που μπορεί να ακούσεις στην επιστήμη, που να προαναγγέλλει μια ανακάλυψη, δεν είναι το «εύρηκα» αλλά περισσότερο το «χμμμ, ... έχει γούστο!»

Isaac Asimov

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Νανομηχανικές Ιδιότητες Πυριτίου» εκπονήθηκε στη σχολή Χημικών μηχανικών (Ε.Μ.Π.) στο Εργαστήριο «Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών», Τομέας ΙΙΙ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή Κ.Α. Χαριτίδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εργασία αυτή, καθώς και για την επιστημονική του καθοδήγηση κατά την διάρκεια της πραγματοποίησής της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Α. Σκαρμούτσου για τις πολύτιμες υποδείξεις και παρατηρήσεις της και για την ουσιαστική συμβολή της στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Ευχαριστώ όλη την ομάδα του εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα και την συναδελφικότητα που υπήρξε κατά όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Α. Νασιοπούλου, Διευθύντρια του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής-ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την παραχώρηση των δειγμάτων πορώδους και μονοκρυσταλλικού Si.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω για την συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή, τον Αναπληρωτή καθηγητή Ε. Χριστοφόρου καθώς και την επίκουρη καθηγήτρια Ε. Παυλάτου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την συνολική και διαρκή τους υποστήριξη, ηθική και οικονομική, όλο αυτό το διάστημα, καθώς και «παλιούς» και «νέους» φίλους που με ανέχτηκαν, μου συμπαραστάθηκαν και έκαναν τον χρόνο αυτόν πραγματικά όμορφο.

Ευχαριστώ...

Αριστέα Μιμηγιάννη

Περίληψη

Το καθαρό κρυσταλλικό πυρίτιο αποτελεί βασικό υλικό στη βιομηχανία των ημιαγωγών, ιδιαίτερα στην ανάπτυξη των μικρο/νανοηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MEMS/NEMS). Για τον σχεδιασμό ή την κατασκευή των MEMS/NEMS, απαιτείται μια σε βάθος κατανόηση των μηχανισμών παραμόρφωσης του πυριτίου κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας επιφανειών. Ωστόσο, η πλήρης περιγραφή του υλικού δεν έχει ακόμη επιτευχθεί, καθώς δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητές οι νανομηχανικές του ιδιότητες. Το γεγονός αυτό εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξη της νέας γενιάς συσκευών υψηλής απόδοσης.

Το πορώδες Si κατασκευάζεται με ηλεκτροχημική εγχάραξη (ανοδίωση) κρυσταλλικού Si. Δείχνει ενδιαφέρουσες ιδιότητες που είναι πολύ διαφορετικές από αυτές του αντίστοιχου μονοκρυσταλλικού Si, όπως η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση μικρές διηλεκτρικές απώλειες σε RF και δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη θερμική αγωγιμότητα.

Στην παρούσα έρευνα, αξιολογήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες του δείγματος μονοκρυσταλλικού Si και τριών δειγμάτων πορώδους Si με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση των νανομηχανικών ιδιοτήτων (νανοσκληρότητα (H), μέτρο ελαστικότητας (E)) και των χαρακτηριστικών παραμόρφωσης, αντοχής και φθοράς (H/E , % *Plasticity*, *Plasticity index* (b)) του μονοκρυσταλλικού και πορώδους πυριτίου κάτω από χαμηλό φάσμα φορτίων.

Το δείγμα μονοκρυσταλλικού Si που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου p με (100) προσανατολισμό. Το πορώδες Si διαμορφώθηκαν από ηλεκτροχημική διάλυση (ανοδίωση) μονοκρυσταλλικού Si. Σχηματίστηκαν τρία δείγματα με διαφορετικό πάχος μεμβράνης και πορώδους δομής. Τα δείγματα PPM1A και PMM1C σχηματίστηκαν από p+ -τύπου Si και παρουσιάζουν μεσοπορώδη δομή με κυλινδρικούς πόρους. Το δείγμα PM1C (σπογγώδους δομής) σχηματίστηκε από ηλεκτροχημική ανοδίωση p-τύπου Si (100).

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν δείγματα Si με την τεχνική της νανοδιείσδυσης (ακίδα Berkovich), σε διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία. Βρέθηκε ότι το μονοκρυσταλλικό Si εμφανίζει υψηλότερες τιμές σκληρότητας

(H) και μέτρου ελαστικότητας (E) σε όλα τα εφαρμοζόμενα φορτία σε σύγκριση με τα δείγματα πορώδους Si. Η μετρούμενη σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας είναι 12,8 GPa και 171 GPa, αντίστοιχα. Η σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας του πορώδους πυριτίου παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από τις συνθήκες προετοιμασίας τους και την τελική μικροδομή των δειγμάτων. Παρατηρείται ότι στα δείγματα με κάθετους πόρους οι τιμές της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας είναι παρόμοιες και περίπου 80% μικρότερες από αυτές που υπολογίστηκαν για το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο. Όσον αφορά τη σπογγώδη δομή του πορώδους Si, παρατηρήθηκαν ακόμα μικρότερες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας. Η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος πορώδους Si μεσοπορώδους δομής και πάχους 47 μ m (PPM1A) είναι $\sim 2,7$ GPa και ~ 27 GPa, του δείγματος πορώδους Si (PPM1C) μεσοπορώδους δομής και πάχους 75 μ m είναι ~ 2 GPa και ~ 26 GPa, ενώ του δείγματος πορώδους Si σπογγώδους δομής (PM1C) είναι $\sim 1,4$ GPa και ~ 19 GPa, σε βάθος διείσδυσης ~ 50 nm.

Τα δείγματα πορώδους Si επέδειξαν μικρότερη αντίσταση στα επιβαλλόμενα φορτία σε σχέση με το μονοκρυσταλλικό Si. Η πλαστική παραμόρφωση των δειγμάτων με ευθείς πόρους παρατηρήθηκε να είναι εντονότερη σε σχέση με την αντίστοιχη της σπογγώδους δομής. Παρόλα αυτά παρατηρήθηκε ότι το μονοκρυσταλλικό Si παρουσιάζει σημεία έναρξης πλαστικής παραμόρφωσης, λόγω ατελειών που παρατηρούνται στις καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το πορώδες προκάλεσε μικρή επίδραση στην αντοχή και στην φθορά των δειγμάτων PSi σε σχέση με το μονοκρυσταλλικό Si. Τέλος, τα αποτελέσματα και από τις δύο μεθόδους Oliver και Pharr (O & P) και με την προσαρμογή της $P = a \cdot h^b$ η ανάλυση είναι ίδια. Οι τιμές του H/E και του παράγοντα b και για τα 4 δείγματα αυξάνονται με την αύξηση του φορτίου έως ότου φτάσει σταθερές τιμές, όταν εισέρχονται στην πλαστική περιοχή.

Abstract

Bulk crystalline silicon is a key material in semiconductor industry, particularly in the development of micro/nanoelectromechanical systems (MEMS/NEMS). To design and fabricate MEMS/NEMS, an in-depth understanding of the deformation mechanisms in silicon during surface processing is essentially required. However, the constitutive description of the material is still unavailable, as its nanomechanical properties are not fully understood. This fact hinders the further development of new generations of high performance devices.

Porous Si is fabricated by electrochemical etching of bulk crystalline Si and its fabrication process can be fully compatible with Si processing. It shows interesting properties that are very different from those of the corresponding bulk Si material, including a high resistivity and low dielectric losses at RF and a two orders of magnitude lower thermal conductivity than bulk crystalline Si.

In the present thesis, the mechanical properties of 1 sample of monocrystalline Si and 3 samples of porous Si were evaluated by depth-sensing nanoindentation techniques. The scope of the work is to investigate the nanomechanical properties (hardness (H), elastic modulus (E)) and nanoscale deformation characteristics (H/E , %Plasticity, Plasticity index (b)) of monocrystalline and porous silicon under a low range of loads. The crystalline Si wafer used was p-type (100)-oriented. Porous Si was formed by electrochemical dissolution (anodization) of bulk crystalline Si. Three samples with different membrane thickness and pore structure were formed. Samples PPM1A and PMM1C were formed by p+-type Si and exhibited the structure of mesoporous Si with straight vertical pores. Sample PM1C (sponge like mesoporous Si) was formed by electrochemical anodisation of p-type (100) - oriented monocrystalline.

The indentation analysis was performed using a nanomechanical test instrument using a Berkovich indenter. The indentation tests were carried out under different loading conditions.

Bulk crystalline Si revealed higher H and E values at all applied loads compared to the PSi samples. The measured Hardness and Young's modulus are 12.8 GPa

and 171 GPa, respectively. The hardness and Young's modulus of porous silicon exhibit a strong dependence on the preparing conditions and the resulting microstructure. The hardness and Young's modulus of the sample with mesoporous Si structure and 47 μ m thickness (PPM1A) are \sim 2.7 GPa and \sim 27 GPa, of the sample with mesoporous Si structure and 75 μ m thickness (PPM1C) are \sim 2 GPa and \sim 26 GPa, while the sponge like mesoporous Si sample (PM1C) are \sim 1.4 GPa and \sim 19 GPa), at a contact depth corresponding to \sim 50 nm.

PSi samples revealed their weaker response in applied stresses. Plastic deformation of the tested samples was more pronounced for PSi with straight vertical pores; however, crystalline Si revealed onsets of plastic nucleation sites due to discontinuities observed on load and unload curves. Moreover, it was observed that porosification caused little effect on the wear resistance of the PSi samples compared to bulk crystalline Si.

Finally, the results from both Oliver and Pharr (O&P) method and the power law $P = a \cdot h^b$ analysis are identical. H/E and b values for the 4 samples are increasing with increasing load until reach constant values when we enter the plastic from elastic area.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	Εισαγωγή	σελ. 1
1.1	Εισαγωγή.....	σελ. 1
1.2	Γενικά για το Πυρίτιο.....	σελ. 2
	Βιβλιογραφία.....	σελ. 7
Κεφάλαιο 2	Δομές Πυριτίου	σελ. 9
2.1	Μονοκρυσταλλικό Πυρίτιο.....	σελ. 9
2.2	Άμορφο Πυρίτιο.....	σελ.12
2.3	Πορώδες Πυρίτιο.....	σελ.13
	Βιβλιογραφία.....	σελ.16
Κεφάλαιο 3	Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου	σελ. 18
3.1	Παρασκευή Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου.....	σελ.18
3.1.1	<i>Τεχνική Gzochralski</i>	σελ.19
3.1.2	<i>Τεχνική Float Zone</i>	σελ.22
3.1.3	<i>Εισαγωγή προσιμίσεων κατά την ανάπτυξη</i>	σελ.24
3.1.4	<i>Τα παραγόμενα wafers Si και ο προσανατολισμός τους</i>	σελ.27
3.2	Μηχανικές Ιδιότητες μονοκρυσταλλικού Πυριτίου.....	σελ.30
	Βιβλιογραφία.....	σελ.35
Κεφάλαιο 4	Ανάπτυξη Πορώδους Πυριτίου	σελ.37
4.1	Ηλεκτροχημική Ανοδίαωση.....	σελ.37
4.2	Πορώδες.....	σελ.41
4.3	Μικροδομή Πορώδους Πυριτίου.....	σελ.43
4.4	Μηχανικές Ιδιότητες Πορώδους Πυριτίου.....	σελ.44
	Βιβλιογραφία.....	σελ.49
Κεφάλαιο 5	Νανοδιείσδυση	σελ.51
5.1	Εισαγωγή.....	σελ.51
5.2	Ανάπτυξη των σύγχρονων τεχνικών σκληρομέτρησης.....	σελ.51
5.3	Θεωρητική ανάλυση των μετρήσεων νανοδιείσδυσης.....	σελ.54
5.3.1	<i>Μέθοδος Oliver-Pharr για εγχαράκτες αξονικής συμμετρίας</i>	σελ.54
5.3.1.1	<i>Πλήρως ελαστική θεώρηση</i>	σελ.54
5.3.1.2	<i>Ελαστοπλαστική θεώρηση</i>	σελ.58
5.3.2	<i>Μέθοδος Oliver-Pharr για εγχαράκτες μη αξονικής συμμετρίας</i>	σελ.60
5.3.3	<i>Βελτιώσεις-Διορθώσεις της μεθόδου Oliver-Pharr</i>	σελ.62

5.3.4	<i>Βελτιώσεις-Διορθώσεις της τεχνικής νανοδιείσδυσης</i>σελ.66
5.3.5	<i>Μελέτη / Χαρακτηρισμός της Πλαστικότητας</i>σελ.67
	Βιβλιογραφία.....σελ.70
Κεφάλαιο 6 Πειραματικό Μέρος σελ.73	
6.1	Σύνθεση δειγμάτων.....σελ.73
6.2	Πειραματική διάταξη.....σελ.73
6.3	Πειράματα νανοδιείσδυσης.....σελ.76
	Βιβλιογραφία.....σελ.78
Κεφάλαιο 7 Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων σελ.79	
7.1	Νανομηχανικές ιδιότητες μονοκρυσταλλικού πυριτίου.....σελ.79
7.2	Νανομηχανικές ιδιότητες πορώδους πυριτίου.....σελ.86
7.2.1	Παρουσίαση αποτελεσμάτων δείγματος PM1C.....σελ.89
7.2.2	Παρουσίαση αποτελεσμάτων δείγματος PPM1C.....σελ.93
7.2.3	Παρουσίαση αποτελεσμάτων δείγματος PPM1A.....σελ.96
7.3	Συγκριτικά αποτελέσματα δειγμάτων πορώδους πυριτίου.....σελ.100
7.4	Συγκριτικά αποτελέσματα δειγμάτων μονοκρυσταλλικού και πορώδους πυριτίου.....σελ.113
	Βιβλιογραφία.....σελ.111
Κεφάλαιο 8 Συμπεράσματα σελ.113	
Βιογραφικό Σημείωμα σελ.117	

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Η τεχνολογία με βάση το πυρίτιο έχει εξαπλωθεί σε πολλούς τομείς όπως: ιατρική, τηλεπικοινωνίες, αεροναυπηγική, βιομηχανία.

Το πυρίτιο χρησιμοποιείται ευρέως σε νέα εμπορικά προϊόντα, όχι μόνο λόγω των καθιερωμένων ηλεκτρονικών του, αλλά και λόγω των εξαιρετικών μηχανικών του ιδιοτήτων. Επιπλέον, πρόσφατες μελέτες δείχνουν αυξημένο ενδιαφέρον για τη χρήση του πυριτίου ως υλικό σε μηχανικά εξαρτήματα με απώτερο στόχο την ολοκλήρωση του σε κατασκευές, όπως υψηλής απόδοσης αισθητήρες, μικροεπεξεργαστές και ιδιαίτερα την ανάπτυξη μικρο/νάνο ηλεκτρικών συστημάτων (Microelectromechanical systems (MEMS) και nanoelectomechanical systems (NEMS)).

Το πυρίτιο, ως ηλεκτρονικό υλικό, και με το πλεονέκτημα των τεχνικών της νανοτεχνολογίας μπορεί να αξιοποιηθεί ως ένα υψηλής ακρίβειας και αξιοπιστίας υλικό για μηχανικές κατασκευές. Για την σχεδίαση και την ολοκλήρωση τέτοιων κατασκευών είναι επιβεβλημένη η σε βάθος κατανόηση των μηχανισμών παραμόρφωσης κατά την επεξεργασία της επιφάνειας του πυριτίου. Ωστόσο, οι νανομηχανικές του ιδιότητες δεν είναι πλήρως κατανοητές, γεγονός που εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξη των νέων υψηλής απόδοσης εφαρμογών.

Δύο παράγοντες έχουν παίξει καθοριστικό ρόλο στην επιτυχή χρήση του πυριτίου:

- το πυρίτιο, είναι άφθονη και φθηνή πρώτη ύλη και μπορεί να παραχθεί σε υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλική τελειότητα.
- η ίδια η επεξεργασία του πυριτίου βασίζεται στην παραγωγή πολύ λεπτών wafers τα οποία επιδέχονται περαιτέρω επεξεργασία σε μικρο- και νανο-επίπεδο.

Το πυρίτιο θα εξακολουθήσει να αξιοποιείται αλλά και να επεκτείνεται σε μια ευρεία ποικιλία μηχανικών εφαρμογών που συμπληρώνει τον παραδοσιακό του ρόλο ως ηλεκτρονικού υλικού.

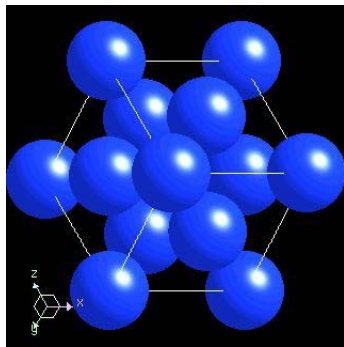
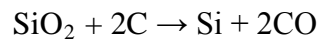
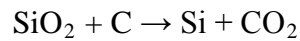
1.2 Γενικά για το πυρίτιο

Το πυρίτιο (Si) ανακαλύφθηκε το 1789, από τον Γάλλο χημικό Antoine Lavoisier ο οποίος διαπίστωσε ότι ο χαλαζίας (crystalline silicon dioxide) ήταν πιθανόν το οξείδιο ενός πολύ κοινού στοιχείου το οποίο δεν είχε ακόμη προσδιοριστεί ή απομονωθεί [1]. Πιθανότατα το 1808 στην Αγγλία ο Humphry Davy το παρασκεύασε για πρώτη φορά, ο οποίος, όμως, δεν το ταυτοποίησε ως χημικό στοιχείο [2]. Το 1811, οι Γάλλοι χημικοί Joseph L. Gay-Lussac και Louis Jacques Thénard επίσης παρασκεύασαν πυρίτιο από την αντίδραση του καλίου με αυτό που θα ονομάζαμε σήμερα τετραφθοριούχο πυρίτιο παράγοντας ένα καφεκόκκινο στερεό που ήταν πιθανότατα άμορφο πυρίτιο. Ωστόσο, δεν επιχειρούν να καθορίσουν τη νέα ουσία που είχαν παρασκευάσει [3,4]. Το 1824 ο Σουηδός χημικός Jöns Jakob Berzelius παρήγαγε ένα δείγμα του άμορφου πυριτίου, ένα καφέ στερεό, αντιδρώντας κάλιο με φθοροπυριτικό, καθαρίζοντας το προϊόν με επανειλημμένα πλυσίματα. Για το λόγο αυτό ονόμασε το νέο στοιχείο πυρίτιο. Εκείνη την εποχή οι επιστήμονες συζήτησαν το κατά πόσο το νέο στοιχείο ήταν μέταλλο ή αμέταλλο. Ο Berzelius πίστευε ότι ήταν ένα μέταλλο, ενώ Humphry Davy σκέφτηκε ότι ήταν αμέταλλο [5]. Το πρόβλημα ήταν ότι το νέο στοιχείο ήταν καλύτερος αγωγός του ηλεκτρισμού από τα αμέταλλα, αλλά όχι τόσο καλός αγωγός συγκριτικά με ένα μέταλλο. Το όνομά του, δόθηκε το 1831 από τον σκοτσέζο χημικό Thomas Thomson [4,6]. Το 1854 ο Henri Deville παράγει κρυσταλλικό πυρίτιο, για πρώτη φορά με ηλεκτρολυτική μέθοδο [4].

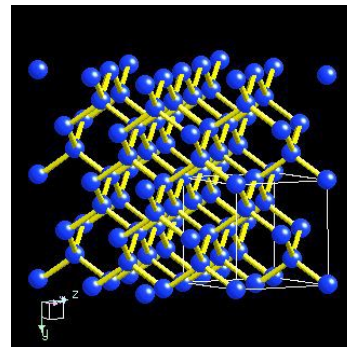
Το πυρίτιο είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Si, ατομικό αριθμό 14 και ατομική μάζα 28,0855 amu. Είναι ένα μεταλλοειδές που ανήκει στην ομάδα IVA (14) του περιοδικού πίνακα μαζί με τον Άνθρακα, το Γερμάνιο, τον Κασσίτερο και τον Μόλυβδο. Αυτό σημαίνει ότι έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα και είναι τετρασθενές και ηλεκτροθετικότερο από τον άνθρακα. Είναι το όγδοο (8^ο) κατά σειρά αφθονίας μάζας στοιχείο στο σύμπαν και δεύτερο στο φλοιό της Γης, αποτελώντας συγκεκριμένα το 25,7% της μάζας του, όπου όμως σπάνια βρίσκεται σε ελεύθερη στοιχειακή κατάσταση. Η πιο συνηθισμένη μορφή του στη διαστρική σκόνη, σε αστεροειδείς, δορυφόρους και πλανήτες είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) και διάφορες πυριτικές ενώσεις [7-14].

Το πυρίτιο εμφανίζεται σε δύο αλλοτροπικές μορφές: μια *άμορφη* και μια *κρυσταλλική*. Το **κρυσταλλικό πυρίτιο** έχει μεταλλική λάμψη, είναι σκληρό και έχει σκούρο γκρι χρώμα. Είναι στερεό σε θερμοκρασία δωματίου και δεν είναι ούτε ελατό ούτε όλκιμο. Είναι ημιαγωγός και την ιδιότητα αυτή διατηρεί ακόμη και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Δεν είναι καλός αγωγός της θερμότητας. Η στερεά μορφή του πυριτίου δεν αντιδρά με το οξυγόνο, το νερό και τα περισσότερα οξέα. Αντιδρά με αλογόνα ή αραιά αλκάλια [15]. Στην Εικόνα 1.1 φαίνεται η δομή του πυριτίου.

Σήμερα το πυρίτιο παρασκευάζεται βιομηχανικά σε ηλεκτρικό κλίβανο με θέρμανση χαλαζία και μεταλλουργικού άνθρακα σε θερμοκρασία περίπου 2000°C [16]:



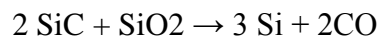
(α)



(β)

Εικόνα 1.1: Δομή του πυριτίου (α) σε mol και (β) κρυσταλλική δομή. [19]

Κατά τη διαδικασία παρασκευής στο κατώτερο σημείο του κλιβάνου συλλέγεται σε υγρή μορφή και καθαρότητα περίπου 98%, λόγω της αντίδρασής του με τον άνθρακα, με τον οποίο σχηματίζει το καρβίδιο του πυριτίου (carborundum), ένα από τα σκληρότερα υλικά στη φύση (σκληρότητα 9,5 στην κλίμακα Mohs) [17-20]. Για την παρασκευή του σε απόλυτα καθαρή μορφή, το μίγμα αναθερμαίνεται στον κλίβανο με χαλαζία:



Το πυρίτιο δεν θεωρείται τοξικό, αλλά αν εισπνευστεί ως καθαρό πυρίτιο ή ως πυριτική σκόνη μπορεί να προκαλέσει χρόνια αναπνευστικά προβλήματα. Πυριτικά άλατα, όπως ο αμιάντος είναι καρκινογόνος [21].

Το πυρίτιο επίσης έχει την ασυνήθιστη ιδιότητα ότι (όπως το νερό) διαστέλλεται κατά τη ψύξη. Τέσσερα άλλα στοιχεία διαστέλλονται όταν παγώνουν, το γάλλιο, βισμούθιο, αντιμόνιο και γερμάνιο [20-22]. Είναι ένα πολύ χρήσιμο στοιχείο σε πολλές βιομηχανίες. Το Διοξείδιο πυριτίου (SiO_2) υπό μορφή άμμου και ο άργιλος είναι ένα σημαντικό συστατικό και χρησιμοποιείται στο τσιμέντο Πόρτλαντ [23-25].

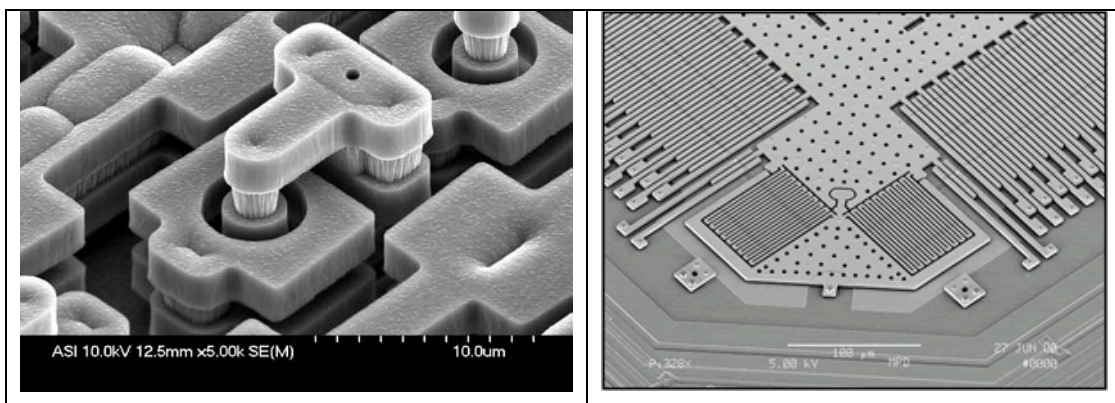
Άλλες χρήσεις:

- **Αγγειοπλαστική/Σμάλτο** - Είναι ένα πυρίμαχο υλικό που χρησιμοποιείται στην παραγωγή υλικών σε υψηλή θερμοκρασία και τα πυριτικά άλατά του χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των σμάλτων και την αγγειοπλαστική.
- **Χάλυβας** - Το πυρίτιο είναι ένα σημαντικό συστατικό μερικών χαλύβων.
- **Κράμα πυριτίου-αλουμινίου** - Χρήση σε κινητήρες στους οποίους η παρουσία πυριτίου βελτιώνει τις ιδιότητες του μετάλλου.
- **Γυαλί** - Το πυρίτιο από την άμμο είναι κύριο συστατικό του γυαλιού. Το γυαλί μπορεί να κατασκευαστεί σε πολλές μορφές και με πολλές διαφορετικές ιδιότητες. Το πυρίτιο χρησιμοποιείται ως υλικό βάσης για το γυαλί παραθύρων, εμπορευματοκιβώτια, και μονωτές, και πολλά άλλα χρήσιμα αντικείμενα [26].
- **Λειαντικά** - Το καρβίδιο του πυριτίου είναι ένα από τα σημαντικότερα λειαντικά.
- **Ημιαγωγός** - Το υπερκαθαρό πυρίτιο μπορεί να είναι ντοπαρισμένο με άλλα στοιχεία. Αυτό είναι απαραίτητο για την παρασκευή κρυσταλλολυχνίων, ηλιακών κυττάρων και άλλων ημιαγωγικών συσκευών οι οποίες χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική και άλλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας.
- **Photonics** - Το πυρίτιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή raman λέιζερ για να παραχθεί συνεχές φως με μήκος κύματος $\lambda = 1.698 \text{ nm}$ [27-30].
- **Ιατρικά υλικά** - Οι Σιλικόνες είναι εύκαμπτες ενώσεις που περιέχουν δεσμούς πυριτίου -οξυγόνου και πυριτίου -άνθρακα και χρησιμοποιούνται ευρέως στις εφαρμογές όπως τεχνητά μοσχεύματα και φακοί επαφής.
- **LCDs και ηλιακά κύτταρα** - Το Υδρογονωμένο άμορφο πυρίτιο έχει χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή χαμηλού κόστους ηλεκτρονικών συσκευών όπως τα LCDs.[30-31].
- **Κατασκευές** - Το πυρίτιο είναι ένα σημαντικό συστατικό στα τούβλα λόγω της χαμηλής χημικής δραστηριότητάς του.

- **Φωτοβολταϊκά στοιχεία Πυρίτιου (Si)** - Το υλικό που χρησιμοποιείται περισσότερο για την κατασκευή φωτοβολταϊκών **στοιχείων** στην βιομηχανία είναι το πυρίτιο. Είναι ίσως και το μοναδικό υλικό που παράγεται με τόσο μαζικό τρόπο. Το πυρίτιο σήμερα αποτελεί την πρώτη ύλη για το **90% της αγοράς** των φωτοβολταϊκών.

1.3 Μίκρο-Νάνο ηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS/NEMS)

Τα μίκρο-ηλεκτρομηχανικά (MEMS) (Εικόνα 1.2) και τα νάνο- ηλεκτρομηχανικά (NEMS) αποτελούν θεμελιώδη παράγοντα για την προσέγγιση, σχεδίαση και κατασκευή των σύγχρονων συσκευών και συστημάτων. Χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό από μικροηλεκτρονικές διαδικασίες που έχουν αναπτυχθεί στην βιομηχανία των ημιαγωγών και τεχνικές μικροτεχνίας, δημιουργούνται και λειτουργούν τα μηχανικά στοιχεία (αισθητήρες και ενεργοποιητές) και τα ηλεκτρονικά κυκλώματα που απαιτούνται για τον έλεγχο των μικροσκοπικών συσκευών.



Εικόνα 1.2: Μίκρο-ηλεκτρομηχανικά (MEMS) [32].

Τα MEMS συνδυάζουν ηλεκτρικές ιδιότητες με μηχανικά δομικά χαρακτηριστικά σε κλίμακα μικρομέτρου. Με τον τρόπο αυτό παράγονται συσκευές που δεν θα μπορούσαν να παραχθούν με τη χρήση συμβατικών τεχνολογιών. Όσον αφορά τα NEMS, οι μοναδικές ιδιότητες τους και η συμπεριφορά της ύλης σε νανοκλίμακα δεν έχουν ακόμη πλήρως κατανοηθεί και αξιοποιηθεί.

Τα MEMS παραδοσιακά δημιουργούνται από πυρίτιο και υλικά με βάση το πυρίτιο, αν και έχουν ανακαλυφθεί υλικά όπως το διοξείδιο του πυρίτιου, το νιτρίδιο του

πυρίτιου, GaAs, χαλαζίας, διαμάντι. Στη βιομηχανία τα πιο διαδεδομένα υλικά είναι το Si, το πολυκρυσταλλικό Si και το άμορφο Si. Στα MEMS όπου η επεξεργασία τους έχει ως βάση το πυρίτιο χρησιμοποιούνται πολλά από τα χαρακτηριστικά των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και τεχνικές μικρομηχανικής. Το πυρίτιο είναι οικονομικό και άρα διαδεδομένο σε εμπορικές-βιομηχανικές εφαρμογές λόγω της αφθονίας και της προσαρμοστικότητας του. Τα MEMS μπορούν να αναμορφώσουν πολλές κατηγορίες προϊόντων με τη γεφύρωση της συμβατικής βασισμένης στο πυρίτιο μικροηλεκτρονικής και των τεχνικών ανάπτυξης νέων μικρο-νάνο δομών, καθιστώντας εφικτή την πραγματοποίηση πλήρους συστήματος “on-a-chip” [32].

Βιβλιογραφία

- [1] Cahn R.W, Silicon: Child and Progenitor of Revolution., Into The Nano Era, Springer Series in Materials Science, Volume 106. p3 (2009).
- [2] Weeks M. E., Discovery of the Elements, p162, Kessinger Publishing Reprints(2003).
- [3] Emsley J., Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements, p387. Oxford University Press(2002).
- [4] Huff H.R., Gösele U., Tsuya H., Semiconductor Silicon., p70, The Electrochemical Society(1998).
- [5] Hutton K.B., Chemistry. p224. Routledge(2001) .
- [6] Elvira M. "The discovery of the elements: XII. Other elements isolated with the aid of potassium and sodium: beryllium, boron, silicon, and aluminum". Journal of Chemical Education: 1386–1412(1932).
- [7] Voronkov M.G., "Silicon era". Russian Journal of Applied Chemistry 80: 2190. doi: 10.1134/S1070427207120397(2007).
- [8] <http://elements.etacude.com/Si.php>
- [9] <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-e/elem/e01410.html>
- [10] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/544361/silicon-28>
- [11] <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row3/si.html>
- [12] <http://education.jlab.org/itselemental/iso014.html>
- [13] "Metallurgical silicon could become a rare commodity – just how quickly that happens depends to a certain extent on the current financial crisis". Photon International. Retrieved (2009).
- [14] Rao G.M., "Electrowinning of Silicon from K_2SiF_6 -Molten Fluoride Systems".Journal of the Electrochemical Society 127:1940. doi: 10.1149/1.2130041(1980).
- [15] De Mattei R.C., "Electrodeposition of Silicon at Temperatures above Its “Melting Point”". Journal of the Electrochemical Society 128: 1712. doi: 10.1149/1.2127716(1981).
- [16] Monnier, R. et al., "Dual cell refining of silicon and germanium" U.S. Patent 3,219,561 (1965).
- [17] Monnier R., et al. "Refining of silicon and germanium" U.S. Patent 3,254,010 (1966).
- [18] Deville H. St. C., "Recherches sur les métaux, et en particulier sur l'aluminium et sur une nouvelle forme du silicium". Ann. Chim. Phys. 43: 31(1854).
- [19] O'Mara W.C.,. Handbook of Semiconductor Silicon Technology. William Andrew Inc.. pp. 349–352. ISBN 0815512376(1990).
- [20] Greenwood N.N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements (2nd ed.). Oxford:Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4(1997).
- [21] Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N., Inorganic Chemistry, 1st Edition. Academic Press. ISBN 0123526515(2001).
- [22] Stone F.G., West R., Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids: Multiple Bonded Main Group Metals and Metalloids, Academic Press, ISBN 0120311399(1996).
- [23] Sekiguchi A, Kinjo R., Ichinohe M., "A stable compound containing a silicon-silicon triple bond.". Science 305 (5691): 1755–7. doi:10.1126/science.1102209. PMID 15375262(2004).

- [24] Lickiss P.D., Inorganic Compounds of Silicon, in Encyclopedia of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons. pp. 3770–3805. ISBN 0471936200(1994).
- [25] Mark J.E., Inorganic polymers. Oxford University Press. pp. 200–245. ISBN 0195131193(2005).
- [26] Koch E.C., Clement D., "Special Materials in Pyrotechnics: VI. Silicon – An Old Fuel with New Perspectives". Propellants, Explosives, Pyrotechnics 32: 205. doi: 10.1002/prop.200700021(2007).
- [27] Walsh T., "Silly Putty". Timeless toys: classic toys and the playmakers who created them. Andrews McMeel Publishing. ISBN 9780740755712(2005).
- [28] Bardsley W.E., "The Sustainable Global Energy Economy: Hydrogen or Silicon?". Natural Resources Research 17: 197. doi:10.1007/s11053-008-9077-6(2008).
- [29] Rahman A., "Silicon". Studies in Natural Products Chemistry. 35. pp. 856. ISBN 9780444531810.
- [30] Exley C., "Silicon in life: A bioinorganic solution to bioorganic essentiality". Journal of Inorganic Biochemistry 69: 139. doi:10.1016/S0162-0134(97)10010-1(1998).
- [31] Epstein E., "SILICON". Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 50: 641. doi:10.1146/annurev.arplant.50.1.641. PMID 15012222(1999).
- [32] katsidis C.C., «Σημειώσεις στην μικροηλεκτρονική»(2007).

Κεφάλαιο 2 Δομές Πυριτίου

2.1 Μονοκρυσταλλικό Πυρίτιο

Το πυρίτιο έχει κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες, ιδιαίτερα στην κρυσταλλική του μορφή. Το άτομο του πυριτίου έχει 14 ηλεκτρόνια, καταναμημένα σε 3 στοιβάδες. Οι δύο πρώτες στοιβάδες, οι οποίες βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα, είναι συμπληρωμένες. Η εξωτερική στοιβάδα, είναι μισογεμάτη, έχοντας μόνο 4 ηλεκτρόνια. Το άτομο του πυριτίου, επιδιώκει πάντα να συμπληρώσει την εξωτερική του στοιβάδα, να αποκτήσει δηλαδή 8 ηλεκτρόνια. Για να το καταφέρει αυτό, δημιουργεί ομοιοπολικούς δεσμούς με 4 γειτονικά άτομα πυριτίου. Έτσι σχηματίζεται η κρυσταλλική δομή.

Το καθαρό πυρίτιο είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού, για το λόγο ότι κανένα από τα ηλεκτρόνια του δεν έχει ελευθερία κίνησης. Το πυρίτιο στα φωτοβολταϊκά τροποποιείται ελαφρώς, έτσι ώστε να μπορέσει να λειτουργήσει. Τα φωτοβολταϊκά περιέχουν πυρίτιο με προσθήκες άλλων ατόμων, ανακατεμένα με τα άτομα πυριτίου, τα οποία μεταβάλλουν τη λειτουργία του υλικού. Ας υποθέσουμε ότι στο πυρίτιο υπάρχουν διασπαρμένα άτομα φωσφόρου, ίσως ένα σε κάθε εκατομμύριο ατόμων πυριτίου. Ο φώσφορος έχει 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα και όχι 4. Παρόλα αυτά σχηματίζει δεσμούς με τα γειτονικά άτομα πυριτίου, αλλά έχει ένα ηλεκτρόνιο ελεύθερο. Αυτό δεν αποτελεί μέρος του δεσμού, αλλά υπάρχει ένα πρωτόνιο στον πυρήνα, το οποίο το κρατάει στη συγκεκριμένη θέση. Όταν προσφέρουμε ενέργεια στο καθαρό πυρίτιο, μπορεί να προκληθεί το σπάσιμο των δεσμών και ο ιονισμός των ηλεκτρονίων που συμμετείχαν στους δεσμούς. Σε αυτές τις περιπτώσεις δημιουργούνται «οπές». Τα παραπάνω ηλεκτρόνια περιφέρονται σε τυχαίες κατευθύνσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, αναζητώντας μια άλλη οπή για να δεσμευτούν. Αυτά τα ηλεκτρόνια ονομάζονται ελεύθεροι φορείς και μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα [1-3].

Παρόλα αυτά, υπάρχουν πολλοί λίγοι ελεύθεροι φορείς στο καθαρό πυρίτιο. Το πυρίτιο με τις προσθήκες των ατόμων φωσφόρου λειτουργεί διαφορετικά. Σε αυτή την περίπτωση απαιτείται πολύ λιγότερη ενέργεια για να απελευθερωθεί ένα από τα

επιπλέον ηλεκτρόνια του φωσφόρου, επειδή δεν ανήκουν σε δεσμό. Σαν αποτέλεσμα, περισσότερα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται κι έτσι έχουμε περισσότερους ελεύθερους φορείς από ότι είχαμε στο καθαρό πυρίτιο. Η διαδικασία προσθήκης ακαθαρσιών σε ένα υλικό, ονομάζεται **ντοπάρισμα**. Όταν προσθέτουμε φώσφορο, το πυρίτιο που δημιουργείται ονομάζεται τύπου-*n* λόγω της δημιουργίας ελεύθερων ηλεκτρονίων. Το πυρίτιο τύπου-*n*, είναι καλύτερος αγωγός ηλεκτρισμού από το καθαρό [4].

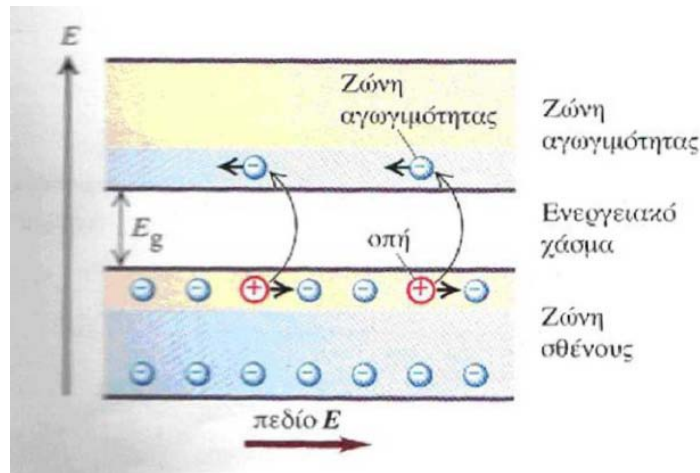
Αν πυρίτιο προστεθεί π.χ. βόριο, το οποίο έχει 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα αντί 4, με τα οποία γίνεται τύπου-*p* πυρίτιο. Το πυρίτιο τύπου-*p*, έχει κενές οπές αντί για ελεύθερα ηλεκτρόνια. Οι οπές ουσιαστικά εκφράζουν την απουσία των ηλεκτρονίων και για αυτό είναι θετικά φορτισμένες. Περιφέρονται ακριβώς όπως τα ηλεκτρόνια. Μέχρι τώρα το πυρίτιο ήταν ηλεκτρικά ουδέτερο. Τα επιπλέον ηλεκτρόνια εξισορροπούνται από τα επιπλέον πρωτόνια στον φώσφορο. Στο βόριο το έλλειμμα των ηλεκτρονίων εξισορροπούνταν από το έλλειμμα των πρωτονίων. Όταν τα ηλεκτρόνια και οι οπές ενωθούν κατά την σύνδεση του πυριτίου τύπου *n* και *p*, διαταράσσεται η ουδετερότητα. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια δεν γεμίζουν όλες τις κενές οπές επειδή δεν θα ήταν χρήσιμο. Στο σημείο της σύνδεσης, όμως ενώνονται και σχηματίζουν ένα φράγμα, κάνοντας όλο και δυσκολότερη τη διέλευση των ηλεκτρονίων από την *n* περιοχή στην *p*. Τελικά καταλήγουμε σε ισορροπία και δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο που διαχωρίζει τις δύο πλευρές. Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο λειτουργεί σαν δίοδος, επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια να ρέουν από την *p* περιοχή στην *n*, αλλά όχι στην αντίθετη κατεύθυνση. Έτσι έχουμε ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο λειτουργεί σαν μια δίοδος στην οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν μόνο προς την μια κατεύθυνση.

Οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης μεταξύ ενός αγωγού και ενός μονωτή. Το βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η επίδραση ακόμη και πολύ μικρών συγκεντρώσεων προσμίξεων στη ειδική αντίσταση. Οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα ενός ημιαγωγού είναι ομοιοπολικοί. Για παράδειγμα τα στοιχεία Si και Ge που ανήκουν στην τέταρτη ομάδα του περιοδικού συστήματος. Η κρυσταλλική δομή όλων των ημιαγώγιμων στοιχείων είναι όμοια με την δομή του αδάμαντα [5-7].

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί είναι ημιαγώγιμοι κρύσταλλοι υψηλής καθαρότητας στοιχείων όπως το Si, Ge και άλλα. Βασικό τους χαρακτηριστικό είναι η εξάρτηση της αγωγιμότητας τους από την θερμοκρασία. Το ενεργειακό διάγραμμα ενός ημιαγωγού φαίνεται στην Εικόνα 2.1. Σε θερμοκρασία $T = 0 \text{ K}$ και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η ζώνη αγωγιμότητας είναι εντελώς άδεια και η ζώνη σθένους πλήρως κατειλημμένη. Τα υλικά συμπεριφέρονται σαν μονωτές.

Το ενεργειακό χάσμα είναι συνήθως μικρό $E_g = 1.14 \text{ eV}$ για το Si ενώ των μονωτών είναι της τάξης των 5 eV . Έτσι σε θερμοκρασία δωματίου ένας σημαντικός αριθμός ηλεκτρονίων μπορούν να αποκτήσουν αρκετή θερμική ενέργεια και να μεταπηδήσουν από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό σημαίνει ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί σπάζουν τα ηλεκτρόνια. Αυτά αποδεσμευμένα από τα πατρικά άτομα μπορούν να κινηθούν ελεύθερα στον κρύσταλλο, ενεργειακά ευρισκόμενα στην ζώνη αγωγιμότητας και προσανατολισμένα υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου συνεισφέροντας έτσι στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο αριθμός τους αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας και σαν συνέπεια αυτής της αύξησης αυξάνεται η αγωγιμότητα αυξανόμενης της θερμοκρασίας.

Όταν αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο από έναν ομοιοπολικό δεσμό στην θέση του δημιουργείται ένα κενό. Στο ενεργειακό διάγραμμα της Εικόνας 2.1 φαίνεται ότι η απώλεια του ηλεκτρονίου ισοδυναμεί με τη δημιουργία μιας οπής στην ταινία σθένους. Η οπή συμπεριφέρεται σαν ένα θετικά φορτισμένο σωματίδιο που μπορεί και κινείται ελεύθερα στη ταινία σθένους. Αυτό γίνεται γιατί η κενή θέση του ηλεκτρονίου που έφυγε καταλαμβάνεται από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο το οποίο δημιουργεί με την σειρά του μια οπή και έτσι η οπή κινείται μέσα στην ζώνη σθένους αντίθετα με την κίνηση του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι στη προσανατολισμένη κίνηση κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου E του ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας που ισοδυναμεί με κίνηση θετικού φορτίου προστίθεται η κίνηση της οπής ενός άλλου δηλαδή φορτισμένου σωματιδίου. Το ηλεκτρικό ρεύμα είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα των δύο αυτών συνεισφορών. Σαν αποτέλεσμα της αρχής της ηλεκτρικής ουδετερότητας ο αριθμός των οπών στην ταινία σθένους θα είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων στην ταινία αγωγιμότητας.

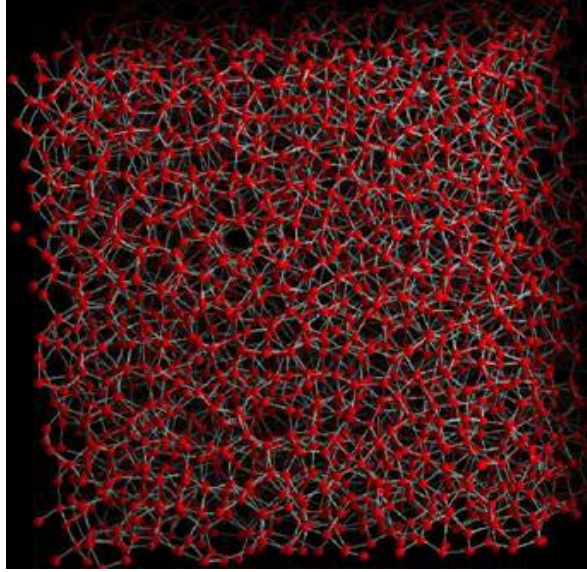


Εικόνα 2.1: Ενεργειακό διάγραμμα του πυριτίου [8].

Το είδος αυτό της αγωγιμότητας ονομάζεται *ενδογενής αγωγιμότητα* και οι ημιαγωγοί που το εμφανίζουν *ενδογενείς ημιαγωγοί* [8-10].

2.2 Άμορφο πυρίτιο

Το άμορφο πυρίτιο (a-Si) δεν έχει κρυσταλλική μορφή (Εικόνα 2.2). Διαφέρει από το κρυσταλλικό πυρίτιο στο ότι τα άτομα του πυριτίου δεν είναι τοποθετημένα σε πολύ συγκεκριμένες αποστάσεις το ένα από το άλλο και οι γωνίες μεταξύ των δεσμών Si-Si δεν έχουν μια συγκεκριμένη μοναδική τιμή. Οι ενδοατομικές αποστάσεις ποικίλλουν και οι γωνίες δεσμών σε μια περιοχή τιμών αλλά και οποιαδήποτε συγκεκριμένη απόσταση Si-Si ή γωνία δεσμού παίρνει τυχαία οποιαδήποτε τιμή σε αυτή την περιοχή. Αυτή η ακανόνιστη διάταξη μέσα στην ατομική διεύθυνση έχει μια σημαντική επίδραση πάνω στα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του υλικού. Αυτό σημαίνει την δημιουργία υλικού με άμεσο (οπτικό) ενεργειακό χάσμα των 1.75 eV περίπου, καθώς μάλιστα οι ενεργειακές ζώνες παρουσιάζουν μια πολύ υψηλή πυκνότητα καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, που οφείλεται σε μεγάλο βαθμό και στις ελλειπείς συνδέσεις. Το 1969 βρέθηκε ότι η ένταξη υδρογόνου μέσα σε άμορφο πυρίτιο θα μπορούσε να απενεργοποιήσει τους ελλειπείς δεσμούς και να ελαττώσει την πυκνότητα των καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, σε τέτοιο βαθμό ώστε να μπορεί να κατασκευασθεί υλικό τύπου-*n* ή τύπου-*p* από την πρόσμειξη φωσφόρου ή βορίου. Εφ' όσον έγινε δυνατό να δημιουργηθούν επαφές p-n μέσα σε a-Si ο μεγάλος συντελεστής απορρόφησης του και η εύκολη βιομηχανική κατασκευή του το κάνει ελκυστικό υλικό [10-13].



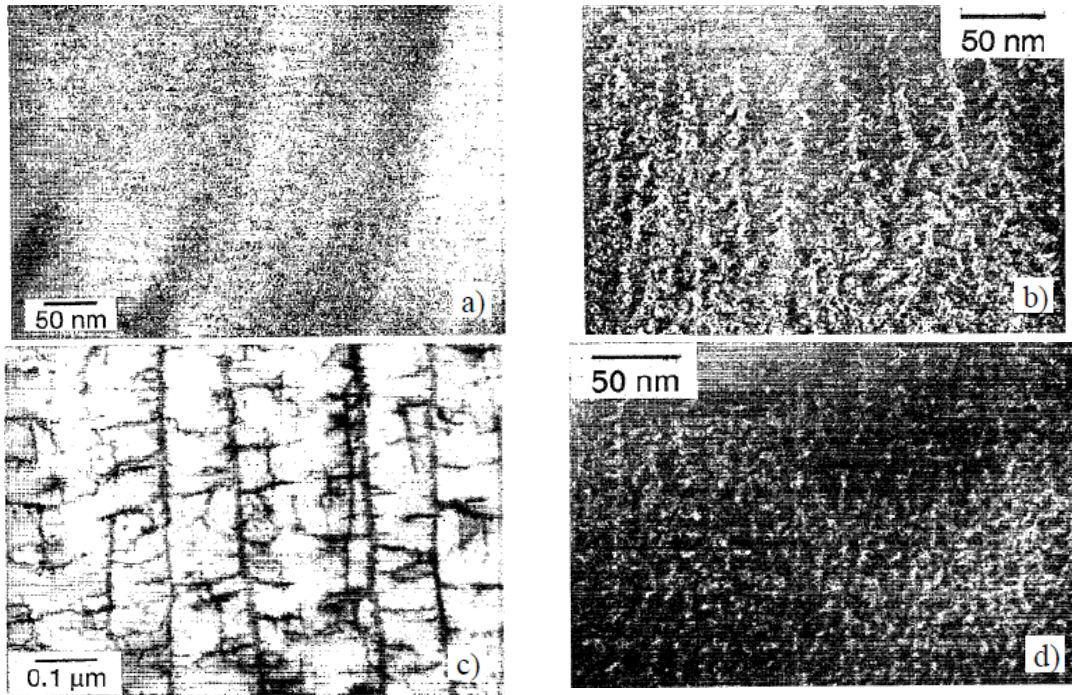
Εικόνα 2.2: Το άμορφο πυρίτιο (*a-Si*) [12].

2.3 Πορώδες Πυρίτιο

Το πορώδες πυρίτιο (Εικόνα 2.3) ανακαλύφθηκε το 1956 από τον Uhlir [14], κατά την εκτέλεση πειραμάτων ηλεκτροχημικής στίλβωσης, σε γκοφρέτες πυριτίου, με τη χρήση ηλεκτρολυτών που περιέχουν υδροφθορικό οξύ (HF). Βρήκε ότι υπό τις κατάλληλες συνθήκες, εάν εφαρμοστεί ρεύμα, το πυρίτιο δε διαλύεται ομοιόμορφα αλλά παράγονται τρύπες με προτιμητέα κατεύθυνση, οι οποίες πολλαπλασιάζονται κυρίως στην $\langle 100 \rangle$ κατεύθυνση προς την γκοφρέτα. Ως εκ τούτου, σχηματίζεται πορώδες πυρίτιο που λαμβάνεται με ηλεκτροχημική διάλυση γκοφρετών πυριτίου σε υδατικό ή αιθανικό διάλυμα HF.

Στη δεκαετία του 1970 και του 1980 το ενδιαφέρον στο πορώδες πυρίτιο αυξήθηκε λόγω της μεγάλης επιφανειακής περιοχής του πορώδους πυριτίου που βρέθηκε να είναι χρήσιμη σε φασματοσκοπικές μελέτες [15-18], ως πρόδρομος της δημιουργίας στρωμάτων οξειδίου του πυριτίου, και ως διηλεκτρικό στρώμα ως βάση των χημικών αισθητήρων [19]. Στη δεκαετία του 1990 ο Leigh Canham δημοσίευσε τα αποτελέσματά του στην φωταύγεια [20-21] του πορώδους πυριτίου, το οποίο εξηγείται από την άποψη της κβαντικής συγκράτησης των φορέων σε νάνο-

κρυστάλλους του πυριτίου που βρίσκονται στους πόρους. Από τότε, το ενδιαφέρον των ερευνητών αναπτύσσεται διαρκώς και ο αριθμός των δημοσιεύσεων στην κατηγορία αυτή των υλικών αυξάνει κάθε χρόνο. Με την ανακάλυψη της εκπομπής ορατού φωτός από πορώδες πυρίτιο ήρθε η έκρηξη της έρευνας που εστιάζεται στη δημιουργία οπτοηλεκτρονικών διακοπών, οθόνων, και λέιζερ που βασίζονται στο πυρίτιο. Κατά την τελευταία εικοσαετία, οι οπτικές ιδιότητες του πορώδους πυριτίου έχουν καταλάβει ένα σημαντικό κομμάτι στον τομέα της έρευνας [22-24]. Το πορώδες πυρίτιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του, τη συμβατότητά του με υλικά που βασίζονται στο πυρίτιο στην μικροηλεκτρονική [25] και το χαμηλό του κόστος. Η μεγάλη επιφανειακή του περιοχή μέσα σε μικρό όγκο, το ελεγχόμενο μέγεθος των πόρων του, η ικανότητα να διαμορφώνει τον δείκτη διάθλασής του ως συνάρτηση του βάθους [26] καθιστά το πορώδες πυρίτιο κατάλληλο διηλεκτρικό υλικό για το σχηματισμό πολυστρωματικών υλικών [19]. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά οδηγούν, αφενός, σε ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες με την ανάμειξη του πυριτίου με τον αέρα για αποτελεσματική μεσοπρόθεσμη προσέγγιση, αφετέρου, οι πόροι επιτρέπουν τη διείσδυση των χημικών και βιολογικών ουσιών (υγρά, μόρια), οδηγώντας σε αλλαγή της οπτικής συμπεριφοράς του αρχικού συστήματος. Οι επιδράσεις αυτές οδήγησαν σε διάφορες εφαρμογές, όπως οπτικούς ανιχνευτές και βιοϊατρικές εφαρμογές [27-31].



Εικόνα 2.3: Εικόνες TEM που δείχνουν τις βασικές διαφορές στη μορφολογία μεταξύ των διαφόρων τύπων δειγμάτων: (a) *p*-type Si, (b) *n*-type Si, (c) *p*⁺-type Si, (d) *n*⁺-type S [25].

Βιβλιογραφία

- [1] Heywang W., Zaininger K.H., Silicon: the semiconductor material, in Silicon: evolution and future of a technology, P.Siffert, E.F.Krimmel eds., Springer Verlag (2004).
- [2] Clarke P., Intel enters billion-transistor processor era, EE Times,(2005).
- [3] Wenham S.R., Green M.A., Watt M.E., Corkish R., Applied Photovoltaics, Earthscan, Chapt. 2(2007).
- [4] Zarudi I. et al, Atomistic structure of monocrystalline silicon in surface nano-modification Nanotechnology 15:104(2004).
- [5] Millman J. & Halkias C. Integrated Electronics. Analog and Digital Circuits and Systems. McGraw Hill(1972).
- [6] Millman J. & Grabel A. Μικροηλεκτρονική, 2^η Έκδοση, Τόμος Α, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη(1996).
- [7] Οικονόμου Ν. Α. & Θαναηλάκης Α. Κ. Φυσική και Τεχνολογία των Ημιαγωγών, Θεσσαλονίκη(1980).
- [8] Pierret, R. F. Semiconductor Device Fundamentals, Addison-Wesley, International Edition(1996).
- [9] Elsevier B.V., "Towards very low-cost mass production of thin-film silicon photovoltaic (PV) solar modules on glass"(2005).
- [10] Pearce J. M., Podraza N., Collins R. W., Al-Jassim M.M., Jones K.M., Deng J., and Wronski C. R., "Optimization of Open-Circuit Voltage in Amorphous Silicon Solar Cells with Mixed Phase (Amorphous + Nanocrystalline) p-Type Contacts of Low Nanocrystalline Content", Journal of Applied Physics, 101(11), 114301(2007).
- [11] <http://social.thinfilmtoday.com/news/xunlight-completes-construction-its-first-large-scale-production-equipment>
- [12] Solarbuzz."Anwell Produces its First Thin Film Solar Panel"(2009).
- [13] Canham L. T., A glowing future for silicon,(1993).
- [14] Sailor Research Group, Introduction to Porous Si, Sailor research group at UCSD, Department of Chemistry, University of California(2003).
- [15] Parkhutik, Vera, Journal of Porous Materials 7: 363(2000).
- [16] Halimaoui A., 'Porous silicon formation by anodization', in Properties of Porous Silicon. Canham, LT, Institution of Engineering and Technology, London, ISBN 0852969325, pp. 12–22(1997).
- [17] Archer R., "Stain films on silicon". Journal of Physics and Chemistry of Solids 14: 104.doi:10.1016/0022-3697(60)90215-8(1960).
- [18] Coffey J.L., 'Porous silicon formation by stain etching, in Properties of Porous Silicon, Canham, LT, Institution of Engineering and Technology, London, ISBN 0852969325 pp. 23–28(1997).
- [19] Bellet D., 'Drying of porous silicon', in Properties of Porous Silicon, Canham, LT, Institution of Engineering and Technology, London, ISBN 0852969325 pp. 38–43(1997).
- [20] Canham, L. T.; Cullis, A. G.; Pickering, C.; Dosser, O. D.; Cox, T. I.; Lynch, T.P., "Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying". Nature 368(6467): 133. doi:10.1038/368133a0(1994).

- [21] Amato G., "Porous silicon via freeze drying". *Materials Letters* 26 (6): 295. doi:10.1016/0167-577X(95)00244-8(1996).
- [22] Scott, S. M.; James, D.; Ali, Z.; Bouchaour, M., "Effect of drying on porous silicon". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 76 (2): 677. doi: 10. 1023 / B : JTAN. 0000028047. 00086.ef(2004).
- [23] Wang F., Song S., Zhang J., "Surface texturing of porous silicon with capillary stress and its superhydrophobicity". *Chemical Communications* (28): 4239. doi: 10.1039/b 905769b(2009).
- [24] Chazalviel JN. Ozanam F., 'Surface modification of porous silicon', in *Properties of Porous Silicon*, Canham, LT, Institution of Engineering and Technology, London, ISBN 0852969325 pp. 59–65(1997).
- [25] Low S.P., Williams K.A., Canham L.T., Voelcker N.H., "Evaluation of mammalian cell adhesion on surface-modified porous silicon". *Biomaterials* 27 (26): 4538–46. doi: 10. 1016/j. biomaterials.2006.04.015. PMID 16707158(2006).
- [26] Canham Leigh T., "Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques". *Advanced Materials* 7 (12): 1033. doi:10.1002/adma.19950071215(1995).
- [27] Pramatarova L., Pecheva E., Dimovamalinovska D., Pramatarova R., Bismayer U., Petrov T., Minkovski N., "Porous silicon as a substrate for hydroxyapatite growth". *Vacuum* 76 (2–3): 135. doi:10.1016/j.vacuum(2004).
- [28] Sapelkin A., Bayliss S., Unal B., Charalambou A., "Interaction of B50 rat hippocampal cells with stain-etched porous silicon". *Biomaterials* 27 (6): 842. doi:10.1016/j. biomaterials. 2005.06.023. PMID 16098578(2006).
- [29] Canham L.T., Aston R., "Will a chip every day keep the doctor away?". *Physics World* 14 (7): 27–32(2001).
- [30] Ressine A., Marko-Varga G., Laurell T., "Porous silicon protein microarray technology and ultra-/superhydrophobic states for improved bioanalytical readout". *Biotechnology Annual Review* 13: 149–200. doi:10.1016/S1387-2656(07)13007-6. PMID 17875477 (2007).
- [31] Ouyang H., Biosensing using porous silicon photonic bandgap structures. 6005. pp. 600508. doi:10.1117/12.629961(2005).

Κεφάλαιο 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

3.1 Παρασκευή μονοκρυσταλλικού πυριτίου

Τα ολοκληρωμένα κυκλώματα κατασκευάζονται πάνω σε υπόβαθρα μονοκρυσταλλικού πυριτίου (single-crystal silicon) πολύ υψηλής καθαρότητας και κρυσταλλικής τελειότητας. Για την παραγωγή των VLSI (πολύ μεγάλης κλίμακας ολοκληρωμένα κυκλώματα) χρησιμοποιείται μονοκρυσταλλικό πυρίτιο αντί του πολυκρυσταλλικού επειδή το πρώτο δε διαθέτει τις ατέλειες που σχετίζονται με τα όρια των κόκκων (grain boundaries) του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Τέτοιες ατέλειες περιορίζουν τους χρόνους ζωής των φορέων μειονότητας (οι επικρατέστεροι φορείς σε δεδομένο τύπο ημιαγωγού ονομάζονται φορείς πλειονότητας και ο αντίθετος τύπος φορέων ονομάζεται φορέας μειονότητας).

Επίσης, το πυρίτιο κυριάρχησε έναντι του γερμανίου που χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην κατασκευή συσκευών στερεάς κατάστασης λόγω των μικρότερων ρευμάτων διαρροής επαφής που παρουσιάζει σε σχέση με το γερμάνιο. Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα του πυριτίου (1.1 eV) έναντι αυτού του γερμανίου (0.66 eV). Υπάρχουν όμως κι άλλες αιτίες για την κυριαρχία του πυριτίου έναντι του γερμανίου όπως:

- α) το γεγονός ότι οι συσκευές πυριτίου μπορούν να λειτουργήσουν μέχρι και τη θερμοκρασία των 150°C έναντι των 100°C των συσκευών γερμανίου,
- β) οι εξαιρετικές θερμικές ιδιότητες του διοξειδίου του πυριτίου για εφαρμογές επίπεδης τεχνολογίας και
- γ) η απαγορευτικά χαμηλή ειδική αντίσταση του ενδογενούς γερμανίου (μερικές δεκάδες Ω-cm) έναντι της πολύ υψηλότερης (230000 Ω-cm) του ενδογενούς πυριτίου.

Το GaAs αποτελεί εναλλακτική του πυριτίου που παρέχει υψηλή ευκινησία φορέων, είναι όμως μια τεχνολογία με υψηλότερου κόστους, το GaAs αυτό ντοπάρεται δύσκολα και δε μπορεί να παραχθεί σε τόσο μεγάλες διαμέτρους διατηρώντας υψηλή κρυσταλλική ποιότητα όπως το πυρίτιο. Επίσης, είναι δύσκολο να αναπτυχθεί υψηλής

ποιότητας οξείδιο στο GaAs λόγω του γεγονότος ότι το ένα από τα δύο στοιχεία που το απαρτίζουν οξειδώνεται περισσότερο από το άλλο αφήνοντας μια μεταλλική φάση στη διεπιφάνεια.

Για την παραγωγή υψηλής ποιότητας υλικού ακολουθούνται τα εξής δύο στάδια:

- ένας τύπος άμμου (quartzite) που αποτελεί την πρώτη ύλη αναβαθμίζεται με μια διαδικασία πολλών σταδίων σε υψηλής ποιότητας πολυκρυσταλλικό πυρίτιο Electronic Grade Silicon (EGS).
- από το EGS αναπτύσσεται μονοκρυσταλλικό πυρίτιο με δύο εναλλακτικές τεχνικές: την *τεχνική Czochralski* ή **CZ** & την τεχνική *Float Zone* ή **FZ**.

3.1.1 Η τεχνική Czochralski.

Τα βήματα της τεχνικής CZ είναι τα ακόλουθα:

1. Σε μια χοάνη τήξης (crucible) τοποθετείται το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο υψηλής καθαρότητας (EGS) μαζί με την κατάλληλη ποσότητα αραιού κράματος πυριτίου.
2. Εκκενώνεται ο θάλαμος ανάπτυξης από τα υπάρχοντα αέρια.
3. Στο θάλαμο ανάπτυξης διοχετεύεται αδρανές αέριο για να αποτρέπεται η είσοδος ατμοσφαιρικών αερίων στο τήγμα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης.
4. Τήκεται το πυρίτιο (σημείο τήξης πυριτίου 1421°C).
5. Εισάγεται στο λιωμένο πυρίτιο ένας πυρήνας κρυστάλλωσης (μητρικός κρύσταλλος - seed) από κρυσταλλικό πυρίτιο διαμέτρου 5mm και μήκους 100-300mm. Λαμβάνεται ιδιαίτερη προσοχή για το σωστό προσανατολισμό του πυρήνα κρυστάλλωσης.
6. Ο πυρήνας κρυστάλλωσης απομακρύνεται με έναν καλά ελεγχόμενο ρυθμό. Κατά την απομάκρυνση τόσο ο πυρήνας κρυστάλλωσης όσο και η χοάνη τήξης περιστρέφονται σε αντίθετες κατευθύνσεις.

Η τεχνική σχετίζεται με τη στερεοποίηση πάνω σε μια διεπιφάνεια ατόμων που προέρχονται από μια υγρή φάση. Η ταχύτητα της ανάπτυξης εξαρτάται από το πλήθος των διαθέσιμων θέσεων στην επιφάνεια του μητρικού κρυστάλλου και από το πώς μεταδίδεται η θερμότητα στη διεπιφάνεια. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα [111] επίπεδα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη πυκνότητα ατόμων στην επιφάνεια και για το λόγο

Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

αυτό οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται πιο γρήγορα σε αυτά τα επίπεδα. Ως προς τη διάδοση της θερμότητας στην περιοχή της διεπιφάνειας τήγματος/κρυστάλλου αυτή περιγράφεται μακροσκοπικά από την ακόλουθη εξίσωση:

$$L \frac{dm}{dt} + k_1 \frac{dT}{dx_1} A_1 = k_s \frac{dT}{dx_2} A_2 \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

όπου: L είναι η λανθάνουσα θερμότητα της αντίδρασης,

dm/dt ο ρυθμός στερεοποίησης της μάζας,

k_1 και k_s οι θερμικές αγωγιμότητες της υγρής και της στερεής φάσης αντίστοιχα,

dT/dx_1 και dT/dx_2 οι βαθμίδες μεταβολής της θερμοκρασίας σε δύο σημεία 1 και 2 εκατέρωθεν της διεπιφάνειας τήγμα/κρύσταλλος, το πρώτο στο τήγμα και το δεύτερο στον κρύσταλλο αντίστοιχα, και

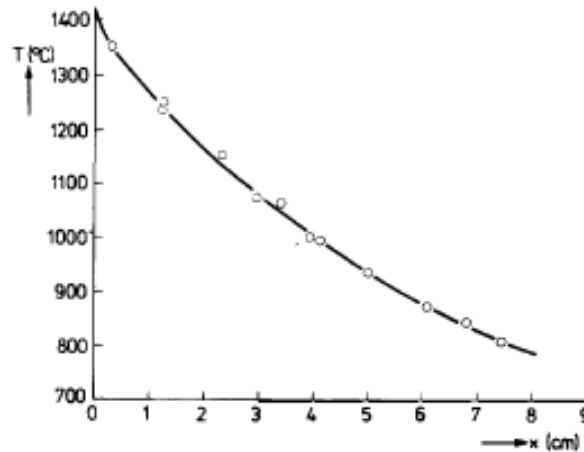
A_1 και A_2 είναι οι επιφάνειες σταθερής θερμοκρασίας (ισόθερμες) στην περιοχή του τήγματος και του κρυστάλλου αντίστοιχα.

Στην περίπτωση που εντός του τήγματος η βαθμίδα της θερμοκρασίας θεωρείται μηδενική ($dT/dx_1 = 0$) μπορεί από την Εξίσωση 3.1 να προκύψει η μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης, u_{\max} , του κρυστάλλου (pull rate). Ο ρυθμός στερεοποίησης μάζας στην Εξίσωση 3.1 μπορεί να μετατραπεί σε ταχύτητα ανάπτυξης αν είναι γνωστή η πυκνότητα d του πυριτίου οπότε και προκύπτει:

$$u_{\max} = \frac{k_s}{Ld} \frac{dT}{dx} \quad \text{Εξίσωση 3.2}$$

Στην Εικόνα 3.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας εντός του κρυστάλλου συναρτήσει της απόστασης από τη διεπιφάνεια τήγματος κρυστάλλου.

Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

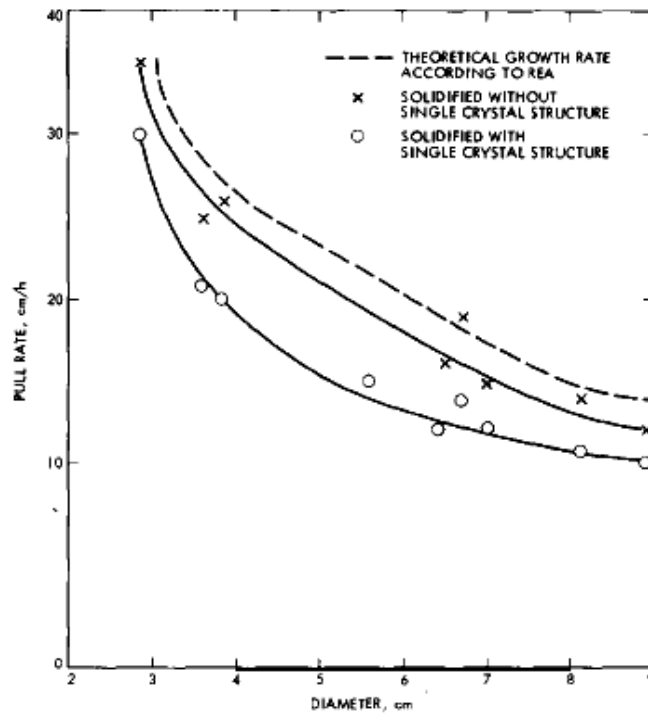


Εικόνα 3.1: Αξονική μεταβολή της θερμοκρασίας στον αναπτυσσόμενο κατά CZ κρύσταλλο πυριτίου σε συνάρτηση της απόστασης από τη διεπιφάνεια τήγματος/κρύσταλλο [1].

Η κλίση αυτής της καμπύλης κοντά στη διεπιφάνεια (dT/dx) καθορίζει τη μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου σύμφωνα με την Εξίσωση 3.2. Στο σημείο αυτό βέβαια πρέπει να τονιστεί ότι ο ρυθμός ανάπτυξης (pull rate) εκφράζει το μακροσκοπικά παρατηρήσιμο ρυθμό ανάπτυξης του κρυστάλλου, δηλαδή υποδηλώνει τη μακροσκοπική ένδειξη του ρυθμού στερεοποίησης. Η πιο σημαντική παράμετρος είναι ο πραγματικός ρυθμός ανάπτυξης (growth rate ή growth velocity) αφού εκφράζει το στιγμιαίο ρυθμό στερεοποίησης. Ο ρυθμός αυτός μπορεί να ξεπερνά το ρυθμό ανάπτυξης ή/και να είναι ακόμη και αρνητικός, οπότε ο κρύσταλλος ανατήκεται και διαλύεται τοπικά στο τήγμα.

Καθώς ο κρύσταλλος ψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία στερεοποίησης παρατηρείται μια συμπύκνωση θερμικών σημειακών ατελειών (όπως πλεγματικά κενά – vacancies – και ενδόθετα άτομα πυριτίου - self interstitials) προς σχηματισμό μικρών βρόχων εξαρμόσεων (μικροατελειών). Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται σε θερμοκρασίες άνω των 950°C και εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης του κρυστάλλου, ο οποίος με τη σειρά του εξαρτάται από το ρυθμό ανάπτυξης και τη διάμετρο του παραγόμενου κρυστάλλου. Ένας χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης της τάξης των 12cm/h είναι ικανός να αναστείλει την εμφάνιση αυτών των μικροατελειών, καθώς οι σημειακές ατέλειες χαλαρώνουν μέσα στον κρύσταλλο πριν παρουσιάσουν συνενωτικές τάσεις προς σχηματισμό συσσωματωμάτων (agglomeration). Επίσης, ένας ρυθμός της τάξης των 16.2cm/h (περίπου μισό του μέγιστου δυνατού) είναι ικανός να αποτρέψει την επανάτηξη τμημάτων του κρυστάλλου λόγω

θερμοκρασιακών διαταραχών του τήγματος. Σε κρυστάλλους που δεν έχει αποτραπεί η επανάτηξη παρουσιάζονται πτυχωτές περιοχές πρόσμιξης (impurity striation) και συστροφές ατελειών (defect swirls). Η αποτροπή της επανάτηξης οδηγεί στην ανάπτυξη κρυστάλλων με περισσότερο ομοιόμορφα κατανεμημένη πρόσμιξη. Στην Εικόνα 3.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης συναρτήσει της διαμέτρου του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου.



Εικόνα 3.2: Ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης συναρτήσει της διαμέτρου του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου [1].

3.1.2 Η τεχνική Float-Zone.

Η τεχνική float zone (FZ) είναι όπως και η CZ μέθοδος ανάπτυξης μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Πρόκειται για μια διαδικασία κατά την οποία μια τηγμένη ζώνη διαπερνά μια ράβδο πολυκρυσταλλικού πυριτίου η οποία έχει τις ίδιες διαστάσεις με το τελικό υλικό. Η καθαρότητα του μονοκρυστάλλου που παράγεται με την τεχνική FZ ξεπερνά αυτήν που επιτυγχάνεται με την τεχνική CZ. Τα βήματα της τεχνικής FZ είναι τα ακόλουθα:

1. Μια ράβδος από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο τοποθετείται κατακόρυφα εντός ειδικού θαλάμου ο οποίος βρίσκεται υπό κενό ή είναι γεμισμένος με αδρανές αέριο.

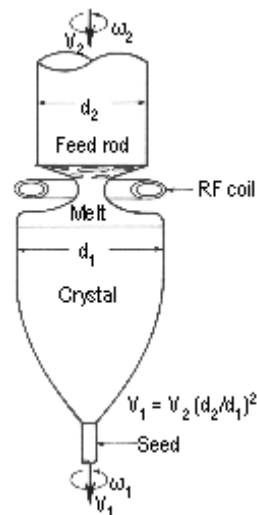
Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

2. Ένα πηνίο το οποίο μπορεί να κινείται κατά μήκος του άξονα της ράβδου πολυπυριτίου τροφοδοτείται με ηλεκτρομαγνητική ενέργεια και δημιουργεί μια λιωμένη ζώνη εύρους 2 cm στη ράβδο. Η λιωμένη περιοχή διατηρείται με τη βοήθεια του πηνίου σε σταθερή υγρή μορφή.
3. Στη συνέχεια, το πηνίο κινείται κατά μήκος του άξονα της ράβδου οπότε και μετακινείται μαζί με αυτό και η λιωμένη περιοχή.
4. Η κίνηση της λιωμένης ζώνης σε όλο το μήκος της ράβδου "καθαρίζει" τη ράβδο και σχηματίζει έναν σχεδόν τέλειο μονοκρύσταλλο.

Εναλλακτικά, η τεχνική FZ μπορεί να υλοποιηθεί με στατικό πηνίο και κινούμενη ράβδο πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Εικόνα 3.3).



(α)



(β)

Εικόνα 3.3: (α) Φωτογραφία εν ώρα λειτουργίας της τεχνικής Float-Zone και (β) σχηματική αναπαράσταση της τεχνική [1].

Στον Πίνακα 3.1 δίνονται τα χαρακτηριστικά των 2 μεθόδων ανάπτυξης του πορώδους πυριτίου.

Πίνακας 3.1: Σύγκριση μεταξύ των μεθόδων ανάπτυξης CZ και FZ

Χαρακτηριστικό	CZ	FZ
Ταχύτητα ανάπτυξης (mm/min)	1-2	3-5
Απουσία dislocations	Ναι	Ναι
Χρήση crucible	Ναι	Όχι
Κόστος υλικού που καταναλώνεται	Υψηλό	Χαμηλό
Χρόνος ψύξης/θέρμανσης	Μεγάλος	Μικρός
Αξονική ομοιομορφία ειδικής αντίστασης	Χαμηλή	Καλή
Περιεχόμενο σε Οξυγόνο (atoms/cm ³)	>10 ¹⁸	<10 ¹⁶
Περιεχόμενο σε Άνθρακα (atoms/cm ³)	>10 ¹⁷	<10 ¹⁶
Περιεχόμενο σε μεταλλικές προσμίξεις	Υψηλότερο	Χαμηλότερο
Χρόνος ζωής φορέων μειονότητας (μs)	5-100	1000-20000
Μηχανική ενδυνάμωση	Με 10 ¹⁷ cm ⁻³ οξυγόνο	Με 10 ¹⁵ cm ⁻³ άζωτο
Παραγόμενη διάμετρος (mm)	150-200	100-150
Απαίτηση σε ιδιότητες χειριστή	Μικρή	Μεγάλη
Μορφή τροφοδότησης με πολυκρυσταλλικό πυρίτιο	Οποιαδήποτε	Ράβδος χωρίς ρωγμές

3.1.3 Εισαγωγή προσμίξεων κατά την ανάπτυξη

Για την παραγωγή wafers πυριτίο υ πο υ να μην είναι ενδο φνή αλλά να χαρακτηρίζονται από κάποιο τύπο αγωγιμότητας εισάγονται προσμίξεις στο πυρίτιο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Για την ανάπτυξη *p*-τύπου πυριτίου χρησιμοποιείται ως πρόσμιξη το βόριο ενώ για *n*-τύπου χρησιμοποιούνται το αρσενικό, ο φώσφορος και το αντιμόνιο. Όταν ένα σχετικά καθαρό υλικό ψύχεται οι όποιες προσμίξεις περιέχει έχουν την τάση να αποβάλλονται. Το ποσό των προσμίξεων που αποβάλλεται εξαρτάται από το συντελεστή διαχωρισμού (segregation coefficient), k_0 , ένα συντελεστή που είναι μοναδικός για κάθε ζευγάρι υλικού υποδοχής (στην περίπτωση μας του πυριτίου) – πρόσμιξης.

Ο συντελεστής αυτός δίδεται από τη σχέση:

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad \text{Εξίσωση 3.3}$$

Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

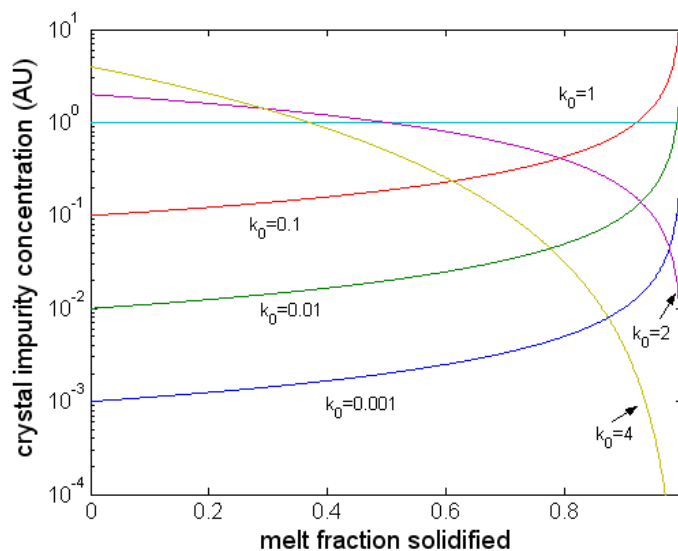
όπου: C_s η συγκέντρωση της πρόσμιξης στη στερεά φάση

C_l η συγκέντρωση της πρόσμιξης στην υγρή φάση

Λόγω της αποβολής της πρόσμιξης από το υλικό που ψύχεται αναμένεται μια αύξηση της συγκέντρωσης των προσμίξεων στην υγρή φάση καθώς αναπτύσσεται ο μονοκρύσταλλος. Αυτή η αλλαγή στη συγκέντρωση των προσμίξεων στις δύο φάσεις δίδεται από την ακόλουθη έκφραση (γραφική παράσταση στις Εικόνες 3.4 και 3.5):

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f)^{k_0 - 1} \quad \text{Εξίσωση 3.4}$$

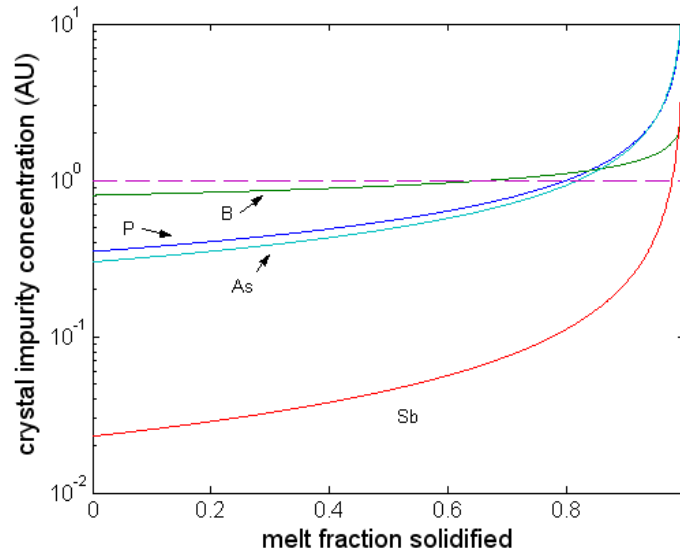
Πρόκειται για την εξίσωση ψύξης όπου C_s η συγκέντρωση της πρόσμιξης στο στερεό που ψύχεται, C_0 η αρχική συγκέντρωση της πρόσμιξης στο τήγμα και f το κλάσμα του τήγματος που στερεοποιείται.



Εικόνα 3.4: Κατανομές συγκέντρωσης προσμίξεων για διάφορες τιμές του k_0 και για $C_0=1$ [1].

Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται παρόμοιοι υπολογισμοί με αυτούς της Εικόνας 3.4 για τέσσερις από τις κυριότερες προσμίξεις ντοπαρίσματος του πυριτίου.

Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου



Εικόνα 3.5: Κατανομές συγκέντρωσης προσμίξεων για προσμίξεις Βορίου (B), Φωσφόρου (P), Αρσενικού (As) και Αντιμονίου (Sb) για $C_0=1$ [1].

Στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές του k_0 και της διαλυτότητας για διάφορες προσμίξεις στο πυρίτιο. Με βάση αυτές τις τιμές έγιναν οι υπολογισμοί της Εικόνας 3.5.

Πίνακας 3.2: Οι τιμές του συντελεστή διαχωρισμού και της στερεάς διαλυτότητας διαφόρων στοιχείων στο πυρίτιο.

	Στοιχείο	k_0	Διαλυτότητα (άτομα/cm ³)
Ηλεκτρικές προσμίξεις	B	0,8	$6 \cdot 10^{20}$
	P	0,35	$1,5 \cdot 10^{21}$
	As	0,3	$1,9 \cdot 10^{21}$
	Sb	0,023	$6,8 \cdot 10^{19}$
Μη σκόπιμα υπάρχουσες προσμίξεις	O	1,25	$1,2 \cdot 10^{18}$
	C	0,07	$5 \cdot 10^{17}$
	N	0,0007	$4,5 \cdot 10^{13}$
Μέταλλα	Fe	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{16}$
	Ni	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{17}$
	Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{18}$
	Au	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{17}$
	Al	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{18}$

Πειραματικά έχει βρεθεί ότι οι πραγματικές τιμές των συντελεστών διαχωρισμού διαφέρουν από τις τιμές ισορροπίας, k_0 . Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο ακόλουθος ενεργός συντελεστής διαχωρισμού, k_{eff} :

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{(-uB/D)}} \quad \text{Εξίσωση 3.5}$$

όπου: u η ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου (pull rate)

D ο συντελεστής διάχυσης της πρόσμιξης στο τήγμα και

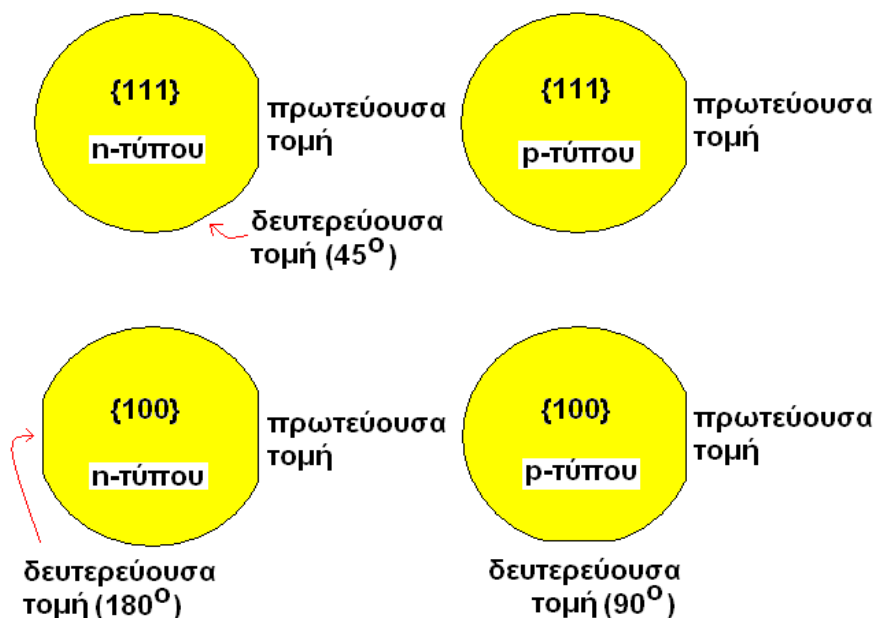
B το πάχος του στρώματος της διεπιφάνειας στερεού/τήγματος

Το πάχος, B , του στρώματος της διεπιφάνειας εξαρτάται από τον τρόπο μεταφοράς της θερμότητας από το τήγμα. Η περιστροφή ενός κρυστάλλου με ταχύτητα ω μέσα σε ένα τήγμα οδηγεί στη δημιουργία διεπιφάνειας της οποία το πάχος δίδεται προσεγγιστικά από την ακόλουθη έκφραση:

$$B = 1,8D^{1/3}u^{1/6}\omega^{-1/2} \quad \text{Εξίσωση 3.6}$$

3.1.4 Τα παραγόμενα Wafers πυριτίου και ο προσανατολισμός τους

Στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζονται τυπικές μορφές wafers (‘γκοφρέτες’) πυριτίου.

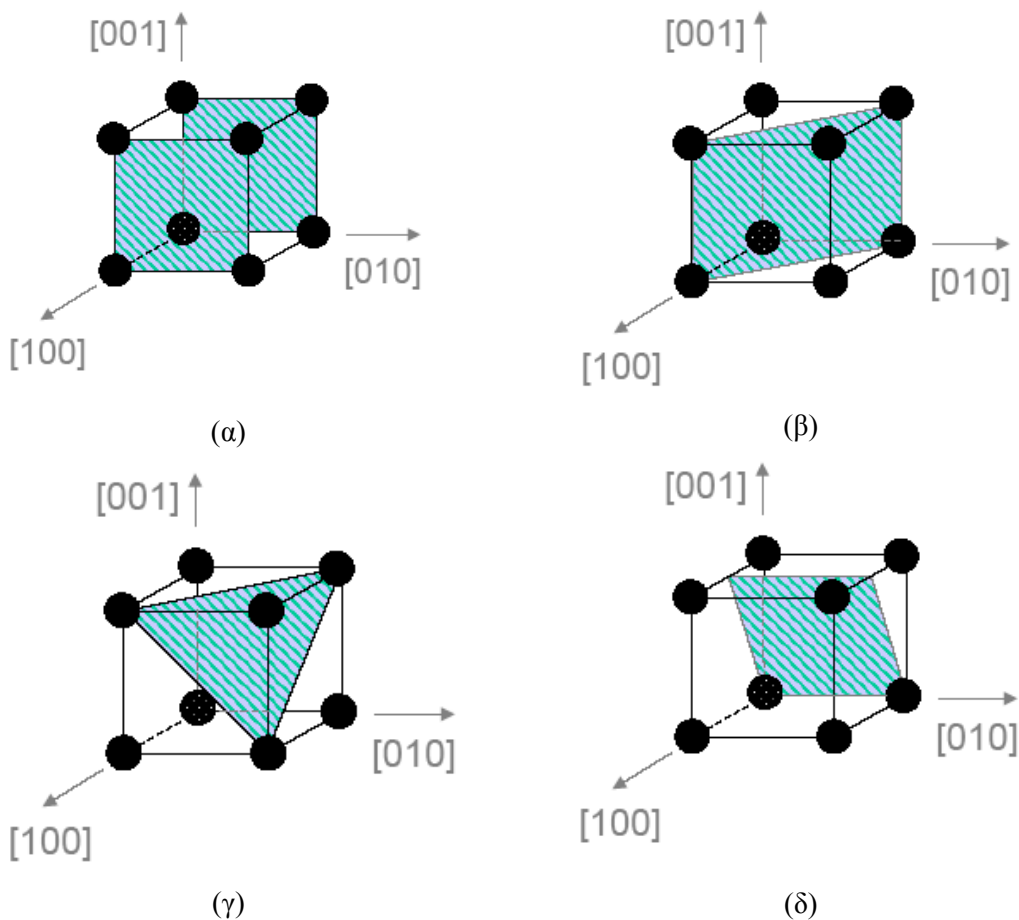


Εικόνα 3.6: Χρήση πρωτευόντων και δευτερευόντων τομών για την κατάδειξη του τύπου αγωγιμότητας και του προσανατολισμού των wafers πυριτίου [1].

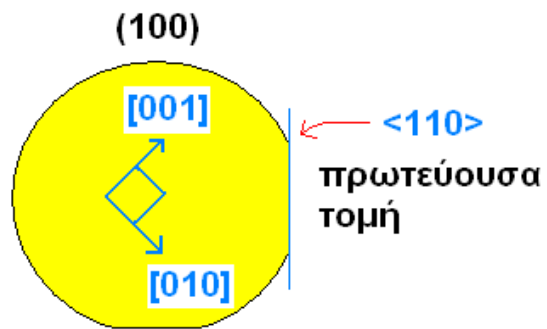
Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

Η χρήση πρωτεύοντων και δευτερευόντων τομών αποσκοπεί στην ανάδειξη του τύπου αγωγιμότητας και του προσανατολισμού των wafers πυριτίου. Στην Εικόνα 3.7 παρουσιάζεται ένα (100)-wafer πυριτίου. Οι διευθύνσεις [010] και [001] βρίσκονται πάνω στο επίπεδο του wafer. Η διαγώνιος του τετραγώνου που σχηματίζεται με πλευρές τις διευθύνσεις [010], [001] και η κάθετος στο wafer ορίζουν το επίπεδο (110) της πρωτεύουσας τομής.

Η γνώση της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης στην οποία αντιστοιχεί η επιφάνεια ενός wafer πυριτίου είναι καθοριστική για την εκτίμηση της συμπεριφοράς του. Για παράδειγμα, το επίπεδο (100) (Εικ. 3.8) δεν είναι τόσο προνομακώ για να το οξειδώσουμε συγκρινόμενο με το (111). Πράγματι, ο προσανατολισμός [100] ενός wafer είναι λιγότερο προνομακώ για οξείδωση επειδή αντιστοιχεί σε μικρότερη συγκέντρωση ατόμων στην επιφάνεια του wafer έναντι του προσανατολισμού [111] [1].



Εικόνα 3.7: Κρυσταλλογραφικά επίπεδα (α) (100) και οικογένεια παράλληλων επιπέδων [100], (β) (111), (γ) (110) και (δ) (2 0 -1) [1].



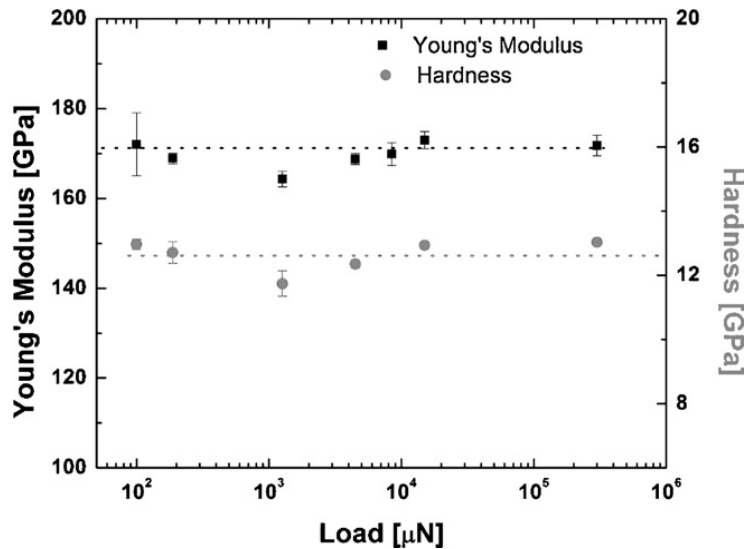
Εικόνα 3.8: Προσανατολισμός wafer και διεύθυνση πρωτεύουσας τομής [1].

3.2 Μηχανικές ιδιότητες μονοκρυσταλλικού πυριτίου

Ο Kurt E. Petersen το 1982 στο «Silicon as a Mechanical Material» αναφέρει ότι το μέτρο ελαστικότητας του πυριτίου ισούται με 10^{11} Pa. Η τιμή αυτή πλησιάζει την τιμή του ανοξείδωτου χάλυβα και του νικελίου, ενώ είναι πολύ ανώτερη από εκείνη του χαλαζία, των περισσότερων άλλων βοριοπυριτικών, του ανθρακικού ασβεστίου, και των πυριτικών γυαλιών. Η σκληρότητα κατά Knoop του πυριτίου (850) είναι κοντά στο χαλαζία, ακριβώς κάτω από το χρώμιο (935), και σχεδόν διπλάσια του νικελίου (557), του σιδήρου, και των περισσότερων κοινών γυαλιών (530) [2]. Το 1994 οι Bhushan και Koinkar [3] μελετώντας τη σκληρότητα του πυριτίου με την τεχνική ατομικής μικροσκοπίας σάρωσης (atomic force microscope - AFM) ανέφεραν ότι αυτή εξαρτάται από την επεξεργασία που έχει υποστεί το υλικό, καθώς και από το πάχος της μεμβράνης [3].

Την τελευταία δεκαετία η μέθοδος της νανοσκληρομέτρησης είναι η κύρια μέθοδος προσδιορισμού των νανομηχανικών ιδιοτήτων του μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Για παράδειγμα, το μέτρο ελαστικότητας του πυριτίου (100) αναφέρεται να κυμαίνεται από 118 GPa έως 190 GPa, ανάλογα με το βάθος διείδυσης [4,5]. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται διάφορες τιμές του μέτρου ελαστικότητας του πυριτίου, π.χ. 80 GPa [6], 168 GPa [7], και 200 GPa [8] για την θεωρητική και αριθμητική ανάλυση, κάτι που οδηγεί σε σύγχυση όσον αφορά στην κατανόηση της εγγενούς μηχανικής συμπεριφοράς του πυριτίου. Οι Chang και Zhang [9] αναφέρουν σε πρόσφατη μελέτη ότι η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας του μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι $H=12.7\pm 0.5$ GPa και $E_r=160\pm 4.2$ GPa (Εικόνα 3.9).

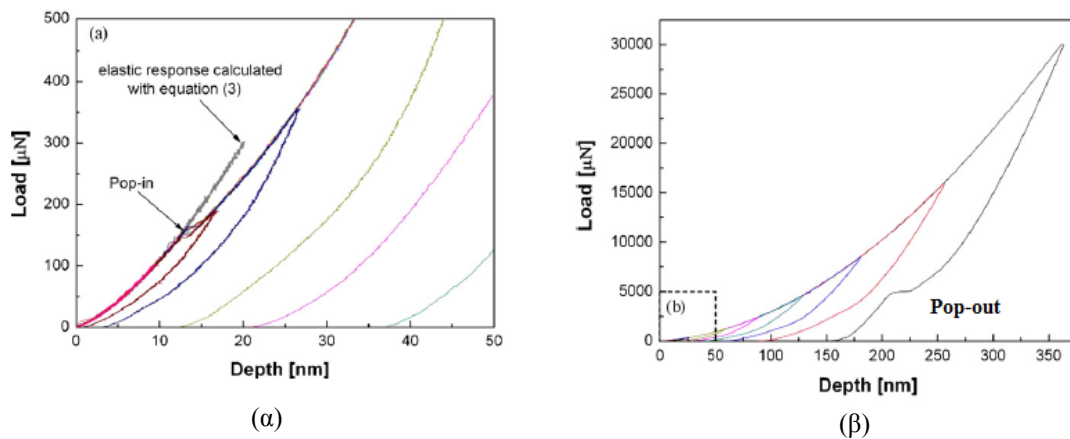
Ένα άλλο βασικό θέμα που πρέπει να ληφθεί υπόψη στο χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων του μονοκρυσταλλικού πυριτίου κατά τη νανοσκληρομέτρηση είναι η διερεύνηση των μηχανισμών μετασχηματισμού φάσης του υλικού μέσω της μελέτης της καμπύλης του φορτίου-μετατόπισης. Διάφορες μελέτες έχουν αναφέρει ότι οι μετασχηματισμοί φάσης που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των δοκιμών νανοσκληρομέτρησης εξαρτώνται από το σχήμα της ακίδας, το ρυθμό φόρτισης-αποφόρτισης και άλλους παράγοντες [10-14].



Εικόνα 3.9: Η σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας Young του πυριτίου ως συνάρτηση του βάθους διείδυσης στην περίπτωση που μετράται με διάφορα φορτία και διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης αποφόρτισης [9].

Οι Yan et al. αναφέρουν ότι ένα εξαιρετικά μικρό επιβαλλόμενο φορτίο (~20 mN) οδηγεί σε πλήρως άμορφη δομή ενώ ένα μεγαλύτερο φορτίο (~50 mN) οδηγεί σε μείγμα άμορφης και νανοκρυσταλλικής δομής [15]. Στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης παρατηρούνται διάφορες αλλαγές στην κλίση που ονομάζονται pop-in και pop-out (Εικόνα 3.9). Ορισμένες μελέτες [16], ανέφεραν ότι ένα pop-in μπορεί απλώς να προκληθεί από μια ξαφνική εξώθηση του μετασχηματισμένου υλικού, καθώς ο μετασχηματισμός φάσης θα μπορούσε να αρχίσει σε πρώιμο στάδιο της φόρτισης. Παρόλα αυτά, από άλλους ερευνητές προτείνεται [5] ότι οι μετασχηματισμοί φάσης, ρωγμές κάτω από την επιφάνεια, ξαφνικές μετατοπίσεις και εκρήξεις μπορούν να συμβάλουν στην δημιουργία pop-in. Παρ' όλα αυτά, οι πρόσφατες έρευνες χρησιμοποιώντας αιχμηρές ακίδες [17,18] παρατήρησαν πολλά pop-in κατά τη διάρκεια της διείδυσης, την εμφάνιση πολλών επιφανειακών ρωγμών μετά τη διείδυση, αλλά δεν εντοπίστηκε καμία μετατόπιση στο εσωτερικό του υλικού. Αυτό υποδηλώνει ότι οι μετασχηματισμοί φάσης είχαν αρχίσει πριν από τις μοριακές μετατοπίσεις και ότι το pop-in είναι ανεξάρτητο από αυτές [18]. Άλλου είδους ατέλειες που παρατηρούνται από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης είναι τα pop-outs στην καμπύλη της αποφόρτισης. Οι Zarudi et al. [19] αναφέρουν ότι τα pop-outs δεν ανταποκρίνονται με ακρίβεια στην κατανομή των τελικών φάσεων στην ζώνη μετασχηματισμού, ούτε όσον αφορά τη θέση ούτε στο ποσοστό του όγκου.

Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου



Εικόνα 3.9: Τυπικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης όπου παρατηρούνται (α) *pop-in* και (β) *pop-out* [15].

Το κρυσταλλικό λοιπόν πυρίτιο (c-Si) δομής (Si-I) μπορεί να μετασχηματιστεί σε μία μεταλλική β-Sn φάση (Si-II), κάτω από πίεση ~11 GPa του indenter [20]. Καθώς η πίεση απελευθερώνεται η δομή Si-II υποβάλλεται σε περαιτέρω μετασχηματισμό, καθώς είναι ασταθής, σε πίεση κάτω από 8 GPa [21]. Η δομή της τελικής φάσης του υλικού εξαρτάται από τις συνθήκες αποφόρτισης. Γρήγοροι ρυθμοί αποφόρτισης έχουν ως αποτέλεσμα την άμορφη φάση πυριτίου και πιο αργοί ρυθμοί οδηγούν σε υψηλής πίεσης φάση (HPP) (High Pressure Phase) της δομής του Si, η οποία αποτελείται από ένα μείγμα μιας ρομβοεδρικής φάσης Si-XII και μίας κεντρωμένης κυβικής Si-III φάσης [19,22,23]. Έχει παρατηρηθεί ότι η ασυνέχεια αυτή που ονομάζεται "pop-in" μπορεί μερικές φορές να εμφανίζεται στην καμπύλη φόρτισης, ως αποτέλεσμα της μετατροπής της δομής του μονοκρυσταλλικού πυριτίου Si-I σε Si-II και της επακόλουθης παραμόρφωσης. Από την άλλη πλευρά, η ασυνέχεια που εκδηλώνεται στην καμπύλη αποφόρτισης ("pop-out") μπορεί να συμβεί ως αποτέλεσμα των μετασχηματισμών φάσης που λαμβάνουν χώρα κατά την αποφόρτιση [10]. Το pop-in προκαλείται από την εξώθηση του υλικού κάτω από την ακίδα όταν η περιοχή παραμόρφωσης επεκταθεί εκτός της διαμέτρου της σφαιρικής ακίδας [23]. Το "pop-out" θεωρείται ότι αποδεικνύει μια φάση μετασχηματισμού από Si-II σε ένα μεγάλο όγκο HPP [13].

Οι Gridneva et al. [26] πρώτοι ανέφεραν ότι η αντίσταση του πυριτίου μειώνεται ταχέως κατά τη διάρκεια της νανοσκληρομέτρησης, που σημαίνει τη δημιουργία μίας

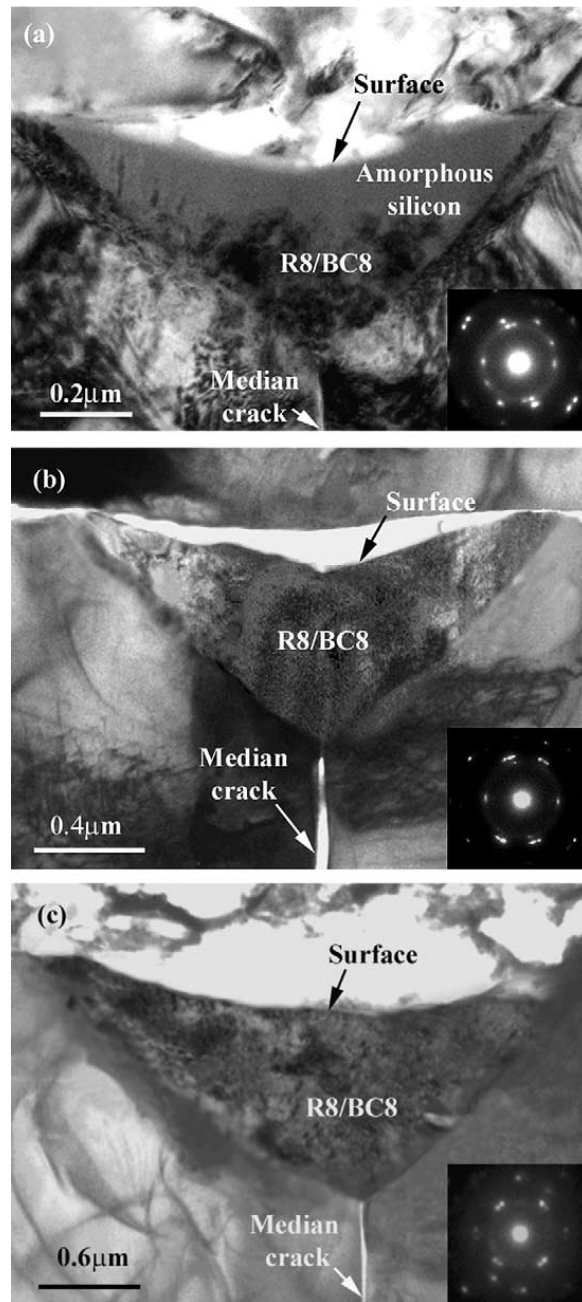
Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

μεταλλικής φάσης. Ωστόσο η μεταλλική φάση αυτή δεν είναι σταθερή στην πίεση του περιβάλλοντος, έτσι η αντίσταση αυξάνεται και πάλι κατά την αποφόρτιση. Έχουν επίσης παρατηρηθεί πλαστικές εξωθήσεις γύρω από το σημείο της νανοσκληρομέτρησης, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μεταλλική υψηλής πίεσης φάση του πυριτίου πρέπει να δημιουργείται [24,27-29]. Σε καταστάσεις με έντονη επαφή με υψηλές υδροστατικές και παρεκκλίνουσες τάσεις, η συμπεριφορά μετάβασης μπορεί να διαφέρει από την υδροστατική συμπεριφορά μετάβασης. Αυτό θα μπορούσε να είναι ένας λόγος για το σχηματισμό της δομής Si- II στα πειράματα νανοσκληρομέτρησης όπου η πίεση υπολογίζεται να είναι μόνο περίπου 8,5 GPa. Ωστόσο, η τιμές της σκληρότητας είναι μεγαλύτερες σε χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία (έως και 16 GPa) [29] και έχει προταθεί ότι οι υψηλές καταπονήσεις της αρχικής φάσης κατά την επαφή του υλικού με την ακίδα μπορεί να οδηγήσει στη μετατροπή σε μεταλλική φάση [25].

Η ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM) απέδειξε το σχηματισμό μίας φάσης άμορφου πυριτίου κατά τη διάρκεια ταχείας αποφόρτισης. Οι Weppelmann et al. [30], οι οποίοι εκτέλεσαν πειράματα νανοσκληρομέτρησης σε Si με σφαιρικές ακίδες διαφορετικών ακτινών, καθώς και οι Pharr et al., [28,31,32] οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα νανοσκληρομέτρησης με πυραμιδική ακίδα Berkovich, παρατήρησαν pop-out κατά την αποφόρτιση, το οποίο αναφέρεται ως μια μετάβαση από τη μεταλλική Si-II δομή σε μια μη μεταλλική χαμηλής πίεσης πολυμορφία, η οποία συνοδεύεται από μία ξαφνική αύξηση του όγκου όπως αναφέρεται και παραπάνω. Κατά τη διάρκεια ελαστοπλαστικών επαφών σε στερεά με χαμηλή αναλογία μέτρου ελαστικότητας και σκληρότητας, όπως ισχύει για το Si, υπάρχει μεγάλο ποσοστό παραμενουσών τάσεων με την ολοκλήρωση των πειραμάτων νανοσκληρομέτρησης, λόγω της ελαστικής συστολής γύρω από το υλικό [33]. Αυτές οι τάσεις μπορούν να χαρτογραφηθούν με χρήση της φασματοσκοπίας Raman. Η τάση που προκαλείται φέρεται να παίρνει τιμές μεταξύ $1,6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ και $3,2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης που εφαρμόζονται και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [34-36]. Με βάση αυτό, οι Lucazeau και Abello [37] υποστήριξαν την ύπαρξη παραμενουσών τάσεων μέχρι και 10 GPa σε ορισμένες περιοχές μετά από Vickers μικροσκληρομέτρηση σε Si με την εφαρμογή φορτίων 0,05-2 N. Έτσι, αν και οι δομές Si-III, Si-XII, Si-IV έχουν παρατηρηθεί μετά

Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Ποριτίου

από την αποσυμπίεση του Si, μόνο το άμορφο Si φαίνεται να είναι σαφώς παρόν μετά από τις δοκιμές της νανοσκληρομέτρησης.



Εικόνα 3.10: Μικροδομή της ζώνης μετατροπής μετά την νανοσκληρομέτρηση με ακίδα Berkovich: (a) $P_{max} = 20 \text{ mN}$, (b) $P_{max} = 50 \text{ mN}$, (c) $P_{max} = 90 \text{ mN}$ [19].

Βιβλιογραφία

- [1] Katsidis C. C., “Εισαγωγή στη Μικροηλεκτρονική” (ΕΤΥ-482)(2007).
- [2] Petersen K.E. “Silicon as a Mechanical Material”, proceedings of the ieeee, vol.70, no.5(1982).
- [3] Bhushan B.and Koinkar V.N., “Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy”, Computer Microtribology and Contamination Laboratory, The Ohio State University, 206 W 18th Avenue,Columbw, Ohio 43210-1107(1994).
- [4] Li X.D., Bhushan B., Takashima K., Baek C.W., Kim Y.K., Ultramicroscopy 97 481(2003).
- [5] Fang T.H., Chang W.J., Lin C.M., Microelectron. Eng. 77:389(2005).
- [6] Vodenitcharova T., Zhang L.C., Int. J. Solids Struct. 40:2989(2003).
- [7] Youn S.W., Kang C.G., Mater. Sci. Eng. A 390:233(2005).
- [8] Yoshino M., Aoki T., Chandrasekaran N., Shirakashi T., Komanduri R., Int. J. Mech. Sci. 43:313(2001).
- [9] Chang L., Zhang L., “Mechanical behaviour characterisation of silicon and effect of loading rate on pop-in: A nanoindentation study under ultra-low loads”, Materials Science and Engineering A 506 125–129(2009).
- [10] Domnich V., Gogotsi Y., Dub S., Appl. Phys. Lett. 76 2214–2216(2000).
- [11] Zhang L., Zarudi I., Int. J. Mech. Sci. 43 1985–1996(2001).
- [12] Saka H., Shimatani A., Sugamura M., Suprijadi, Philos. Mag. A 82 1971–1981(2002).
- [13] Zarudi I., Zou J., Zhang L.C., Appl. Phys. Lett. 82 874–876(2003).
- [14] Jang J., Lance M.J., Wen S., Tsui T.Y., Pharr G.M., Acta Mater. 53 1759–1770(2005).
- [15] Yan J., Takahashi H., Gai X., Harada H., Tamaki J., Kuriyagawa T., Materials Science and Engineering A 423 19–23(2006).
- [16] Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., Swain M.V., Munroe P., Appl. Phys. Lett.77:3749(2000).
- [17] Leipner H.S., Lorenz D., Zeckzer A., Lei H., Grau P., Phys. B 308–310:446(2001).
- [18] Lorenz D., Zeckzer A., Hilpert U., Grau P., Johansen H., Leipner H.S., Phys. Rev. B 67:172101(2003).
- [19] Zarudi I., Zhang L.C., Cheong W.C.D., Yu T.X., Acta Materialia 53:4795–4800(2005).
- [20] Imai M., Mitamura T., Yaoita K., Tsuji K., High Press. Res. 15:167(1996).
- [21] Crain J., Ackland G.J., Maclean J.R., Piltz R.O., Hatton P.D., Pawley G.S., Phy. Rev. B 50:13043(1994).
- [22] Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., Appl. Phys. Lett. 77:3749(2000).
- [23] Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., J. Mater. Res. 16:1500(2001).
- [24] Clarysse T., De Wolf P., Bender H., and Vandervorst W., J. Vac. Sci.Technol. B 14:358 (1996).
- [25] Gogotsi Y. G., Kailer A., and Nickel K. G., Mater. Res. Innovations 1(1997).
- [26] Gridneva V., Milman Yu. V., and Trefilov V. I., Phys. Status Solidi A 14:177(1972).
- [27] Cahn R. W., Nature London 357:645(1992).
- [28] Pharr G. M., Oliver W. C., Harding D. S, J. Mater. Res. 6:1129(1991).
- [29] Clarke D. R., Kroll M. C., Kirchner P. D., Cook R. F., and Hockey B. J., Phys. Rev. Lett. 60:2156(1988).
- [30] Weppelman E. R., Field J. S., Swain M. V., J. Mater. Sci. 30:2455(1995).
- [31] Pharr G. M., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 239:301(1991).

Κεφ. 3 Ανάπτυξη και Ιδιότητες Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

- [32] Pharr G. M., Oliver W. C., Clarke D. R., J. Electron. Mater. 19:881 (1991).
- [33] Chiang S. S., Marshall D. B., Evans A. G., J. Appl. Phys. 53:298(1982).
- [34] Anastassakis E., Pinczuk A., Burstein E., Pollak F. H., Cardona M., Solid State Commun. 8:133(1970).
- [35] Anastassakis E. and Liarokapis E., J. Appl. Phys. 62:3346(1987).
- [36] Englert T. H., Abstreiter G., Pontcharra J., Solid-State Electron. 23:31(1980).
- [37] Lucazeau G., Abello L., J. Mater. Res. 12(1997).

Κεφάλαιο 4 Ανάπτυξη Πορώδους Πυριτίου

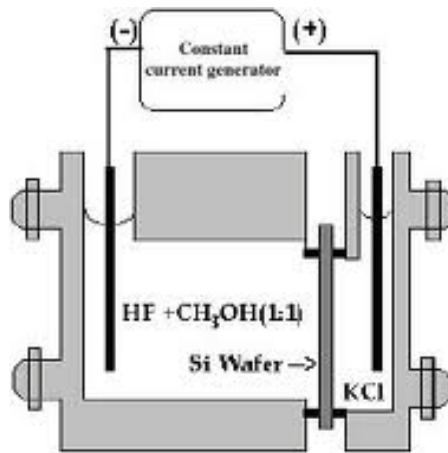
4.1 Ηλεκτροχημική ανοδίωση

Το πορώδες πυρίτιο κατασκευάζεται από την ηλεκτροχημική ανοδίωση του πυριτίου σε διάφορους ηλεκτρολύτες διαλυμάτων υδροφθορικού οξέος (HF). Αυτή είναι η πιο κοινή μέθοδος παρασκευής πορώδους πυριτίου, ενώ παράλληλα έχει αναφερθεί και η χρήση του φθοριούχου αμμωνίου ως βάση ηλεκτρολύτη [1-3]. Μια εναλλακτική μέθοδος για την παραγωγή πορώδους πυριτίου είναι η ηλεκτροχημική εγχάραξη [4-6], η οποία απαιτεί βύθιση του πυριτίου σε υδροφθορικό οξύ: νιτρικό οξύ: διάλυμα νερού για 3-15 λεπτά. Το πορώδες πυρίτιο που παρασκευάζεται με χρήση αυτής της μεθόδου παρουσιάζει ανομοιογένεια τόσο στο πορώδες όσο και στο πάχος, λόγω του ότι το αέριο υδρογόνο που εκλύεται κατά την παραγωγή παραμένει στην επιφάνεια της γκοφρέτας [4]. Γι' αυτούς τους λόγους, η χρήση αυτής της μεθόδου είναι σπάνια, αν και έχει αναφερθεί ότι η φυσική δομή των στρωμάτων είναι παρόμοια με αυτών που κατασκευάζονται με τη μέθοδο της ανοδίωσης [6].

Το πορώδες πυρίτιο αποτελείται από το σκελετό του πυριτίου και ένα δίκτυο πόρων. Τα χαρακτηριστικά ενός συγκεκριμένου στρώματος πορώδους πυριτίου είναι δυνατόν να καθοριστούν με διάφορους τρόπους. Αυτοί περιλαμβάνουν την αναγνώριση των πόρων, τον προσανατολισμό τους καθώς και το πάχος του στρώματος. Η φύση του στρώματος εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής που χρησιμοποιούνται, συμπεριλαμβανομένου του είδους του ντοπαρίσματος και του υποστρώματος, το υδροφθορικό οξύ (HF), τη συγκέντρωση και την οξύτητα (pH) του ηλεκτρολύτη, την πυκνότητα του ρεύματος και το χρόνο της ανοδίωσης. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση αυτών των ιδιοτήτων περιλαμβάνει διάφορες τεχνικές μικροσκοπίας (διάμετρος πόρων, μικροδομή και στρώμα πάχους), σταθμική ανάλυση [7] (πορώδους και πάχος στρώματος).

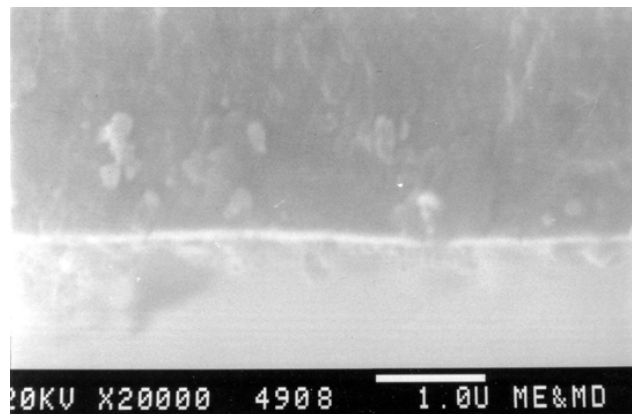
Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζεται η σχηματική διαδικασία ανάπτυξης του πορώδους πυριτίου. Η επιφάνεια του δίσκου πυριτίου, είναι σε επαφή με το διάλυμα που περιέχει υδροφθορικό οξύ. Με την εφαρμογή τάσης μεταξύ του δίσκου πυριτίου και του ηλεκτροδίου που βρίσκεται μέσα στο διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF) οι πόροι

ξεκινούν να αναπτύσσονται με την διάλυση του πυριτίου, έχοντας ρυθμίσει σωστά τις βασικές παραμέτρους.

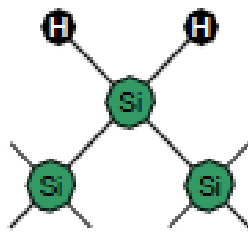


Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτροχημικής ανοδίωσης [15].

Από τα πρώτα μοντέλα σχηματισμού πορώδους στρώματος πυριτίου ήταν αποδεκτό ότι το πορώδες στρώμα διαμορφώνεται στο υπόστρωμα του πυριτίου με διεργασία εναπόθεσης, και αφορούσαν το μετασχηματισμό του δισθενούς πυριτίου σε άμορφο πυρίτιο [13,14]. Αργότερα αποδείχθηκε ότι αυτό που συμβαίνει είναι μία επιλεκτική διαδικασία χάραξης του πυριτίου, και όχι μια διεργασία εναπόθεσης, που διαμορφώνει τα πορώδη στρώματα πυριτίου [15].

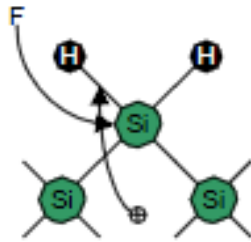


Εικόνα 4.2: Στρώμα πορώδους πυριτίου πάνω σε στρώμα μονοκρυσταλλικού [15].



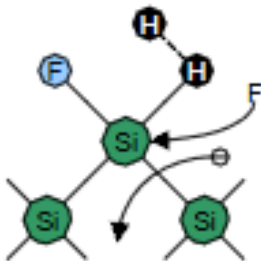
1.

Σε περίπτωση απουσίας οπών ηλεκτρονίων, η υδρογονωμένη επιφάνεια Si είναι σχεδόν απαλλαγμένη από τα φθοριούχα ιόντα του HF. Η επαγόμενη πόλωση μεταξύ του υδρογόνου και των ατόμων πυριτίου είναι χαμηλή λόγω του ότι η ηλεκτρονική συνάφειά τους είναι περίπου ίδια.



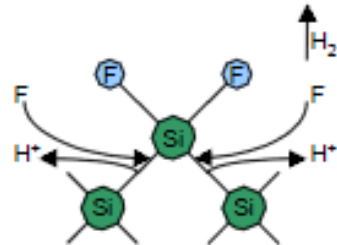
2.

Αν μια οπή φτάσει στην επιφάνεια, εισχωρούν στους δεσμούς Si-H ιόντα φθορίου και σχηματίζονται δεσμοί Si-F.



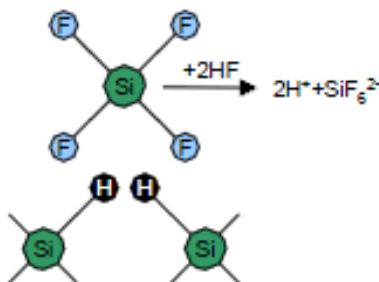
3.

Ο δεσμός Si-F προκαλεί πόλωσης επιτρέποντας σε ένα δεύτερο ιόν φθορίου να εισχωρήσει και να αντικαταστήσει τους δεσμούς υδρογόνου. Δύο άτομα υδρογόνου μπορούν στη συνέχεια να συνδυαστούν εκχέοντας ένα ηλεκτρόνιο στο υπόστρωμα.



4.

Η πόλωση που προκαλείται από τους δεσμούς Si-F μειώνει την πυκνότητα ηλεκτρονίων από τους υπόλοιπους δεσμούς Si-Si κάνοντας τους ευπαθείς σε προσβολή από ιόντα HF με τέτοιο τρόπο ώστε τα υπόλοιπα άτομα της επιφάνειας του πυριτίου να συνδέονται με τα άτομα υδρογόνου.



5.

Το μόριο του τετραφθοριώδους πυριτίου αντιδρά με το HF και δίνουν μία πολύ σταθερή δομή αυτή του SiF_6 . Η επιφάνεια επανέρχεται στην «ουδέτερη» της κατάσταση μέχρι μια καινούργια οπή να είναι διαθέσιμη.

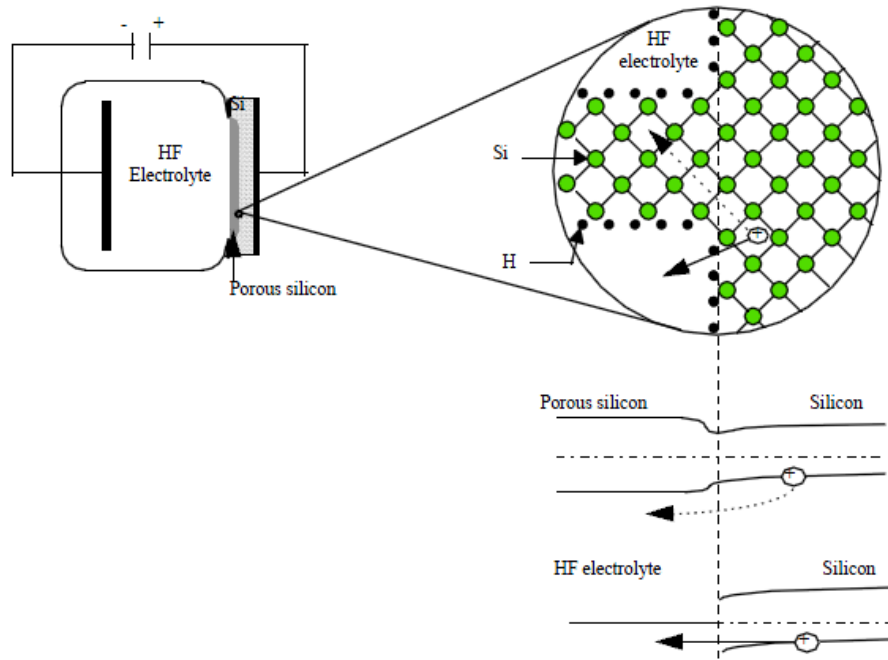
Εικόνα 4.3: Προτεινόμενος μηχανισμός ηλεκτροχημικής διάλυσης του πυριτίου [17].

Ο ακριβής μηχανισμός διαμόρφωσης των πόρων σε ένα υπόστρωμα πυριτίου είναι ακόμη αβέβαιος και αρκετοί μηχανισμοί έχουν προταθεί [14]. Στην Εικόνα 4.3 εξηγείται ο μηχανισμός διάλυσης που προτείνεται από Lehmann και Seale [17].

Το αν αυτή είναι η σωστή διαδικασία διάλυσης είναι ακόμη ασαφές [14], όμως εξηγεί την έκλυση αερίου υδρογόνου κατά την ανοδίωση [9], καθώς και την ανάγκη παροχής οπής ώστε να είναι δυνατή η διάλυση [13]. Ένα άλλο σημαντικό του μηχανισμού αυτού είναι ότι εξηγεί το στρώμα μόλυνση της στοιβάδας παθητικοποίησης του HF που παρατηρείται αμέσως μετά την ανοδίωση. Μόλις, όμως, η επιφάνεια αυτή εκτεθεί σε περιβάλλον αέρα, αλλάζει και οξειδώνεται. Το μεγαλύτερο μέρος από τις προσμεμίξεις που λαμβάνει είναι κυρίως τα στοιχεία εκείνα που υπάρχουν στο περιβάλλον σε αέρια μορφή [19,20].

Οι Lehmann και Seale επέκτειναν το μοντέλο τους, θεωρώντας ότι εφόσον η τρέχουσα πυκνότητα ρεύματος παραμένει κάτω από J_{PS} (η κρίσιμη πυκνότητας ρεύματος στην οποία διαμορφώνεται το πορώδες [16]), η δημιουργία πορώδους δομής αυτοπεριορίζεται από τη διαθεσιμότητα των οπών στο πλαίσιο των κλάδων του πυριτίου.

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζεται η προτεινόμενη δομή ζωνών στην διεπιφάνεια πυρίτιο – πορώδες πυρίτιο. Αρχικά υποθέτουμε ότι οι τοίχοι των πόρων εξαντλούνται από τις οπές που απαιτούνται για τη χημική διάλυση. Αν μια οπή στο υπόστρωμα πυριτίου έχει αρκετή ενέργεια μπορεί να προκαλέσει πρόσθετη διάλυση στο πυρίτιο και την περαιτέρω αύξηση του χάσματος. Οι οπές θα συνεχίσουν να διεισδύουν στις διακλαδώσεις μέχρι το χάσμα ζωνών να αυξηθεί αρκετά ώστε να αποτραπεί η περαιτέρω διείσδυση των οπών στις διακλαδώσεις, τα οποία περιορίζουν τη διεπιφάνεια πυριτίου - πόρου. Η διάλυση των διακλαδώσεων (αυξημένο πορώδες), αυξάνεται όσο η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται.



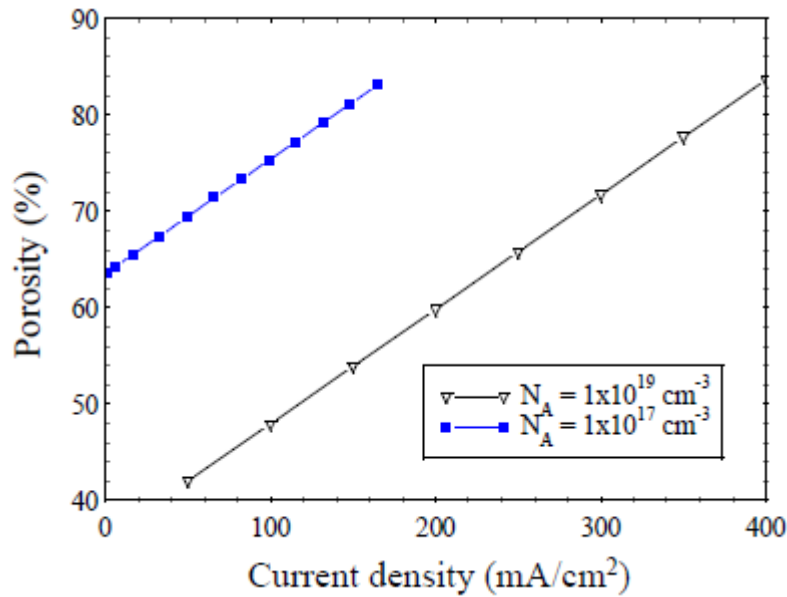
Εικόνα 4.4: Η προτεινόμενη δομή ζωνών στην διεπιφάνεια πυρίτιο – πορώδες πυρίτιο [18].

Επάνω αριστερά φαίνεται το διάγραμμα για το σχηματισμό του πορώδους πυριτίου. Πάνω δεξιά φαίνεται ο κλάδος του πυριτίου απομονωμένος από δύο πόρους. Δύο πιθανοί τρόποι για την οπή για να διασχίσουν τη διεπαφή πυρίτιο – πορώδες πυρίτιο (βέλη). Στο κάτω μέρος είναι το διάγραμμα της διεπιφάνειας πυριτίου - πορώδες πυρίτιο των δύο διαφορετικών εμποδίων ενέργειας ώστε η οπή να εισχωρήσει στον τοίχο (βέλος) ή στον ηλεκτρολύτη.

4.2 Πορώδες

Οι παράγοντες που καθορίζουν το πορώδες ενός πορώδους στρώματος πυριτίου περιλαμβάνουν το ποσοστό ξένων στοιχείων (ντόπινγκ) στο υπόστρωμα, την πυκνότητα ρεύματος κατά την ανοδίωση, τη συγκέντρωση του διαλύματος HF και την τιμή pH του ηλεκτρολύτη ανοδίωσης. Η σχέση μεταξύ της πυκνότητας του ρεύματος και του πορώδους φαίνεται στην Εικόνα 4.5 για το πορώδες πυρίτιο. Από το διάγραμμα της Εικόνα 4.5 παρατηρείται πώς το πορώδες ενός στρώματος αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και τη μείωση του ποσοστού ντόπινγκ του υποστρώματος [16]. Το πορώδες αυξάνει

επίσης με τη μείωση της συγκέντρωσης του HF και την αύξηση των τιμών pH των ηλεκτρολυτών.



Εικόνα 4.5: Το πορώδες συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για p+ και p- πορώδες πυρίτιο [16].

Η σχέση μεταξύ του πορώδους και των τιμών του pH προκαλείται από τη χημική διάλυση του πόρων του πυριτίου από τα ιόντα OH^- παρουσία του ηλεκτρολύτη. Ο ρυθμός διάλυσης αυξάνεται με τα αυξανόμενα ιόντα OH^- στον ηλεκτρολύτη και επομένως αυξάνουν οι τιμές pH. Αυτή η χημική διάλυση συνεχίζεται για όσο διάστημα το πορώδες πυρίτιο παραμένει σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, οδηγώντας στην αύξηση του πορώδους στρώματος ακόμη και μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας ανοδίωσης.

Ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται μερικώς από το εμβαδόν της επιφάνειας που είναι διαθέσιμο για αντίδραση [8]. Η επιφανειακή πυκνότητα, που ορίζεται ως η επιφάνεια των κλάδων του πυριτίου που αποτελούν το πορώδες πυρίτιο, κυμαίνεται από $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ για πορώδες πυρίτιο που σχηματίζεται από p+ πυρίτιο ($\rho = 0.01 \Omega \text{ cm}$), $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ από p-πυρίτιο ($\rho = 1 \Omega \text{ cm}$) [8,9] και μειώνεται με την αύξηση του πορώδους άνω του 50% [9].

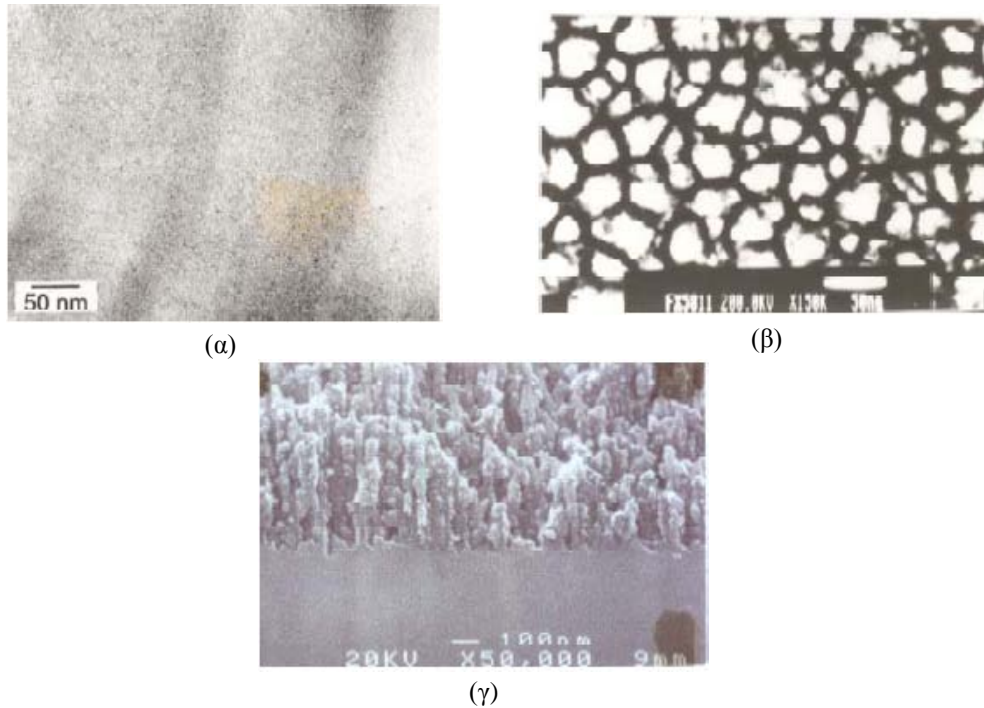
Η επίδραση της χημικής διάλυσης σε έναν πορώδη σκελετό πυριτίου είναι να μειωθεί η διάμετρος των επιμέρους κλάδων του πυριτίου. Σε υψηλότερες τιμές

πορώδους οι ήδη λεπτοί κλάδοι μπορούν να εξαφανιστούν οδηγώντας σε εξασθένηση της υπόλοιπης δομής. Ξήρανση σε τέτοια στρώματα, μπορεί να προκαλέσει ρωγμάτωση ή πλήρη διάλυση των κλάδων λόγω των τριχοειδών τάσεων που εμφανίζονται στην επιφάνεια. Οι δυνάμεις αυτές μπορούν να αποφευχθούν με υπερκρίσιμη ξήρανση. Η χρήση αυτής της τεχνικής έδωσε τη δυνατότητα να κατασκευαστεί πορώδες πάχους έως 97% [23].

4.3 Μικροδομή πορώδους πυριτίου

Το πλάτος και ο προσανατολισμός των διακλαδώσεων των πόρων που σχηματίζουν τον σκελετό ενός πορώδους πυριτίου αλλάζει, όσο το επίπεδο του ντοπιγκ στο αρχικό υπόστρωμα μεταβάλλεται. Η Εικόνα 4.6 δείχνει φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmittance Electron Microscopy – TEM) p- και p+ πορώδους πυριτίου. Στην Εικόνα 4.6(α) φαίνεται πορώδες πυρίτιο κατασκευασμένο από ελαφρώς ενισχυμένα υποστρώματα p-τύπου και αποτελείται από ένα εξαιρετικά διασυνδεδεμένο δίκτυο διακλαδώσεων πυριτίου. Αυτές οι διακλαδώσεις είναι συνήθως μικρότερες από 5nm και διαχωρίζονται από πόρους παρόμοιων διαστάσεων [24].

Στην Εικόνα 4.6 (β) και (γ) φαίνεται πορώδες πυρίτιο κατασκευασμένο από πιο έντονα ενισχυμένα p-τύπου υποστρώματα δίνοντας στρώματα με ευρύτερους πόρους και οι διακλαδώσεις του πυριτίου κινούνται παράλληλα μεταξύ τους. Το πάχος των πόρων και των διακλαδώσεων του p+ πορώδες πυρίτιο είναι 10-25nm αλλά έχουν αναφερθεί μέχρι και πάχους 100nm [25]. Αυτό το πάχος των πόρων εξηγεί τη χαμηλότερη πυκνότητα της επιφάνειας του p+ πορώδους πυριτίου. Έχει σημειωθεί ότι η κατανομή των πόρων, το πάχος και το μέσο πλάτος πόρων αυξάνονται, αυξάνοντας την πυκνότητα ρεύματος και μειώνοντας την συγκέντρωση του HF [8].

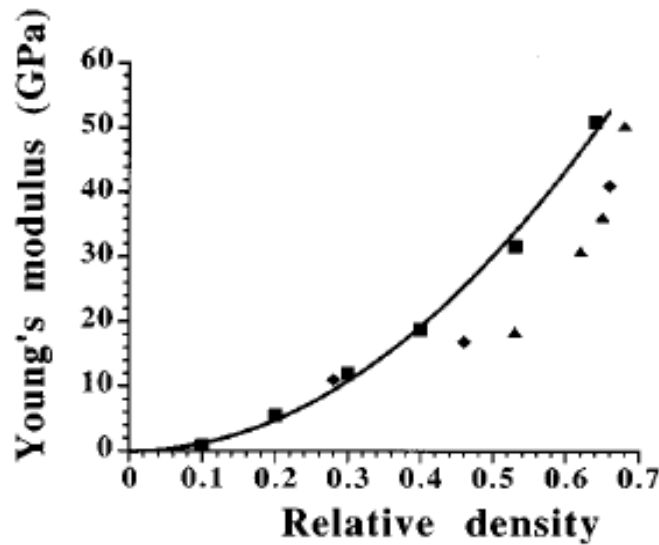


Εικόνα 4.6. Μικροδομή πορώδους πυριτίου. (α): πορώδες πυρίτιο κατασκευασμένο από ελαφρώς ενισχυμένα υποστρώματα p-τύπου και αποτελείται από ένα εξαιρετικά διασυνδεδεμένο δίκτυο διακλαδώσεων πυριτίου, (β) και (γ): πορώδες πυρίτιο κατασκευασμένο από πιο έντονα ενισχυμένα p-τύπου υποστρώματα δίνοντας στρώματα με ευρύτερους πόρους και οι διακλαδώσεις του πυριτίου κινούνται παράλληλα μεταξύ τους [26].

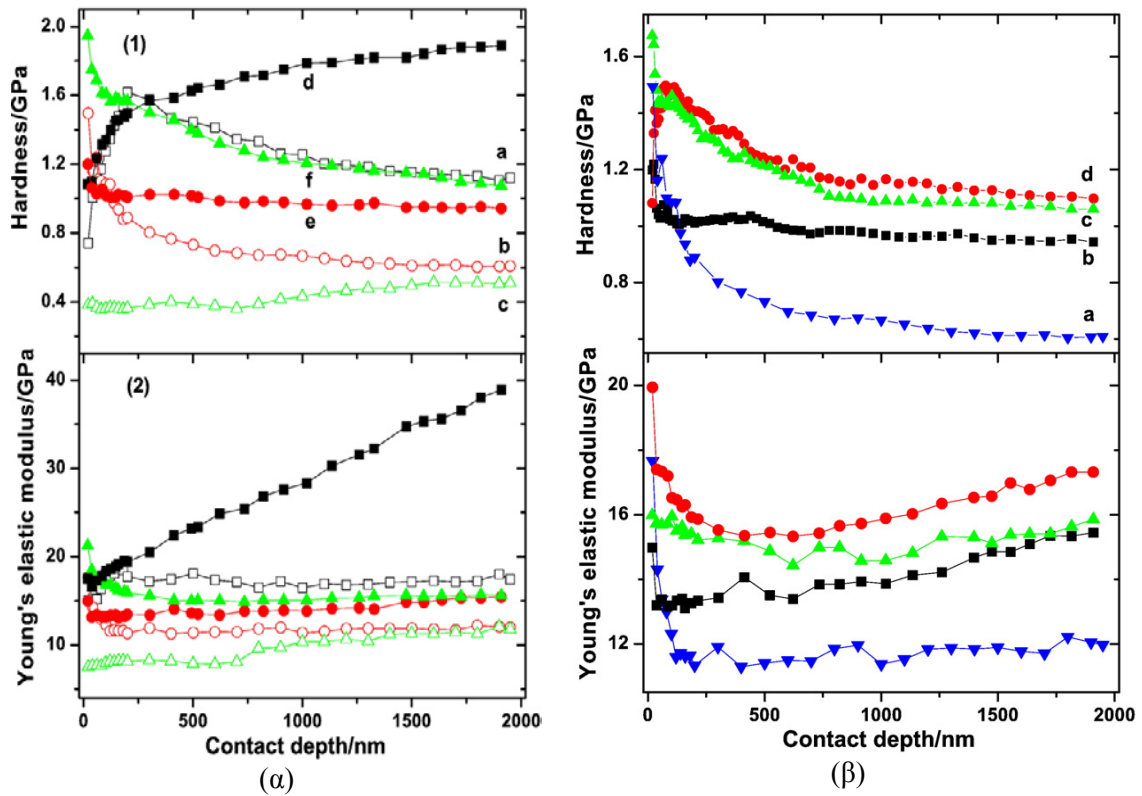
4.4 Μηχανικές ιδιότητες πορώδους πυριτίου

Λίγες είναι οι έρευνες που έχουν γίνει όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες του πορώδους πυριτίου, οι οποίες μάλιστα είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές του μονοκρυσταλλικού. Επίσης η χρήση του σε διάφορες εφαρμογές περιορίζεται από τη μηχανική αστάθεια του εύθραυστου αυτού υλικού. Ο D. Bellet αναφέρει για το μέτρο ελαστικότητας του πορώδους πυριτίου, ότι αυτό σαφώς εξαρτάται από τα επίπεδα doping (p+ και p-) καθώς και από το πάχος και τη δομή του πορώδους (μεγάλο πορώδες οδηγεί σε μικρές τιμές μέτρου ελαστικότητας) [27]. Στον Πίνακα 4.1 παρατίθενται τιμές του μέτρου ελαστικότητας μετρούμενες με διάφορες τεχνικές [27]. Οι D. Bellet et al. καταγράφουν ότι το μέτρο ελαστικότητας για ένα δείγμα p- type πορώδους πυριτίου παίρνει τιμές 5 φορές μικρότερες από τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας p+ type πορώδους πυριτίου με ίδιο ποσοστό πορώδους [30]. Επίσης αναφέρουν ότι η σχετική πυκνότητα (p_r) για διάφορα δείγματα p+ type πορώδους πυριτίου είναι σε καλή συμφωνία με το μοντέλο των Gibson και Ashby [32] το οποίο

δηλώνει ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι ανάλογο του p_r^2 (Εικόνα 4.7). Πιο πρόσφατες μελέτες καταδεικνύουν ότι το μέτρο ελαστικότητας του πορώδους πυριτίου εξαρτάται από την πυκνότητα του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε κατά την ανοδίωση. Όσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται, παρατηρείται μείωση του μέτρου ελαστικότητας [33]. Δίνονται τιμές για το μέτρο ελαστικότητας από 7 έως 18GPa περίπου [33]. Οι Duttagupta και Fauchet μετρώντας τη σκληρότητα (κατά Vickers) του πορώδους πυριτίου βρήκαν ότι εξαρτάται, όπως και το μέτρο ελαστικότητας, από το doping καθώς και από το ποσοστό του πορώδους [33]. Η σκληρότητα μειώνεται με την αύξηση του πορώδους, ενώ για το ίδιο ποσοστό πορώδους το p- PSi εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με το p+ PSi [34]. Οι Fang et al. μέτρησαν τις μηχανικές ιδιότητες του πορώδους πυριτίου με τη μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης για δείγματα πυριτίου με διαφορετικά ποσοστά πορώδους και διαφορετικές συνθήκες παρασκευής (Εικόνα 4.8) [35].



Εικόνα 4.7: Καμπύλη των τιμών του μέτρου ελαστικότητας (■) μετρημένες από δοκιμές νανοσκληρομέτρησης σε δείγματα p+ type πορώδους πυριτίου σε σχέση με την σχετική πυκνότητα (p_r) του υλικού. Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στο fitting $E_p = A p_r^2$ όπου $A = 120$ GPa και δείχνει τη συμφωνία με το μοντέλο των Gibson και Ashby. Δεδομένα μετρούμενα από διάφορες τεχνικές (◆) x-ray diffraction και (▲) acoustic investigation [30].



Εικόνα 4.8: Η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας δειγμάτων πορώδους πυριτίου σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης. (α): Δείγματα με πυκνότητα ρεύματος 40, 80 και 100 mA/cm² (a-c) και δείγματα με θερμοκρασία 300 °C (d-f), (β): Δείγματα με πυκνότητα ρεύματος 80 mA/cm²(a) και θερμοκρασίες 300, 450 και 600 °C (b-d) [34].

Στην παραπάνω έρευνα, αναφέρεται ότι η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται εκτός από την πυκνότητα του ρεύματος παρασκευής και από την θερμοκρασία της θερμικής οξείδωσης [35].

Πίνακας 4.1. Τιμές του μέτρου ελαστικότητας, μετρούμενα με διάφορες τεχνικές, δειγμάτων πορώδους πυριτίου με διαφορετικό ποσοστό πορώδους και διαφορετικού doping [27].

<i>Method of investigation</i>	<i>Doping type</i>	<i>Porosity (%)</i>	<i>Young's modulus (E)</i> <i>(GPa)</i>
<i>X-Ray diffraction [28]</i>	p+	34	41
		54	17
		72	11
<i>Acoustic techniques [29]</i>	p+	20	82,9
		28	60
		32	50,3
		35	36,2
		38	30,9
		47	18,5
<i>Nanoindentation [30]</i>	p+	36	50,9
		47	31,6
		60	18,8
		70	12
		80	5,5
		90	0,87
	p-	70	2,4
<i>Brilluin scattering [31]</i>	p+	30	54,6

Επίσης στις καμπύλες φορτίου-μετατόπισης του πορώδους πυριτίου δεν παρατηρούνται pop-ins και / ή pop-outs σε σύγκριση με εκείνες του κρυσταλλικού Si υπό τις ίδιες συνθήκες φορτίου. Ωστόσο, μπορεί να παρατηρηθεί μια αλλαγή στην κλίση των καμπυλών φόρτισης σε διάφορα δείγματα, η οποία είναι πιθανόν να οφείλεται στη μορφολογία τους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι μετασχηματισμοί φάσης του μονοκρυσταλλικού Si, κάτω από συνθήκες φόρτισης, είναι υπεύθυνοι για τις ασυνέχειες στις καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης. Μembranes πορώδους πυριτίου με ευθείς κάθετους πόρου έχουν μια δομή κηρήθρας και ο σκελετός τους αποτελείται από συμπαγές κρυσταλλικό Si, μία αλλαγή στην κλίση της καμπύλης φόρτισης μπορεί να ερμηνευθεί ως ένα πρώιμο στάδιο μετασχηματισμού φάσης. Αντίθετα, καμία αλλαγή στην κλίση παρατηρείται στα επιβαλλόμενα φορτία που

Κεφ. 4 Ανάπτυξη Πορώδους Πυριτίου

μελετώνται για δείγματα που η δομή τους είναι σα σφουγγάρι. Σε τέτοια δείγματα για να πραγματοποιηθεί μετατροπή φάσης, θα πρέπει να εφαρμοστούν υψηλότερες πιέσεις σε σχέση με αυτές που επιβάλλονται στο μονοκρυσταλλικό πυρίτιο [36]. Ως εκ τούτου δεν παρατηρούνται ασυνέχειες για τα δείγματα πορώδους πυριτίου στις καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης.

Βιβλιογραφία

- [1] Koltun M.M., Nature of film on surface of silicon photocell during anodic etching, *R Journal Phys Chem*, Vol 38, pp 381(1964).
- [2] O'Halloran G.M., Kuhl M., Sarro P.M., Gennissen P.T.J. and French P.J., New etchant for the fabrications of porous silicon, *Meetings Abstracts, Spring meeting of the Electrochemical Society*, Vol 96-1, pp 414(1996).
- [3] Dittrich T.h., Rauscher S., Timoshenko V.Yu, Rappich J., Sieber I., Flietner H. and Lewerenz H.J., Ultrathin luminescent nanoporous silicon on n-Si: pH dependent preparation in aqueous NH₄F solutions, *Appl Phys Lett*, Vol 67, No 8, pp 1134-1136 (1995).
- [4] Beckmann K.H., Investigation of the chemical properties of stain films on silicon by means of infrared spectroscopy, *Surface Science*, Vol 3, pp 324-332(1965).
- [5] Lin T., Sixta M.E., Cox J.N. and Delaney M.E., Optical studies of porous silicon, *Mat Res Soc Symp Proc*, Vol 298, pp 379-384(1993).
- [6] Shih S., Jung K.H., Hsieh T.Y., Sarathy J., Tsai C., Li K-H, Campbell J.C. and Kwong D.L., Photoluminescence and structure of chemically etched Si, *Mat Res Soc Symp Proc*, Vol 256, pp 27-30(1992).
- [7] Brumhead D., Canham L.T., Seekings D.M. and Tufton P.J., Gravimetric analysis of pore nucleation and propagation in anodised silicon, *Electrochimica Acta*, Vol 38, No 2/3, pp 191-197(1993).
- [8] Herino R., Bomchil G., Barla K. and Bertrand C., Porosity and pore size distribution of porous silicon layers, *J Electrochem Soc*, Vol 134, No 8, pp 1994 -2000(1987).
- [9] Halimaoui A., Porous silicon: material processing, properties and applications, in JC Vial and J Derrien (editors), *Porous silicon science and technology*, Springer-Verlag (1995).
- [10] Berger M.G., Poröses Silicium für die Mikrooptik: Herstellung, Mikrostruktur und optische Eigenschaften von Einzelschichten und Schichtsystemen, PhD Thesis, Forschungszentrum Jühlich GmbH(1996).
- [11] Canham L.T., Laser dye impregnation of oxidized porous silicon on silicon wafers, *Appl Phys Lett*, Vol 63, No 3, pp 337-339(1993).
- [12] Berbezier I. and Halimaoui A., A microstructural study of porous silicon, *J Appl Phys*, Vol 74, No 9, pp 5421-5425(1993).
- [13] Memming R. and Schwandt G., Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions, *Surface Science*, Vol 4, pp 109-124(1966).
- [14] Smith R.L. and Collins S.D., Porous silicon formation mechanisms, *J Appl Phys*, Vol 71, No 8, pp R1-R22(1992).
- [15] Theunissen M.J.J., Etch channel formation during anodic dissolution of n-type silicon in aqueous hydrofluoric acid, *J Electrochem Soc*, Vol 119, No 11, pp 351(1972).
- [16] Lehmann V., The physics of macropore formation in low doped n-type silicon, *J Electrochem Soc*, Vol 140, No 10, pp 2836-2843(1993).
- [17] Lehmann V. and Gösele U., Porous silicon formation: a quantum wire effect, *App Phys Lett*, Vol. 58, No 8, pp 856-858(1991).
- [18] Lehmann V., Jobst B., Muschik T., Kux A. and Petrova-Koch V., Correlation between optical properties and crystallite size in porous silicon, *Jpn J Appl Phys*, Vol. 32, Pt 1, No 5A, pp 2095-2099(1993).

- [19] Canham L.T., Houlton M.R., Leong W.Y., Pickering C. and Keen J.M., Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature, *J Appl Phys*, Vol 70, No 1, pp 422-431(1991).
- [20] Canham L.T. and Blackmore G.W., SIMS analysis of the contamination of porous silicon by ambient air, *Mat Res Soc Symp Proc*, Vol 256, pp 63-68(1992).
- [21] Loni A., Simons A.J., Cox T.I., Calcott P.D.J. and Canham L.T., Electroluminescent porous silicon device with an external quantum efficiency greater than 0.1% under CW operation, *Electronics Letters*, Vol 31 No 15, pp 1288-1289(1995).
- [22] Loni A., Defence Evaluation and Research Agency, St Andrews Road, Malvern, Worcs.
- [23] Canham L.T., Cullis A.G., Pickering C., Dosser O.D., Cox T.I. and Lynch T.P., Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying, *Nature*, Vol 368, pp 133-135(1994).
- [24] Badoz P.A., Bensahel D., Bomchil G., Ferrieu F., Halimaoui A., Perret P., Regolini J.I., Sagnes I. and Vincent G., Characterization of porous silicon: structural, optical and electrical properties, *Mat Res Soc Symp Proc*, Vol 283, pp 97-108(1993).
- [25] Searson P.C., Macaulay J.M. and Ross F.M., Pore morphology and the mechanism of pore Formation in n-type silicon, *J Appl Phys*, Vol 72, No 1, pp 253-258(1992).
- [26] A Loni, Defence Evaluation and Research Agency, St Andrews Road, Malvern, Worcs.
- [27] Bellet D., "elastic properties of porous silicon"(1997).
- [28] Barla K., Herino R., Bomchil G., Pfister J.C., Freund A., *J. Cryst. Growth*, vol.68, p.727(1984).
- [29] Da Fonseca R.J.M. et al, *J.Mater. Sci.* vol.30, p.359(1995).
- [30] Bellet D., Lamagnere P., Vincent A., Brechet Y., *J. Appl. Phys.*, Vol. 80, No. 7(1996).
- [31] Andrews G.T., Zuk J., Kiefte H., Clouter M.J., *Appl. Phys. Lett.*, vol.69, p.1217(1996).
- [32] L. J. Gibson and M. F. Ashby "Cellular Solids: Structure and Properties"(1988).
- [33] Duttagupta S.P., Fauchet P.M., "microhardness of porous silicon"(1997).
- [34] Oisten M.K. and Bergstrom P.L., *P hys. Status Solidi A* 206, No. 6, 1278–1281/DOI 10.1002/pssa.200881096(2009).
- [35] Fang Z., Hu M., Zhang W., Zhang X., Yang H., *Thin Solid Films* 517:2930–2935(2009).
- [36] Papadimitriou D., Raptis Y.S., Nassiopoulou A.G. *Phys Rev B* 58:14089(1998).

Κεφάλαιο 5 Νανοδιείσδυση

5.1 Εισαγωγικά

Λόγω του μικρού πάχους και της μεγάλης ακαμψίας των νανοδομημένων επικαλύψεων οι απαιτήσεις για τις μεθόδους μέτρησης των μηχανικών τους ιδιοτήτων αυξάνονται συνεχώς. Η *νανοδιείσδυση* ή *νανοσκληρομέτρηση* (*nanoindentation*) αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές μέτρησης των μηχανικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων και γενικότερα νανοδομημένων υλικών. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στη συνεχή εφαρμογή φορτίου στο δείγμα, μέσω ενός εγχαράκτη (*indenter*), με παράλληλη καταγραφή της μετατόπισης που προκαλείται σε αυτό. Από την ανάλυση των καμπύλων φόρτισης – μετατόπισης μπορούν να προσδιοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες, όπως η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας και η ακαμψία. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνική είναι πολυάριθμα, καθώς από τις καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης εξάγονται πολύτιμα συμπεράσματα για τις ιδιότητες του υλικού. Εντούτοις πολλές είναι οι δυσκολίες, τα προβλήματα και οι περιορισμοί που θέτει αυτή η τεχνική, όπως αναδεικνύονται στην ανάλυση που ακολουθεί [1-4].

5.2 Ανάπτυξη των σύγχρονων τεχνικών σκληρομέτρησης

Τα πειράματα διείσδυσης (*indentation*), ή αλλιώς σκληρομέτρησης, αναπτύχθηκαν πιθανότατα πρώτα από γεωλόγους. Η πρώτη τεκμηριωμένη ημι-ποσοτική δοκιμή σκληρότητας έγινε από τον Mohs το 1822, ο οποίος βασίστηκε στην ικανότητα ενός υλικού να χαράσσει ή να χαράσσεται από ένα άλλο υλικό. Αυτή η τεχνική της χάραξης (*scratch*) και οι παραλλαγές που ακολούθησαν είχαν το σοβαρό μειονέκτημα της εφαρμογής συνιστώσας δύναμης παράλληλης με την επιφάνεια, οπότε οι τριβολογικές ιδιότητες της επιφάνειας περιέπλεκαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων [1,5].

Το 1900 ο Brinell εισήγαγε τη δοκιμή Brinell, όπου ένας πολύ σκληρός σφαιρικός εγχαράκτης (*indenter*) ωθούταν κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος, και το αποτύπωμα μετρούταν ώστε να αποδοθεί η σκληρότητα σε μια σχετική κλίμακα. Ο ορισμός της σκληρότητας, που χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι και σήμερα, δόθηκε το 1908 από τον Meyer ως ο λόγος του φορτίου προς την προβαλλόμενη επιφάνεια της

εγχάραξης (projected area of indentation). Το 1908 και το 1925 πρωτοπαρουσιάστηκαν οι δοκιμές Ludwik και Vickers που χρησιμοποιούν κωνικούς και πυραμιδικούς εγχαράκτες, αντίστοιχα [1,5].

Η σκληρότητα είναι μια φαινομενολογική ιδιότητα του υλικού, εγγενής αλλά όχι θεμελιώδης. Στο *ASM Metals Handbook, Vol. 8: Mechanical Testing* αναφέρεται χαρακτηριστικά: «Ο ορισμός της σκληρότητας ποικίλλει ανάλογα με την πείρα και την κατάρτιση του ατόμου που διεξάγει τη σκληρομέτρηση. Για τον μεταλλειολόγο, η σκληρότητα είναι η αντίσταση στην εγχάραξη (indentation), για τον μηχανικό σχεδιασμού είναι μέτρο της τάσης ροής (flow stress), για τον μηχανικό διάβρωσης η αντίσταση στη φθορά, για τον γεωλόγο η αντίσταση στην χάραξη και για τον μηχανουργό η αντίσταση στην κοπή». Έτσι, η ακριβής περιγραφή των συνθηκών εξαγωγής μιας τιμής σκληρότητας είναι απαραίτητη [6].

Οι παραδοσιακές δοκιμές σκληρότητας περιλαμβάνουν συγκεκριμένους κανόνες διεξαγωγής των μετρήσεων. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι η Vickers, Knoop, Brinell και Rockwell. Εκτός από την τελευταία, όλες οι υπόλοιπες ορίζουν τη σκληρότητα ως το λόγο του φορτίου F που εφαρμόστηκε προς την επιφάνεια του αποτυπώματος A . Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, η σκληρότητα δεν μπορεί να μετρηθεί αν δεν υπάρξει παραμένον αποτύπωμα. Η επιφάνεια του αποτυπώματος μετράται συνήθως με οπτική μικροσκοπία. Ενώ, η δύναμη μπορεί να μετρηθεί με καλή ακρίβεια, το σφάλμα στη μέτρηση της επιφάνειας μπορεί να είναι μη αποδεκτά υψηλό, αν η επιφάνεια είναι μικρή και τα όριά της ασαφή [1,3].

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980, η ανάγκη για μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων λεπτών, σκληρών υμενίων αυξανόταν διαρκώς. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιούνταν με μικρές δυνάμεις, και ο προσδιορισμός του εμβαδού της επιφάνειας εγχάραξης γινόταν όλο και πιο δύσκολος. Αυτός ήταν ο κύριος λόγος για την ανάπτυξη μιας νέας τεχνικής σκληρομέτρησης, που βασιζόταν στην ανίχνευση του βάθους διείσδυσης (*depth sensing indentation* ή *nanoindentation* ή *instrumented indentation testing, IIT*). Σε αυτήν την τεχνική το βάθος και η δύναμη καταγράφονται ταυτόχρονα σε έναν κύκλο εγχάραξης (φόρτισης και αποφόρτισης). Η επιφάνεια που

χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας υπολογίζεται από βάθος επαφής [1,3,5].

Ωστόσο, το πλεονέκτημα της μη άμεσης μέτρησης της επιφάνειας εγείρει νέα προβλήματα. Ο ευκολότερος τρόπος για να προσδιοριστεί η επιφάνεια είναι να υποτεθεί ότι η ακίδα του εγχαράκτη έχει ιδανικό σχήμα και να υπολογιστεί από το μέγιστο βάθος διείσδυσης βάση της ιδανικής γεωμετρίας. Όμως, οι αποκλίσεις της ακίδας από την ιδανική γεωμετρία είναι σημαντικές, και γίνονται σημαντικότερες με την μείωση του βάθους διείσδυσης. Επιπλέον, η υπολογιζόμενη επιφάνεια επαφής, σε αντίθεση με τον παραδοσιακό ορισμό της σκληρότητας, είναι συνάρτηση τόσο των πλαστικών όσο και των ελαστικών ιδιοτήτων του υλικού, κάτι που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην ανάλυση των δεδομένων [1,3,5].

Από το σημείο αυτό, οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη ή/και στη βελτίωση μεθόδων για την ανάλυση των δεδομένων που προκύπτουν από την τεχνική νανοσκληρόμετρησης. Η μέθοδος για τον προσδιορισμό της σκληρότητας, του μέτρου ελαστικότητας και της ακαμψίας, με την ευρύτερη αποδοχή, είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Oliver και Pharr [7], οι οποίοι στηρίχθηκαν στις μελέτες των Doerner και Nix [8]. Η μέθοδος Oliver - Pharr έχει καθιερωθεί ως *de facto* πρότυπο από το 1992 και ενσωματώθηκε στο πρότυπο ISO 14577:2002 για τις νανοσκληρομετρήσεις.

Αν και το επίπεδο ανάπτυξής τους δεν είναι το ίδιο υψηλό με αυτό των μεθόδων προσδιορισμού της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας, έχουν προταθεί μέθοδοι που αξιοποιούν δεδομένα ΠΤ για την εκτίμηση του ορίου διαρροής και τα χαρακτηριστικά ενδοσκλήρυνσης των μετάλλων [9-11], του μέτρου απώλειας και του μέτρου αποθήκευσης των πολυμερών [12,13], και παραμέτρων ερπυσμού, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης ερπυσμού [14-18]. Επίσης, η ΠΤ έχει χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της δυσθραυστότητας (fracture toughness) υλικών μέσω οπτικών μετρήσεων του μήκους ρωγμής στα άκρα αποτυπωμάτων που γίνονται με αιχμηρούς εγχαράκτες [19-21].

5.3 Θεωρητική Ανάλυση των Μετρήσεων Νανοδιείσδυσης

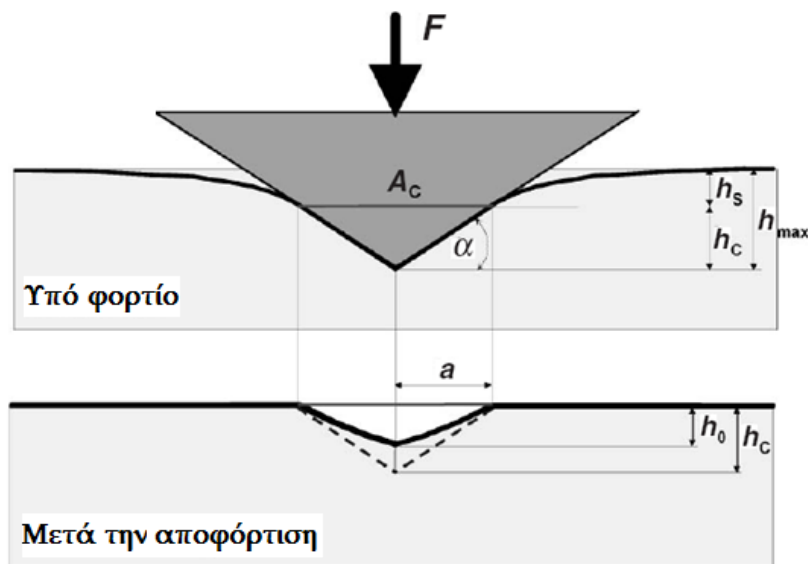
5.3.1 Μέθοδος Oliver – Pharr για εγχαράκτες αξονικής συμμετρίας

5.3.1.1 Πλήρως ελαστική θεώρηση

Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζεται η εντύπωση με κωνικό ή πυραμιδικό εγχαράκτη κατά τη μέγιστη φόρτιση και μετά την αποφόρτιση. Η παραμόρφωση (deformation) στα πειράματα ΙΙΤ μετράται μέσω της μετατόπισης h της επιφάνειας του δείγματος. Η μέγιστη μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος, h_{\max} , μπορεί να μετρηθεί μόνο συμπεριλαμβάνοντας την παραμόρφωση του εγχαράκτη. Αν θεωρήσουμε άκαμπτο εγχαράκτη (rigid indenter), η μέγιστη μετατόπιση οφείλεται στην ελαστική και την πλαστική μετατόπιση, δηλαδή [1-3]:

$$h_{\max} = h_s + h_c$$

Εξίσωση 5.1



Εικόνα 5.1. Εγχαράξη με κωνικό ή πυραμιδικό εγχαράκτες κατά τη μέγιστη φόρτιση φόρτιση (πάνω) και μετά την αποφόρτιση (κάτω) με βάση το μοντέλο Oliver - Pharr [1].

Προκειμένου να επανακτήσουμε τη συμβατότητα της παραδοσιακής σκληρότητας με αυτήν που θα μετρηθεί από το ΙΙΤ πείραμα, αυτό που χρειάζεται να προσδιοριστεί είναι η επιφάνεια του αποτυπώματος μετά την αποφόρτιση. Οι παραδοχές που γίνονται αρχικά είναι [1]:

Παραδοχή 1: Η επιφάνεια επαφής υπό μέγιστη φόρτιση και η επιφάνεια του αποτυπώματος μετά την αποφόρτιση είναι ίσες. Σε μια πρώτη προσέγγιση, δεν υπάρχει ελαστική αποκατάσταση στο επίπεδο επαφής ($h_c = h_0$) και η διάμετρος του εγχαρασόμενου σχήματος δεν αλλάζει με την αφαίρεση του φορτίου.

Παραδοχή 2: Οι πλαστικές και ελαστικές παραμορφώσεις δεν επηρεάζουν η μία την άλλη. Το μέτρο *Young* είναι το ίδιο τόσο για τις παραμορφωμένες και μη περιοχές του υλικού. Η ελαστική παραμόρφωση πάνω από την περιοχή επαφής είναι η ίδια, ανεξαρτήτως πλαστικής παραμόρφωσης.

Παραδοχή 3: Η τραχύτητα της επιφάνειας, καθώς και φαινόμενα συσσώρευσης (pile-up effects) ή μη αναστρέψιμης (πλαστικής) βύθισης (sink-in effects) θεωρούνται αμελητέα.

Παραδοχή 4: Ο εγχαράκτης είναι άκαμπτος.

Οι παραδοχές αυτές θα εξεταστούν αναλυτικότερα αργότερα.

Αν είναι γνωστό το σχήμα της ακίδας του εγχαράκτη, τότε, με την Παραδοχή 1, η παραμένουσα επιφάνεια του αποτυπώματος μπορεί να υπολογιστεί από το βάθος επαφής κατά τη μέγιστη φόρτιση, h_c , με την προϋπόθεση ότι μπορούμε να προσδιορίσουμε την ελαστική παραμόρφωση της περιοχής πάνω από την περιοχή επαφής, h_s [3,7,8].

Το πρόβλημα, λοιπόν, ανάγεται στον προσδιορισμό της ελαστικής παραμόρφωσης. Ανατρέχοντας στη θεωρία των πλήρως ελαστικών επαφών, ο Sneddon χρησιμοποίησε τα μοντέλα των Hertz και Boussinesq για την εξαγωγή μιας γενικευμένης σχέσης του φορτίου P ως προς τη μετατόπιση h για άκαμπτο εγχαράκτη με αξονική συμμετρία που ωθείται σε ένα ελαστικό υλικό. Ο μόνος περιορισμός για το στερεό εγχαράκτη είναι να περιγράφεται ως στερεό εκ περιστροφής μιας ομαλής συνάρτησης. Βασική παραδοχή είναι ότι η περιοχή επαφής είναι αρκετά μικρή σε σχέση με τις διαστάσεις των υλικών, ώστε οι τάσεις που αναπτύσσονται στην περιοχή αυτή να μην εξαρτώνται ισχυρά από το ακριβές σχήμα των σωμάτων ή τον τρόπο που υποστηρίζονται (elastic half-spaces). Η γενικευμένη σχέση του Sneddon δίνει για κύλινδρο ακτίνας a και για κώνο γωνίας φ αντίστοιχα [22,23]:

$$P = \frac{4 \mu \alpha}{1 - \nu} h \quad \text{Εξίσωση 5.2}$$

$$P = \frac{4 \mu \cot \phi}{\pi (1 - \nu)} h^2 \quad \text{Εξίσωση 5.3}$$

όπου μ : το μέτρο διάτμησης (shear modulus)
 ν : ο λόγος του Poisson

Προκειμένου να προσδιοριστεί ο λόγος της ελαστικής παραμόρφωσης πάνω από την περιοχή επαφής προς τη συνολική ελαστική παραμόρφωση χρησιμοποιούνται οι αντίστοιχες αναλυτικές σχέσεις του Sneddon. Για παράδειγμα, για έναν κώνο [1,7]:

$$w(r) = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{r}{\alpha} \right) \alpha \tan \alpha \quad \text{για } r \leq \alpha \quad \text{Εξίσωση 5.4α}$$

$$w(x) = \frac{-2h}{\pi \alpha} \left(\alpha \sin^{-1} \left(\frac{a}{\rho} \right) - r + \sqrt{r^2 - a^2} \right) \quad \text{για } r > \alpha \quad \text{Εξίσωση 5.4β}$$

όπου r : η αξονική θέση ($r = 0$ στο κέντρο της επαφής)
 a : η ακτίνα επαφής

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει:

$$\frac{h_s}{h_{\max}} = 1 - 2\pi \quad \text{Εξίσωση 5.5}$$

Συνεπώς για οποιοδήποτε στερεό εκ περιστροφής για το οποίο είναι γνωστές οι αναλυτικές σχέσεις από τη θεωρία ελαστικής επαφής και άρα ο λόγος $h_s / h_{\max,e}$ (έστω X), το βάθος επαφής μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση, λαμβάνοντας υπόψη ότι $h_{\max} = h_{\max,e} + h_0$:

$$h_c = h_{\max} (1 - X) + X h_o \quad \text{Εξίσωση 5.6}$$

Θεωρώντας ότι είναι γνωστή η συνάρτηση επαφής $A_c = f(h_c)$, η σκληρότητα δίνεται από τη σχέση:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad \text{Εξίσωση 5.7}$$

Η πρώτη παράγωγος dP/dh στο h_{\max} καλείται *ακαμψία της επαφής* (*contact stiffness, S*). Η ακαμψία, S , μπορεί να προσδιοριστεί με προσαρμογή των δεδομένων της καμπύλης αποφόρτισης. Οι Oliver και Pharr έδειξαν ότι διαφορίζοντας τις αναλυτικές σχέσεις φορτίου– μετατόπισης του Sneddon για εγχαράκτες με σχήμα στερεού εκ περιστροφής μπορεί να προσδιοριστεί το μέτρο ελαστικότητας, εάν είναι γνωστή η επιφάνεια επαφής, μέσω της σχέσης [24]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad \text{Εξίσωση 5.8}$$

Η εξαγωγή αυτής της σχέσης βασίστηκε στην Παραδοχή 4. Σε μια πραγματική μέτρηση, όμως, ο εγχαράκτης παραμορφώνεται ελαστικά. Η ενσωμάτωση της παραμόρφωσης του εγχαράκτη στο μοντέλο γίνεται με βάση τη γενική σχέση από τη θεωρία της ελαστικότητας, που δίνει το λόγο των παραμορφώσεων στην διεύθυνση εφαρμογής της δύναμης δύο σωμάτων αυθαίρετου σχήματος των οποίων η επιφάνεια επαφής είναι κάθετη στη διεύθυνση της δύναμης [1]:

$$\frac{w_i}{w_s} = \frac{(1 - \nu_i^2) E_s}{(1 - \nu_s^2) E_i} \quad \text{Εξίσωση 5.9}$$

όπου ν : ο λόγος Poisson

E : το μέτρο Young

i, s : δείκτες για τον εγχαράκτη και το δείγμα, αντίστοιχα

Με βάση αυτή τη σχέση ορίζεται το *σύνθετο μέτρο ελαστικότητας* E_r (*reduced modulus*) [3,4]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} \quad \text{Εξίσωση 5.10}$$

και η Εξ. 5.8 τροποποιείται αντίστοιχα [3-5]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} E_r \quad \text{Εξίσωση 5.11}$$

Οι Oliver και Pharr πρότειναν τη χρησιμοποίηση του παράγοντα ε για τον προσδιορισμό του βάθους διείσδυσης. Συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι για εγχαράκτες με σχέση φορτίου – μετατόπισης του τύπου $P = a h^n$, όπως κωνικοί ή κυλινδρικοί (βλ. Εξ. 5.2-3) ισχύει [7]:

$$\frac{P}{S} = \frac{P}{\left(\frac{dP}{dh}\right)} = \frac{a h^n}{a n h^{n-1}} = \frac{h}{n} \quad \text{Εξίσωση 5.12}$$

Η Εξ. 5.12 αφορά μόνο τις ελαστικές παραμορφώσεις άρα:

$$\frac{P_{\max}}{S_{\max}} = \frac{h_{\max}}{n} \quad \text{Εξίσωση 5.13}$$

Ορίζοντας τον παράγοντα ε ως [7]:

$$\varepsilon = n \left(\frac{h_s}{h_{\max}} \right) \quad \text{Εξίσωση 5.14}$$

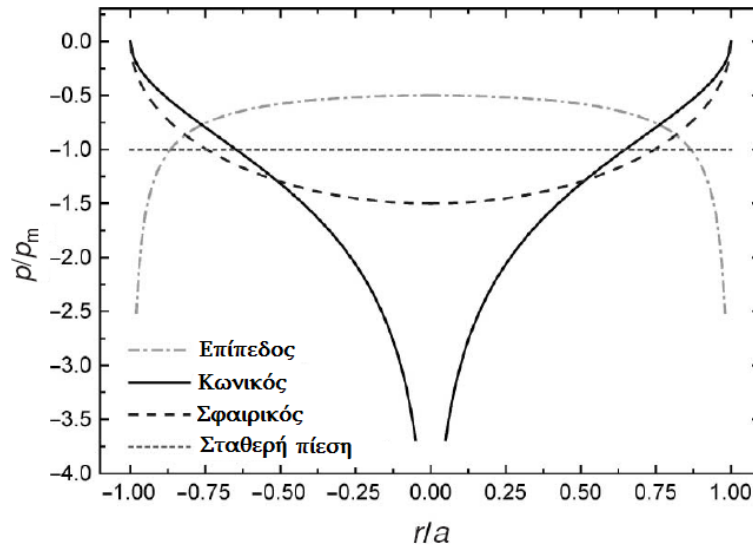
προκύπτει η σχέση:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S_{\max}} \quad \text{Εξίσωση 5.15}$$

5.3.1.2 Ελαστοπλαστική θεώρηση

Η ανάλυση που προηγήθηκε αναφέρεται σε πλήρως ελαστική παραμόρφωση. Το ερώτημα που εγείρεται τώρα είναι αν η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί για

ελαστοπλαστικές εγχαράξεις. Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζεται η κατανομή της πίεσης στην περιοχή της επαφής για διάφορες γεωμετρίες εγχαράκτων.



Εικόνα 5.2. Κατανομή της πίεσης (p_m) στην περιοχή της επαφής ακτίνας a για πλήρως ελαστική επαφή [1].

Για κώνο, η πίεση στο κέντρο της επαφής γίνεται άπειρη. Άπειρη, επίσης, είναι η πίεση στα άκρα της επαφής για επίπεδο εγχαράκτη. Κανένα υλικό δεν μπορεί να αντισταθεί σε τέτοια πίεση, και προκαλείται πλαστική ροή που μειώνει την πίεση σημαντικά. Η ακριβής κατανομή της πίεσης μετά από την πλαστική παραμόρφωση δεν είναι γνωστή, αλλά μπορεί να εκτιμηθεί με μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Modeling, FEM). Ωστόσο, στοιχεία για την κατανομή της πίεσης μπορούν να εξαχθούν από ανάλυση της καμπύλης αποφόρτισης. Οι Oliver και Pharr έχουν δείξει ότι η καμπύλη αποφόρτισης για ελαστοπλαστικές εγχαράξεις μπορεί να περιγραφεί από μια συνάρτηση της μορφής [1,7,25]:

$$P = K(h - h_o)^n \quad \text{Εξίσωση 5.16}$$

Για πειράματα με εγχαράκτες γεωμετρίας Berkovich οι τιμές που βρέθηκαν για τον εκθέτη, n , ήταν μεταξύ 1.2 και 1.6, ενώ η καλύτερη τιμή για τον παράγοντα ε ήταν 0.75, που αντιστοιχεί σε n ίσο προς 1.5. Ο εκθέτης αυτός αντιστοιχεί σε σφαιρικό εγχαράκτη, αντί για πυραμιδικό ($n = 2$). Ο λόγος είναι η αλλαγή της κατανομής της πίεσης λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης. Παρότι χρησιμοποιήθηκε πυραμιδικός

εγχαράκτης, η κατανομή της πίεσης προσεγγίζει αυτή ενός σφαιρικού εγχαράκτη. Η παρατήρηση αυτή έχει επιβεβαιωθεί από υπολογισμούς με FEM [26]. Συνεπώς, η ελαστοπλαστική θεώρηση απαιτεί τροποποίηση του παράγοντα ε για τον υπολογισμό του πραγματικού βάθους επαφής από την Εξ. 5.15. Το πρότυπο ISO 14577 προτείνει τιμή 0.75 για εγχαράξεις με Vickers και Berkovich, όμως αυτή είναι μια προσέγγιση και, ανάλογα με το υλικό, οι αποκλίσεις μπορεί να είναι σημαντικές [1,7]. Οι Woïrgard et al. πρότειναν μία συνάρτηση υπολογισμού του ε που εξαρτάται μόνο από τον εκθέτη n [27,28]:

$$\varepsilon(n) = n \left[1 - \frac{2(n-1)\Gamma\left(\frac{n}{2(n-1)}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2(n-1)}\right)} \right] \quad \text{Εξίσωση 5.17}$$

5.3.2 Μέθοδος Oliver – Pharr για εγχαράκτες μη αξονικής συμμετρίας

Στα πειράματα νανοσκληρομέτρησης κυριαρχεί η χρήση εγχαράκτων μη αξονικής συμμετρίας. Αρχικά, χρησιμοποιούταν εκτενώς η τετραγωνική πυραμίδα Vickers, λόγω της συμβατότητάς της με τις κλασσικές μεθόδους σκληρομέτρησης (Vickers Hardness). Λόγω, όμως, του γεγονότος ότι τα 4 επίπεδα δεν συγκλίνουν σε ένα σημείο, γρήγορα επικράτησε η χρήση της τριγωνικής πυραμίδας Berkovich, λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας κατασκευής αιχμηρής ακίδας (μικρότερης καμπυλότητας). Επιπλέον, η Berkovich έχει τον ίδιο λόγο επιφάνειας προς βάθος διείσδυσης με τη Vickers, καθιστώντας έτσι τα αποτελέσματα, στο μέτρο του δυνατού, συγκρίσιμα με αυτά της Vickers [1,3-5]. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται Berkovich εγχαράκτης, ως εκ τούτου η ανάλυση θα επικεντρωθεί σε σχετικές μελέτες.

Η ισχύς της μεθόδου Oliver – Pharr για εγχαράκτες μη αξονικής συμμετρίας δεν έχει αποδειχθεί μαθηματικά. Ωστόσο, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες προσαρμογής της μέσω κλασσικών μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης και, πιο πρόσφατα, πεπερασμένων στοιχείων (FEM), για πλήρως ελαστική επαφή. Από τις πρώτες και πιο γνωστές μελέτες, ήταν αυτή του King, ο οποίος κατέληξε μέσω αριθμητικής ανάλυσης στην

προσαρμογή της Εξ. 5.11 μέσω μιας σταθεράς β εξαρτώμενης από τη γεωμετρία του εγχαράκτη [29]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{A_c} E_r \quad \text{Εξίσωση 5.18}$$

όπου $\beta = 1.000$ για κυκλική επιφάνεια επαφής

$\beta = 1.034$ για τριγωνική επιφάνεια επαφής

$\beta = 1.012$ για τετραγωνική επιφάνεια επαφής.

Με μια παρόμοια ανάλυση, ο Bilodaev βρήκε μια προσεγγιστική λύση για πυραμιδικούς εγχαράκτες [30]. Οι Vlassak και Nix ακολουθώντας μια παρόμοια μέθοδο με αυτήν του King, αλλά με ανισοτροπική θεώρηση του δείγματος, βρήκαν ότι το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίζεται με τριγωνικό εγχαράκτη είναι 5-6% υψηλότερο από το αντίστοιχο για εγχαράκτες με αξονική συμμετρία και μεταβάλλεται ελάχιστα με τον προσανατολισμό του εγχαράκτη στο επίπεδο εγχάραξης [31]. Οι Giannakopoulos et al. σύγκριναν τα αποτελέσματα για την ακαμψία μέσω μιας πολύ ακριβούς FEM ανάλυσης για Berkovich με αυτά της Εξ 5.16 του King και βρήκαν ότι η απόκλιση κυμαίνεται μέχρι 5% [32]. Οι Gao και Wu απέδειξαν ότι η ακαμψία επαφής ενός στρωματικού υλικού δεν εξαρτάται ισχυρά από το σχήμα της κάθετης τομής του εγχαράκτη, εάν αυτό δεν αποκλίνει πολύ από κύκλο [33]. Ο Hendrix έχει προσδιορίσει την τιμή του β θεωρώντας σταθερό προφίλ πίεσης επαφής για τριγωνική και τετραγωνική επαφή [34].

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.1, η μικρότερη διόρθωση προκύπτει από τη θεώρηση σταθερής πίεσης του Hendrix. Όπως, όμως, προαναφέρθηκε, οι άπειρες πιέσεις στην ακίδα θα μειωθούν από την πλαστική παραμόρφωση, άρα αυτή είναι η πιθανότερη κατανομή της πίεσης. Για αυτό το λόγο, στο πρότυπο ISO 14577 προτείνεται να μη χρησιμοποιείται διόρθωση για Berkovich εγχαράκτες ($\beta=1$). Στην πραγματικότητα, είναι πιθανές αποκλίσεις από την τιμή 1 για υλικά υψηλής ελαστικότητας, με μικρή πλαστική ζώνη, όμως το σφάλμα που υπεισέρχεται είναι μικρότερο του 5%.

Πίνακας 5.1: Τιμές του διορθωτικού παράγοντα μη αξονικής συμμετρίας για τριγωνικό σχήμα κάθετης τομής εγχαράκτη.

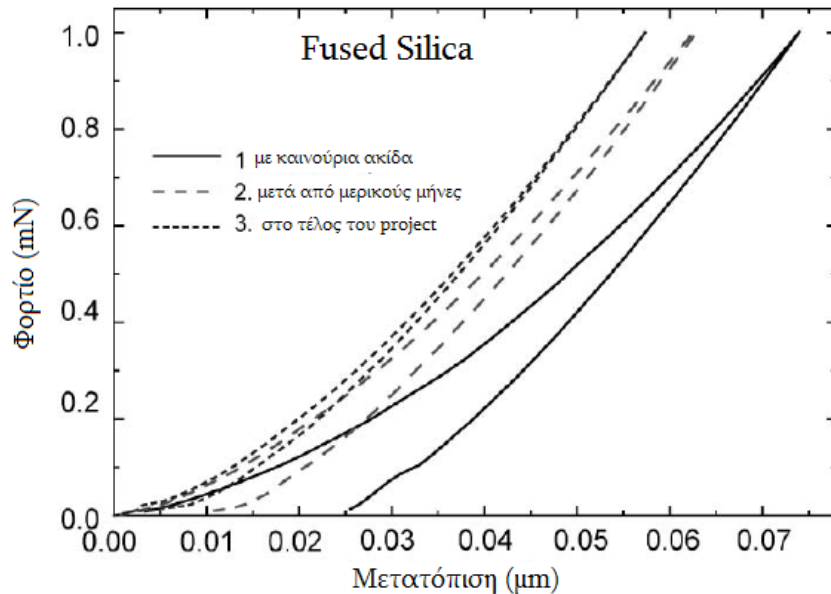
Μέθοδος	Τιμή β	Εγχαράκτες	Αναφορά
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1.034	Flat Punch (επίπεδος)	29
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1.055	Πυραμιδικός (Berkovich)	35
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1.136	Πυραμιδικός (Berkovich)	32
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1.141	Πυραμιδικός	30
Αναλυτικά, Ελαστική Ανισοτροπική θεώρηση	1.058	Flat Punch (επίπεδος)	31
Σταθερή πίεση στην περιοχή επαφής	1.0226	-	34

5.3.3 Βελτιώσεις – Διορθώσεις της Μεθόδου Oliver - Pharr

1. Υπολογισμός επιφάνειας επαφής – Επίδραση της καμπυλότητας της ακίδας:

Από την ανάλυση που προηγήθηκε για τη μέθοδο Oliver - Pharr είναι φανερή η σημασία του ακριβούς υπολογισμού της επιφάνειας επαφής προκειμένου να υπολογιστούν οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Για ιδανικές συνθήκες, η επιφάνεια επαφής υπολογίζεται μέσω των γεωμετρικών σχέσεων που ισχύουν για κάθε σχήμα εγχαράκτη. Ωστόσο, κανένας εγχαράκτης δεν μπορεί να παρασκευαστεί με ιδανικά αιχμηρό άκρο. Οι πραγματικοί εγχαράκτες έχουν ακίδες με καμπυλότητα από 50 nm ως αρκετά εκατοντάδες nm. Το πρότυπο ISO 14577 θέτει τα 200 nm ως άνω όριο για μετρήσεις στη νανοκλίμακα. Ακίδες με καμπυλότητα μικρότερη από 100 nm μπορούν να κατασκευαστούν μόνο με ειδικές μεθόδους. Η καμπυλότητα της ακίδας αυξάνεται κατά τη χρήση του εγχαράκτη λόγω φθοράς (βλ.Εικόνα 5.3). Δύο βασικές κατηγορίες μεθόδων υπολογισμού της συνάρτησης επιφάνειας υπάρχουν: α) άμεση μέτρηση μέσω AFM και β) έμμεσα υπολογίζοντας τη συνάρτηση $A_c = f(h_c)$ μέσω εγχαράξεων σε ιστροπικό υλικό γνωστού μέτρου ελαστικότητας. Η δεύτερη μέθοδος, και συγκεκριμένα αυτή των Oliver-Pharr, εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία [1,7]. Πρέπει να σημειωθεί ότι πρόσφατα προτάθηκε από τον Oliver [36], και βελτιώθηκε από τους Troyon et al. [37], μια εναλλακτική μέθοδος υπολογισμού του μέτρου ελαστικότητας που δεν απαιτεί υπολογισμό της επιφάνειας επαφής, η

οποία βασίζεται στον υπολογισμό της ακαμψιάς τόσο από την καμπύλη φόρτισης, όσο και από την καμπύλη αποφόρτισης (*two – slope method*).



Εικόνα 5.3. Επίδραση της φθοράς (αύξηση της καμπυλότητας) της ακίδας του εγχαράκτες [1].

Η καμπυλότητα της ακίδας έχει σχετιστεί με τη μετάβαση από την πλήρως ελαστική στην ελαστοπλαστική συμπεριφορά. Όσο πιο αιχμηρή είναι η άκρη της ακίδας τόσο πιο γρήγορα (σε μικρότερα φορτία) θα εμφανιστεί η μετάβαση. Το φαινόμενο αποδίδεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση τάσεων, η οποία ευνοεί την έναρξη πλαστικής ροής [5,38].

2. **Ακτινική παραμόρφωση:** Στην ανάλυση που προηγήθηκε (μέθοδος Oliver – Pharr) θεωρήθηκε ότι η διάμετρος της επαφής δεν αλλάζει μετά την αποφόρτιση. Αυτή η προσέγγιση είναι αρκετά ακριβής για μαλακά υλικά. Για υλικά με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας η ελαστική επαναφορά μπορεί να συνοδεύεται από σημαντική αλλαγή στην ακτίνα επαφής. Για εγχαράκτες με αξονική συμμετρία η ακτινική παραμόρφωση μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά με βάση τις σχέσεις από τη θεωρία της ελαστικότητας [1]. Επίσης, οι Bolshakov et al. έδειξαν ότι, λόγω των παραδοχών και των οριακών συνθηκών με τις οποίες εξήχθησαν οι σχέσεις του Sneddon, χρειάζεται μια διόρθωση στην Εξ. 5.11, καθώς το σχήμα της επιφάνειας επαφής σε κάθετη τομή ως προς την επιφάνεια του δείγματος δεν είναι γραμμικό, αλλά τοξοειδές. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο με αιχμηρούς εγχαράκτες και εξαρτάται από το λόγο Poisson του υλικού [39]. Οι Hay et al.

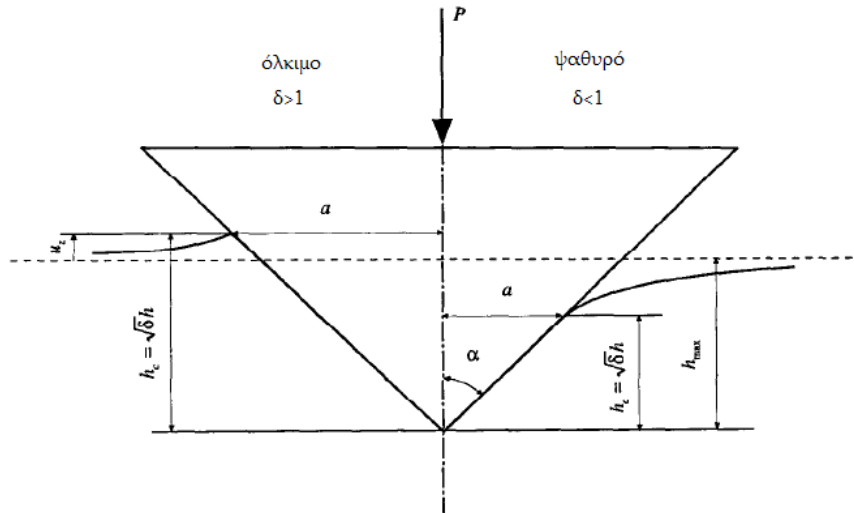
πρότειναν έναν διορθωτικό παράγοντα γ για την Εξ. 5.11 που είναι συνάρτηση της γωνίας κεντρικού άξονα του εγχάρακτη και του λόγου Poisson του υλικού [3,40].

Ωστόσο, ο λόγος Poisson στις περισσότερες περιπτώσεις νανοσκληρομετρήσεων δεν είναι γνωστός εκ των προτέρων ή αν είναι, η ακρίβειά του είναι αμφίβολη. Τέλος, για να εφαρμοστεί σωστά η διόρθωση αυτή, θα πρέπει η παράμετρος γ του πρότυπου υλικού να ληφθεί υπόψη κατά τον προσδιορισμό της συνάρτησης $A_c = f(h_c)$ (area function method). Στην περίπτωση που δεν εφαρμόζεται η διόρθωση, το σφάλμα θα είναι τόσο μεγαλύτερο, όσο περισσότερο διαφέρουν οι λόγοι Poisson του μετρούμενου δείγματος και του πρότυπου υλικού που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συνάρτησης επιφάνειας επαφής.



3. Φαινόμενα Συσσώρευσης (Pile-Up Effects): Στη μέθοδο Oliver–Pharr για τον προσδιορισμό του βάθους επαφής συνυπολογίζεται η ελαστική βύθιση της επιφάνειας γύρω από την περιοχή επαφής (sink-in), αλλά το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή η συσσώρευση υλικού (pile-up) δεν λαμβάνεται υπόψη. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 5.4, στην περίπτωση της συσσώρευσης υλικού, το βάθος επαφής είναι μεγαλύτερο από το μέγιστο βάθος που μετράται, οδηγώντας σε σημαντικά σφάλματα στον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων. Οι Marx και Balke περιέγραψαν το φαινόμενο φορμαλιστικά με τον παράγοντα δ [41]:

$$h_c = \sqrt{\delta} h_{\max}, \quad \delta < 1: \text{sink-in}, \quad \delta > 1: \text{pile-up} \quad \text{Εξίσωση 5.19}$$



Εικόνα 5.4. Επίδραση των φαινομένων βύθισης και συσσώρευσης στο βάθος επαφής [41].

Το φαινόμενο της συσσώρευσης αναμένεται να είναι σημαντικό σε μαλακά, όλκιμα υλικά. Σε σκληρά, ψαθυρά υλικά η βύθιση είναι η επικρατούσα συμπεριφορά. Πρόσφατα οι Oliver και Pharr μελέτησαν την αξιοπιστία της μεθόδου τους σε σχέση με τα φαινόμενα συσσώρευσης, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο το λόγο h_f / h_{max} . Βρήκαν ότι η μέθοδος προβλέπει με ακρίβεια τις ιδιότητες για υλικά με $h_f / h_{max} < 0.7$ και για υλικά που ενδοτραχύνονται κατά την εγχάραξη. Για μεγαλύτερες τιμές του λόγου τα φαινόμενα συσσώρευσης γίνονται σημαντικά και η ακρίβεια μειώνεται [42]. Ειδικά για εγχαράξεις με Berkovich, ο Larsson μέσω υπολογισμών FEM βρήκε ότι η παραμόρφωση που προκαλείται τείνει να δίνει συσσωρεύσεις στα μέσα των πλευρών και βυθίσεις στις γωνίες, οπότε αλληλοαναιρούνται συνολικά.

5.3.4 Βελτιώσεις – Διορθώσεις της Τεχνικής Νανοδιείσδυσης

1. **Ακαμψία οργάνου:** Για ορισμένα υλικά η ακαμψία του οργάνου μπορεί να είναι συγκρίσιμη με την ακαμψία του μετρούμενου υλικού, εισάγοντας σφάλματα στη μετρούμενη μετατόπιση. Έτσι, προκειμένου να ληφθούν αξιόπιστες μετρήσεις θα πρέπει να προσδιοριστεί η ακαμψία του οργάνου. Χρησιμοποιώντας το αντίστροφο της ακαμψίας μέγεθος (*compliance*) [2]:

$$C_t = C_f + C_s \quad \text{Εξίσωση 5.20}$$

όπου f , s , t : οι δείκτες για το όργανο, το πρότυπο δείγμα και το συνολικό αντίστροφο της ακαμψίας, αντίστοιχα.

Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί για τον υπολογισμό της ακαμψίας του οργάνου. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία αναφέρεται αναλυτικά παρακάτω.

2. **Θερμική Μετατόπιση (Thermal Drift):** Είναι γνωστό ότι οι μετρήσεις μήκους επηρεάζονται από τη θερμική διαστολή του οργάνου και του δείγματος που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη μια διόρθωση για τη θερμική μετατόπιση. Οι τυπικοί χρόνοι διάρκειας μιας μέτρησης νανοεγχάραξης (φόρτιση, αποφόρτιση, χρόνος σταθεροποίησης -holding time- στο μέγιστο φορτίο) κυμαίνονται από 30 ως 300 s. Σε αυτό το χρόνο το βάθος δε θα πρέπει να μεταβάλλεται πάνω από 1 nm εξαιτίας θερμικών φαινομένων. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία στο χώρο κατά το χρόνο διεξαγωγής της μέτρησης δε θα πρέπει να μεταβάλλεται πάνω από 1 mK, κάτι που δεν είναι εφικτό για κανένα ανοιχτό σύστημα. Έτσι, συνήθως το όργανο υπολογίζει την μετατόπιση που οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια του πειράματος [1,4,5].
3. **Μηδενικό Σημείο (Zero Point):** Η μέτρηση της μετατόπισης ξεκινάει από το σημείο πρώτης επαφής του εγχαράκτη με το δείγμα. Ο καθορισμός αυτού του σημείου επηρεάζει όλη την καμπύλη φορτίου-μετατόπισης. Η σωστή ανίχνευση της επιφάνειας του δείγματος δεν είναι εύκολη, ειδικά στην νανοκλίμακα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται γενικά είναι δύο:

- Στην πρώτη, φορτίο και βάθος καταγράφονται και το πρώτο σημείο επαφής καθορίζεται από την πρώτη αύξηση της δύναμης. Το σκαλοπάτι αυτό πρέπει να είναι αρκετά μικρό ώστε η αβεβαιότητα προσδιορισμού του σημείου μηδέν να είναι ικανοποιητικά μικρή. Σε αντίθετη περίπτωση, χρειάζεται μια κατάλληλη προεκβολή των δεδομένων.
- Η δεύτερη μέθοδος ανιχνεύει την επιφάνεια στο σημείο που η ελάχιστη δυνατή δύναμη επαφής υπερβαίνεται και από αυτό το σημείο αρχίζει η καταγραφή. Πολλές φορές μπορεί να ανιχνεύεται η επιφάνεια πολύ νωρίς, λόγω τραχύτητας ή ταλαντώσεων, οπότε απαιτείται μετατόπιση της καμπύλης προς τα αριστερά [1,4].

5.3.5 Μελέτη/ Χαρακτηρισμός της Πλαστικότητας

Οι Milman et al. πρότειναν ως μέγεθος χαρακτηρισμού της πλαστικότητας με βάση τις δοκιμές σκληρομέτρησης την αδιάστατη παράμετρο που ορίζεται ως [43]:

$$\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon} \quad \text{Εξίσωση 5.21}$$

όπου ε_p , ε_e , ε : η μέση πλαστική, ελαστική και ολική παραμόρφωση στην περιοχή επαφής κατά τη διεύθυνση φόρτισης.

Η ελαστική παραμόρφωση στην περιοχή επαφής εγχαρακτη-δείγματος προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_e = -\frac{H}{E} (1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \quad \text{Εξίσωση 5.22}$$

ενώ η ολική παραμόρφωση για πυραμιδικό εγχαρακτη με γωνία κεντρικού άξονα γ :

$$\varepsilon_t = -\ln \sin \gamma \quad \text{Εξίσωση 5.23}$$

Από τις Εξ. 5.21-23 προκύπτει ότι:

$$\delta_H = 1 - \frac{H}{E_s \cdot \varepsilon_t} (1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \quad \text{Εξίσωση 5.24}$$

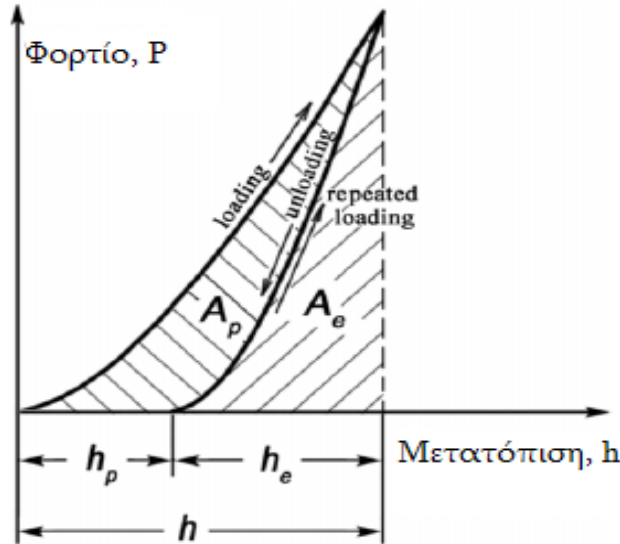
Η Εξ. 5.24 δίνει για Berkovich:

$$\delta_H = 1 - 10.2(1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \frac{H}{E_s} \quad \text{Εξίσωση 5.25}$$

Ένα άλλο χαρακτηριστικό πλαστικότητας σχετίζεται με το έργο που δαπανάται για την πλαστική παραμόρφωση σε σχέση με το συνολικό έργο που δαπανάται σε έναν κύκλο φόρτισης – αποφόρτισης (βλ. Εικόνα 5.5):

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t} \quad \text{Εξίσωση 5.26}$$

Η Εξ. 5.26 υποθέτει ότι η ενέργεια καταναλώνεται μόνο για την παραμόρφωση του δείγματος, ενώ στην πραγματικότητα παραμορφώνεται και ο εγχαράκτης.



Εικόνα 5.5. Υπολογισμός του έργου ελαστικής και πλαστικής παραμόρφωσης [44].

Αντίστοιχα ορίζεται:

$$\delta_h = \frac{h_p}{h_{\max}} = 1 - \frac{h_{\max,e}}{h_{\max}} \quad \text{Εξίσωση 5.27}$$

Προκειμένου να συγκρίνουμε τα δ_A και δ_h , θεωρούμε την περιγραφή των καμπύλων φόρτισης και αποφόρτισης αντίστοιχα:

$$P = K_1 h^n \quad \text{Εξίσωση 5.28}$$

$$P = K_2 (h - h_p)^m \quad \text{Εξίσωση 5.29}$$

Το συνολικό έργο παραμόρφωσης κατά τη διείσδυση του εγχαρακτή στο υλικό θα είναι:

$$A_t = \int_0^{h_{\max}} K_1 h^n dh = \frac{K_1 h_{\max}^{n+1}}{n+1} = \frac{P_{\max} h_{\max}}{n+1} \quad \text{Εξίσωση 5.30}$$

ενώ το έργο ελαστικής παραμόρφωσης:

$$A_e = \int_0^{h_{\max} - h_p} K_2 (h - h_p)^m d(h - h_p) = \frac{K_2 (h_{\max} - h_p)^{m+1}}{m+1} = \frac{P_{\max} h_{\max,e}}{m+1}$$

Εξίσωση 5.31

Συνεπώς, από τις Εξ. 5.26, 29, 30, 31 έχουμε:

$$\delta_A = 1 - \frac{1+n}{1+n} \frac{h_{\max,e}}{h_{\max}} \quad \text{Εξίσωση 5.32}$$

Αρα όταν $n \rightarrow m$, τότε $\delta_A \rightarrow \delta_R$. Ο Milman έδειξε, επίσης, ότι $\delta_A \rightarrow \delta_R$ όταν $\delta_R \geq 0.5$.

Βιβλιογραφία

- [1] Chudoba T., Measurement of Hardness and Young's Modulus by Nanoindentation, in Book Nanostructured Coatings, Albano Cavaleiro and Jeff Th. M. De Hosson (Editors), Springer, New York, pp.216-260(2006).
- [2] Χαριτίδης Κ.Α., Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, σσ.107-142(2007).
- [3] Bhushan B. (Ed.), Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction, Springer, Berlin,(2005).
- [4] Hay J.L. and Pharr G.M., Instrumented Indentation Testing, in Metals Handbook, Vol. 8: Mechanical Testing and Evaluation,
- [5] Poon B., A Critical Appraisal of Nanoindentation with Application to Elastic-Plastic and Soft Materials, PhD Thesis, California Institute of Technology, California,(2009).
- [6] Metals Handbook, Vol. 8: Mechanical Testing and Evaluation, ASM International, (2000).
- [7] Oliver W. C. and Pharr G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, Vol.7, pp.1564–1583(1992).
- [8] Doerner M. F.and Nix W. D., A method for interpreting the data from depth sensing indentation instruments, Journal of Materials Research, Vol.1, pp. 601–609(1986).
- [9] Field J.S. and Swain M.V., A Simple Predictive Model for Spherical Indentation, Journal of Materials Research, Vol. 8, No. 2, pp. 297–306(1993).
- [10] Field J.S. and Swain M.V., Determining the Mechanical Properties of Small Volumes of Material from Submicron Spherical Indentations, Journal of Materials Research, Vol. 10, No. 1, pp. 101–112(1995).
- [11] Swain M.V., Mechanical Property Characterization of Small Volumes of Brittle Materials with Spherical Tipped Indenters, Materials Science and Engineering A, Vol. 253, pp. 160–166(1998).
- [12] Loubet J.-L., Lucas B.N., and Oliver W.C., Some Measurements of Viscoelastic Properties with the Help of Nanoindentation, NIST Special Publication 896: International Workshop on Instrumented Indentation, pp. 31–34(1995).
- [13] Lucas B.N., Rosenmayer C.T., and Oliver W.C, Mechanical Characterization of Sub-Micro Polytetrafluoroethylene (PTFE) Thin Films, in Thin Films—Stresses and Mechanical Properties VII, MRS Symposium Proc., Vol. 505, Materials Research Society, pp. 97–102(1998).
- [14] Mayo M.J. and Nix W.D., A Microindentation Study of Superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38wt%Pb, Acta Metallurgica, Vol. 36, No. 8, pp. 2183–2192(1988).
- [15] Mayo M.J., Siegel R.W., Narayanasamy A., and Nix W.D., Mechanical Properties of Nanophase TiO₂ as Determined by Nanoindentation, Journal of Materials Research, Vol. 5, No. 5, pp. 1073–1082(1990).
- [16] Raman V. and Berriche R., An Investigation of Creep Processes in Tin and Aluminum Using Depth-Sensing Indentation Technique, Journal of Materials Research, Vol. 7, No. 3, pp. 627–638(1992).
- [17] Poisl W.H., Oliver W.C., and Fabes B.D., The Relation between Indentation and Uniaxial Creep in Amorphous Selenium, Journal of Materials Research, Vol. 10, No. 8, pp. 2024–2032(1995).

- [18] Lucas B.N. and Oliver W.C., Indentation Power-Law Creep of High-Purity Indium, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30, pp. 601–610(1999).
- [19] Lawn B. R., Evans A.G., and Marshall D.B., Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/ Radial Crack System, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.64, No 9-10, pp. 574-581.
- [20] Ostohic P. and McPherson R., A Review of indentation Fracture Theory: its Development, Principles and Limitations, *International Journal of Fracture*, Vol.33, pp.297-312(1987).
- [21] Anstis G.R. et al., A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements and II: Strength Method, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.64, No 9, pp. 533-543(1981).
- [22] Sneddon I.N., The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile, *International Journal of Engineering Science*, Vol.3, 1965, pp. 47-57.
- [23] Johnson K.L., *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 11-104(1985).
- [24] Pharr G. M., Oliver W. C., and Brotzen F. R., On the generality of the relationship between contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, *Journal of Materials Research*, Vol.7, pp. 613–618(1992).
- [25] Bolshakov A., Oliver W.C., Pharr G.M., An explanation for the shape of nanoindentation unloading curves based on finite element simulation, Fall meeting of the Materials Research Society (MRS), Boston, MA (United States), 28 Nov - 9 Dec 1.
- [26] Bhattacharya A. K. and Nix W. D., Finite element analysis of cone indentation, *International Journal of Solids Structure*, Vol.27, pp. 1047–1058(1991).
- [27] Woigard J., Dargenton J.-C., An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements, *Journal of Materials Research*, Vol.12, pp.2455-2458(1996).
- [28] Martin M., Troyon M., Fundamental relations used in nanoindentation: Critical examination based on experimental measurements, *Journal of Materials Research*, Vol.17, p.2227(2002).
- [29] King R. B., Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, *International Journal of Solids Structure*, Vol.23, No 12, pp.1657–1664(1987).
- [30] Bilodeau G. G., Regular pyramid punch problem, *Journal of Applied Mechanics*, Vol.59, pp. 519–523(1992).
- [31] Vlassak J.J. and Nix W.D., Measuring the Elastic Properties of Anisotropic Materials by Means of Indentation Experiments, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.42, p. 1223(1994).
- [32] Giannakopoulos A.E., Larsson P.L., Soderlund E., et al., Analysis of Berkovich Indentation, *International Journal of Solids Structure*, Vol.33, pp.221-248(1996).
- [33] Gao H. and Wu T.W., A note on the elastic contact stiffness of a layered medium, *Journal of Materials Research*, Vol.8, pp. 3229–3233(1993).
- [34] Hendrix M. T., The use of shape correction factors for elastic indentation measurements, *Journal of Materials Research*, Vol.10, pp. 255–258(1995).
- [35] Strader J.H. et al., An experimental evaluation of the constant relating the contact stiffness to the contact area in nanoindentation, *Philosophical Magazine*, Vol.86, No.33, pp.5285-5298.

- [36] Oliver W.C., Alternative Technique for Analyzing Instrumented Indentation Data, *Journal of Materials Research*, Vol.16, p.3202(2001).
- [37] Gong J., Miao H., Peng Z., Analysis of the nanoindentation data measured with a Berkovich indenter for brittle materials: effect of the residual contact stress, *Acta Materialia*, Vol.52, pp.785-793(2004).
- [38] Tsui T.Y., Oliver W.C, Pharr G.M., Indenter geometry effects on the measurements of mechanical properties by nanoindentation with sharp indenters, *Materials Research Society (MRS) Symposium Proceedings*, San Francisco, CA (United States), p.147(1997).
- [39] Bolshakov A., Oliver W.C., Pharr G.M., Inaccuracies in Sneddon's solution for elastic indentation by a rigid cone and their implications for nanoindentation data analysis, *Spring meeting of the Materials Research Society (MRS)*, San Francisco, CA (United States)(1996).
- [40] Hay J.C. and Pharr G.M., Critical issues in measuring the mechanical properties of hard films on soft substrates by nanoindentation techniques, *Fall meeting of the Materials Research Society*, Boston, MA (United States)(1997).
- [41] Marx V. and Balke H., A Critical Investigation of the Unloading Behavior of Sharp Indentation, *Acta Metallurgica*, Vol.45, No.9, pp.3791-3800(1997).
- [42] Bolshakov A., Oliver W.C., Pharr G.M., Finite element studies of the influence of pile-up on the analysis of nanoindentation data, *Spring meeting of the Materials Research Society (MRS)*, San Francisco, CA (United States)(1996).
- [43] Milman Y.V., Galanov B.A., Chugunova S.I., Plasticity Characteristic Obtained Through Hardness Measurement, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.41, No.9, pp. 2523-2532(1993).
- [44] Milman Y.V., Plasticity Characteristic Obtained by Indentation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.41, p.074013(2008).

Κεφάλαιο 6 Πειραματικό Μέρος

6.1 Σύνθεση δειγμάτων

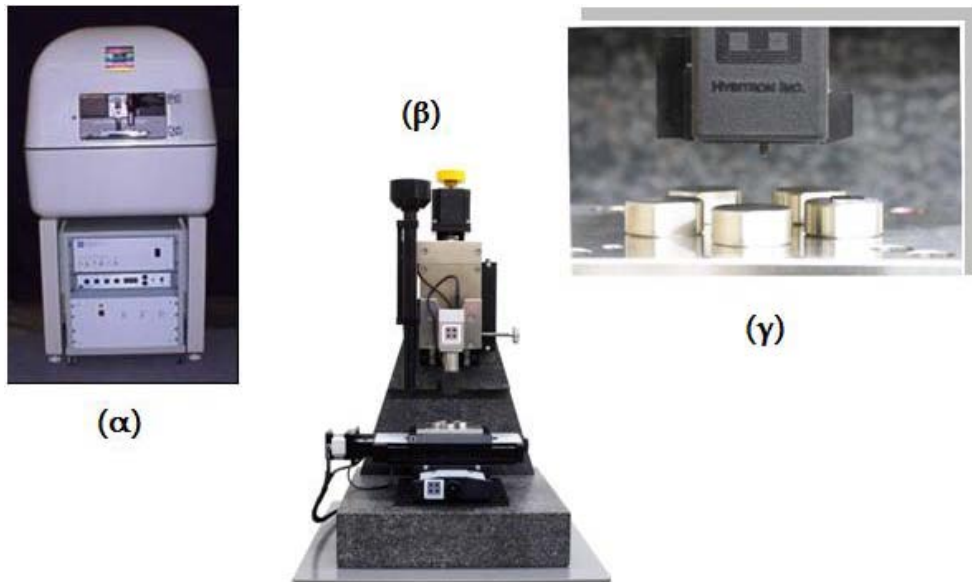
Τα 4 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν και μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι μεμβράνες μονοκρυσταλλικού και πορώδους πυριτίου με το πορώδες να κυμαίνεται από 60% έως 75% σύμφωνα με την εκάστοτε επεξεργασία. Το αρχικό υλικό για την παραγωγή των τριών μεμβρανών πορώδους Si είναι μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (c-Si) (100) τύπου p^+ και p^- . Σε ηλεκτρολυτικό κελί πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική διάλυση (ανοδίωση) κρυσταλλικού πυριτίου σε αιθανόλη: H_2O : HF 60:20:20 κατ'όγκο, με πυκνότητες ρεύματος 10 έως 80 mA/cm². Ο χρόνος ανοδίωσης επιλέχθηκε με βάση το πάχος των μεμβρανών πορώδους πυριτίου που ήταν αναγκαίο να διαμορφωθούν. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Si (100) προσανατολισμένο με αντίσταση 0,005 Ω.cm για τις p^+ - τύπου μεμβράνες και 2-3 Ω.cm για τις μεμβράνες p^- -τύπου. Με αυτήν την διαδικασία σχηματίστηκαν τρία δείγματα πορώδους πυριτίου με διαφορετικό πάχος μεμβρανών και πορώδους δομής. Τα δείγματα PPM1A και PPM1C δημιουργήθηκαν από τύπου p^+ πυρίτιο και παρουσιάζουν τη δομή μεσοπορώδους πυριτίου με κυλινδρικούς πόρους. Οι πόροι δημιουργήθηκαν με πάχος 47 και 75 μm αντίστοιχα, διαμέτρου 20-30 nm περίπου. Το δείγμα PM1C (σπογγώδους δομής) σχηματίστηκε με ηλεκτροχημική ανοδίωση μονοκρυσταλλικού πυριτίου (100) p^- τύπου και διαμορφώθηκαν δενδροειδείς πόροι πάχους 42 μm.

6.2 Πειραματική διάταξη

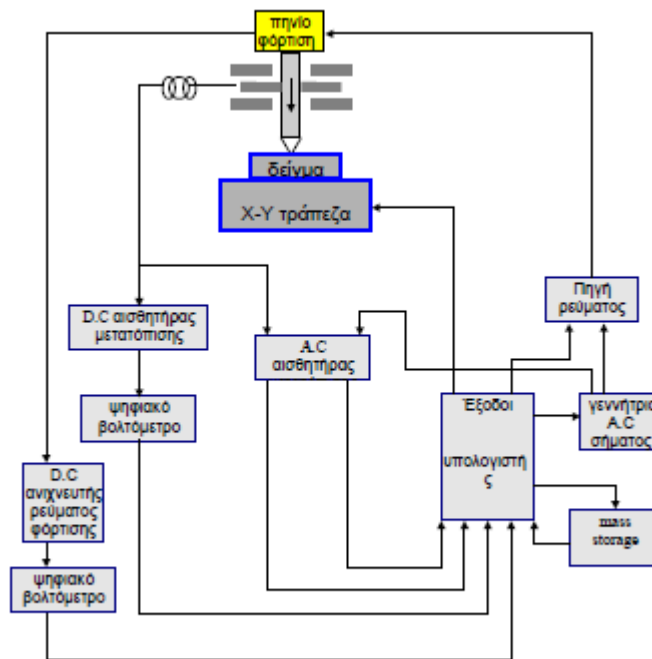
Η διάταξη TriboLab® της Hysitron αποτελεί ένα σύγχρονο όργανο εκτέλεσης πειραμάτων διείδυσης και εγχάραξης. Βασικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή διακριτική του ικανότητα στη μετατόπιση της ακίδας του εγχάρακτη (0.04 nm), ενώ το μέγιστο βάθος διείδυσης είναι 3 μm, και στο εφαρμοζόμενο φορτίο (1 nN) με μέγιστη τιμή φορτίου 10 mN.

Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές θέσεις (Εικόνα 6.1) πάνω στην X-Y τράπεζα, η κίνηση της οποίας ελέγχεται από υπολογιστή. Μετακινώντας το δειγματοφορέα

φέρεται η στήλη, στην οποία στηρίζεται ο εγχάρακτης, επάνω από το δείγμα. Εποπτεύεται η επιφάνεια του υλικού με μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Probe Microscopy – SPM, scan size 10-20 μm , scan rate 1-2 Hz) και επιλέγουμε τις θέσεις στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η νανοδιείσδυση.



Εικόνα 6.1. Διάταξη νανοδιείσδυσης (α) εξωτερικά, (β) εσωτερικά και (γ) ο δειματοφορέας της διάταξης.

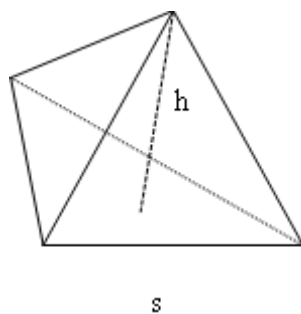


Εικόνα 6.2. Διάγραμμα του συστήματος εγχάραξης.

Η κίνηση του εγχάρακτη ελέγχεται από πηνίο, το οποίο ενεργοποιείται μέσω μεταβλητής πηγής ρεύματος. Όταν η ακίδα εγχάραξης έρθει πάνω από την προεπιλεγμένη περιοχή του δείγματος, τότε εφαρμόζεται φορτίο στην ακίδα, το οποίο μεταβάλλεται σύμφωνα με το ρεύμα φόρτισης του πηνίου, ακλουθώντας τις προεπιλεγμένες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. Το βάθος διείσδυσης της ακίδας εγχάραξης προσδιορίζεται από χωρητικό αισθητήρα μετατόπισης, η έξοδος του οποίου συνδέεται με DC αισθητήρα μετατόπισης, ο οποίος ψηφιοποιεί το DC σήμα μετατόπισης, και το οδηγεί σε ψηφιακό βολτόμετρο συνδεδεμένο με τον υπολογιστή.

Το φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα εγχάραξης καταγράφεται από DC ανιχνευτή ρεύματος, ο οποίος «διαβάζει» το DC ρεύμα φόρτισης στο πηνίο. Το DC ρεύμα φόρτισης ψηφιοποιείται από ανιχνευτή συνδεδεμένο με ψηφιακό βολτόμετρο, το οποίο με την σειρά του συνδέεται σε είσοδο του υπολογιστή. Τα δεδομένα που αναφερθήκαν παραπάνω, μετρήσεις και συνθήκες πειράματος, εισέρχονται στον υπολογιστή και στην συσκευή mass storage. Τα στοιχεία αυτά αξιοποιούνται στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων.

Ο εγχάρακτης είναι μία στήλη τοποθετημένη στο σώμα της διάταξης. Η ακίδα εγχάραξης βρίσκεται στο κάτω ελεύθερο άκρο του εγχάρακτη. Η ακίδα είναι ένα διαμάντι με γεωμετρία Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων). Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά είναι τα ακόλουθα (Εικόνα 6.3):

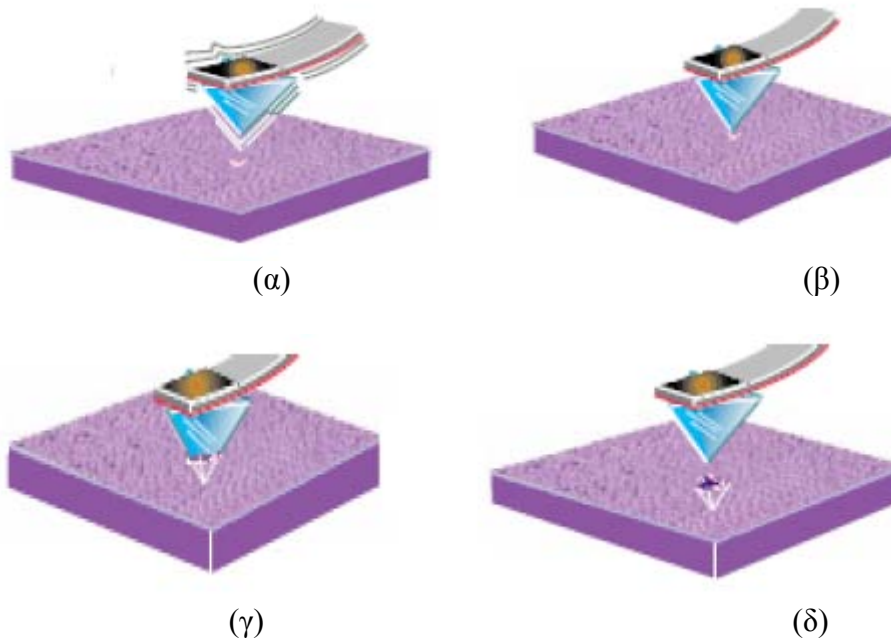


- $S / h = 7.5315$
- Προβαλλόμενη Επιφάνεια A: $A = f(h)$
- Γωνία Κεντρικού Άξονα 65.3°
- Ισοδύναμη Κωνική Γωνία 70.32°
- Ακτίνα Επαφής N/A
- Καμπυλότητα: $\sim 120 \text{ nm}$

Εικόνα 6.3. Χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου εγχάρακτη γεωμετρίας Berkovich.

Πρέπει να αναφερθεί ότι στη στήλη του εγχάρακτη είναι δυνατή η τοποθέτηση ακίδας διαφορετικής γεωμετρίας από εκείνη του Berkovich, όπως Vickers, cube corner, σφαιρική κ.ά., ανάλογα με το είδος του προς μέτρηση υλικού. Επίσης, το όργανο

υπολογίζει την μετατόπιση που οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια του πειράματος. Στην Εικόνα 6.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα βήματα που πραγματοποιούνται κατά τη νανοδιείσδυση.



Εικόνα 6.4. Σχηματική παρουσίαση των βημάτων που εκτελούνται κατά το πείραμα της νανοδιείσδυσης.

6.3 Πειράματα Νανοδιείσδυσης

Για τον προσδιορισμό των νανομηχανικών ιδιοτήτων των 4 δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διάφορα εφαρμοζόμενα φορτία. Η συνάρτηση επιφάνειας επαφής της ακίδας εγχάραξης $A_C=f(h_C)$, καθώς και η ακαμψία του οργάνου, προσδιορίστηκε πριν την έναρξη κάθε σειράς μετρήσεων μέσω της διαδικασίας βαθμονόμησης που περιλαμβάνεται στο λογισμικό της διάταξης.

Η διαδικασία βαθμονόμησης πραγματοποιείται σε ισότροπο υλικό με γνωστές ιδιότητες (fused silica). Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνονται διάφορες μετρήσεις (180 διεισδύσεις σε 60 διαφορετικές θέσεις του υλικού) [1,2]. Αφού στα μεγαλύτερα βάθη η επίδραση της καμπυλότητας της ακίδας είναι αμελητέα, η επιφάνεια επαφής μπορεί να προσδιοριστεί με αρκετή ακρίβεια από τη σχέση $A_C=24,5 h_C^2$. Θεωρώντας

ισότροπο το υλικό ο προσδιορισμός της ακαμψίας του οργάνου μπορεί να γίνει μέσω της σχέσης:

$$C - C_f = \frac{\sqrt{\pi}}{E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad \text{Εξίσωση 6.1}$$

Η καμπύλη $C-C_f$ ως προς $A^{-1/2}$ θα πρέπει να τέμνει τους άξονες στην αρχή τους. Έτσι, η τιμή της ακαμψίας προσδιορίζεται από την απαίτηση η ευθεία αυτή να περνάει από το σημείο (0,0).

Γνωρίζοντας την τιμή του C_f υπολογίζεται, στη συνέχεια, η επιφάνεια επαφής για κάθε διείδυση του εγχάρακτη στο πρότυπο ισότροπο δείγμα από την Εξ. 6.2. Ο προσδιορισμός της συνάρτησης της επιφάνειας επαφής πραγματοποιείται μέσω προσαρμογής των πειραματικών τιμών της επιφάνειας A και του βάθους διείδυσης h_C που μετράει η διάταξη. Η εξίσωση προσαρμογής είναι η παρακάτω:

$$A(h_C) = 24,5 h_C^2 + C_1 h_C + C_2 h_C^{1/2} + C_3 h_C^{1/4} + C_4 h_C^{1/128} \quad \text{Εξίσωση 6.2}$$

Ο πρώτος όρος περιγράφει την τέλεια γεωμετρία της ακίδας Berkovich και οι υπόλοιποι την απόκλιση της χρησιμοποιούμενης ακίδας από την τέλεια γεωμετρία εξαιτίας της κυρτότητας που παρουσιάζει η ακμή της.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε καθαρό περιβάλλον με υγρασία ~ 45% και θερμοκρασία περιβάλλοντος ~23°C. Το μέγιστο φορτίο κυμάνθηκε από 460 μN έως 7.500 μN με ρυθμό φόρτισης 30 μN / s. Ο χρόνος επιβολής του μέγιστου φορτίου για όλες τις μετρήσεις ήταν 30 s. Σε όλο το βάθος έγιναν συνολικά 10 δοκιμές κατά μέσο όρο ανά περίπτωση για τον προσδιορισμό της μέσης σκληρότητας (H) και του μέτρου Young (E) για στατιστικούς σκοπούς, με απόσταση μεταξύ των δοκιμών 5 μm. Η απόσταση μεταξύ των γειτονικών θέσεων που παίρνονται οι μετρήσεις πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το πλευρικό μέγεθος της πλαστικής ζώνης που δημιουργείται γύρω από την μεγαλύτερη μέτρηση ούτως ώστε να αποκλειστεί η επιρροή της ζώνης αυτής στα αποτελέσματα των μετρήσεων [3].

Βιβλιογραφία

- [1] Charitidis C.A., Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review, *Refract. Met. Har. Mater.* 28:1 51-70(2010).
- [2] Chamos A.N., Charitidis C.A., Skarmoutsou A., Pantelakis Sp.G., *Fatigue Fract Engng Mater Struct* 33:4 252–265(2010).
- [3] Rabkin E., Deuschle J.K., Baretzky B., *Acta Mater.* 58:1589 (2010).

Κεφάλαιο 7 Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων

7.1 Νανομηχανικές ιδιότητες μονοκρυσταλλικού πυριτίου

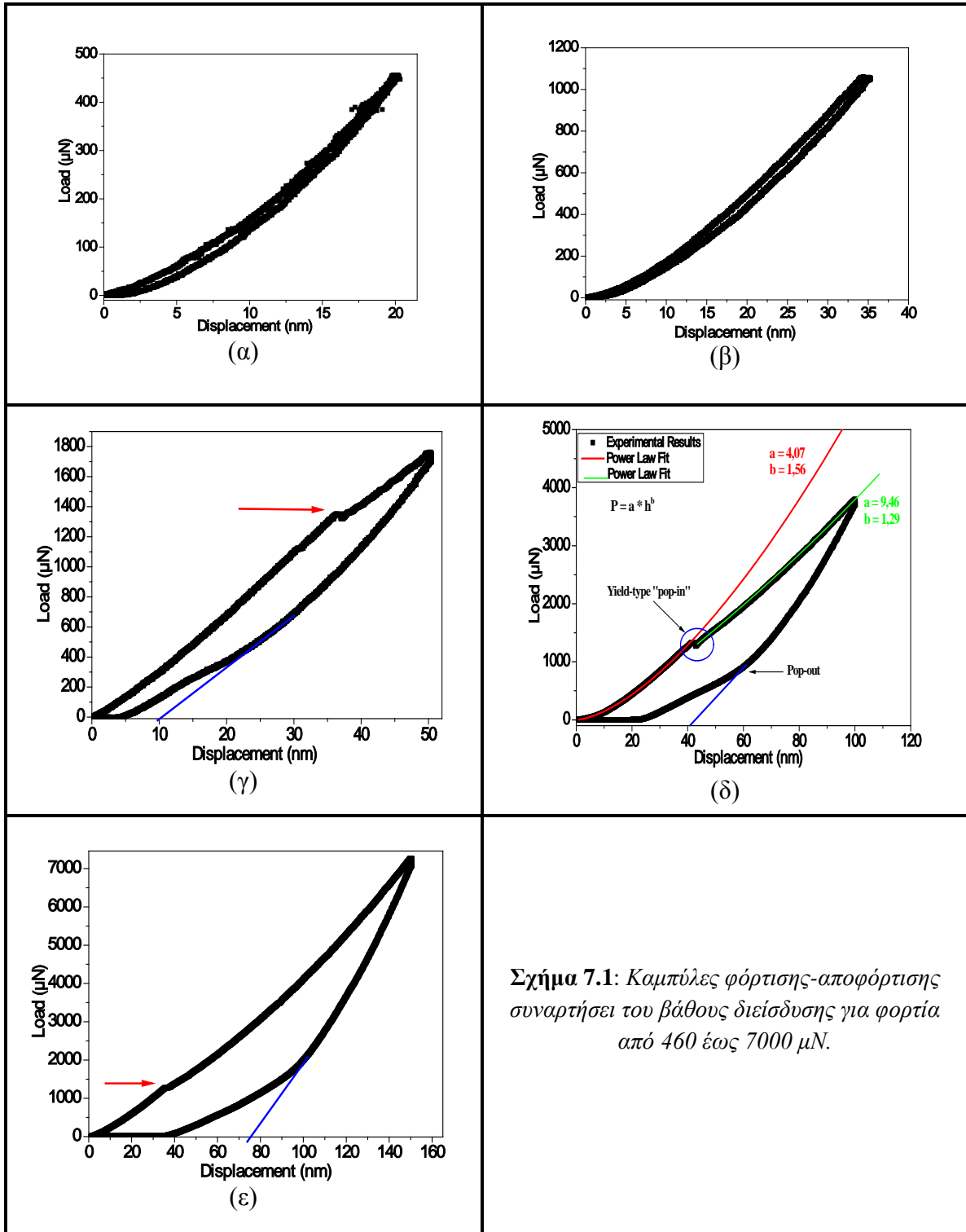
Στην Εικόνα 7.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης- αποφόρτισης για διάφορα επιβαλλόμενα φορτία στο δοκίμιο του μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Οι καμπύλες αυτές που προέρχονται από τα πειράματα νανοδιείσδυσης έχουν αποτελέσει κύριο ενδιαφέρον σε προηγούμενες μελέτες [1-3]. Ορισμένοι παρατήρησαν μια διακριτή ασυνέχεια στην μετατόπιση κατά τη φόρτιση, με την ονομασία pop-in και άλλοι έχουν επιπλέον καταγράψει μία, σαφώς καθορισμένων βημάτων, μετατόπιση μόνο στην αποφόρτιση που ονομάζεται pop-out.

Αυτά τα χαρακτηριστικά στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης φαίνεται να συνδέονται με τις αλλαγές της πυκνότητας του πυριτίου που προκαλούνται από τις αλλαγές φάσης λόγω της υψηλής πίεσης. Κατά τη φόρτιση, η κυβική κρυσταλλική δομή του διαμαντιού που έχει το πυρίτιο μετατρέπεται σε πυκνότερη φάση και κατά συνέπεια το pop-in φαίνεται να εμφανίζεται λόγω ξαφνικής μείωσης του όγκου. Αντίθετα, στην αποφόρτιση η μετάβαση γίνεται προς μια χαμηλότερης πυκνότητας δομή. Συνήθως θεωρείται ότι γίνεται η μετατροπή από τη δομή Si-II σε Si-III και/ή Si-XII [4-7]. Αυτή η διαπίστωση προέρχεται από το γεγονός ότι η μετατροπή φάσης ακολουθείται από μια ογκομετρική επέκταση και, κατά συνέπεια, το pop-out εμφανίζεται. Επιπλέον, αυτά τα χαρακτηριστικά στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης βρέθηκε επίσης ότι εξαρτώνται από τη γεωμετρία της ακίδας και το ρυθμό φόρτισης και αποφόρτισης [8-13]. Τα βέλη στις καμπύλες στο Σχήμα 7.1 δείχνουν τα σημεία όπου εμφανίζονται τα pop-in και pop-out. Για χαμηλά φορτία από 500 – 1200 μN όπου το βάθος διείσδυσης είναι μικρό, δεν παρατηρούνται τέτοια φαινόμενα (Σχήμα 7.1 (α) & (β)).

Από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης στο Σχήμα 7.1 παρατηρείται επίσης ότι το υλικό συμπεριφέρεται ελαστικά μέχρι βάθους διείσδυσης ~ 40 nm, ενώ με αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου παρουσιάζει ελαστοπλαστική συμπεριφορά. Για φορτία μικρότερα από 1200 μN η συμπεριφορά του μονοκρυσταλλικού πυριτίου κατά την φόρτιση είναι σχεδόν πλήρως ελαστική. Όσο το φορτίο αυξάνει το δείγμα παραμορφώνεται πλαστικά. Παράλληλα, από τις καμπύλες παρατηρείται ότι καθώς

Κεφ. 7 Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων

αυξάνει το επιβαλλόμενο φορτίο, η κλίση της καμπύλης φόρτισης αλλάζει. Μεγάλη διαφορά στην κλίση των καμπυλών παρατηρείται ιδιαίτερα στα μεγαλύτερα εφαρμοζόμενα φορτία που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.1 (γ) & (ε).

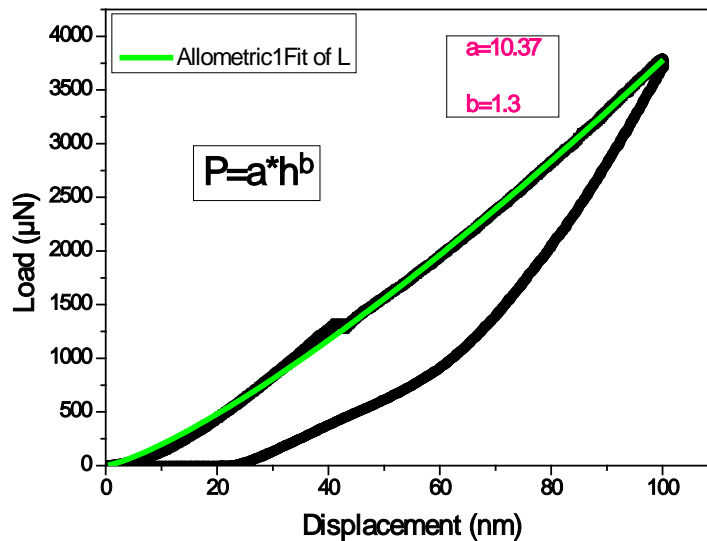


Σχήμα 7.1: Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης συναρτήσει του βάθους διεύσδυσης για φορτία από 460 έως 7000 μN.

Για κάθε καμπύλη φόρτισης πραγματοποιήθηκε προσαρμογή στη γενική σχέση μεταξύ επιβαλλόμενου φορτίου (P) και βάθους διείσδυσης (h) της ακίδας (Σχήμα 7.2). Η εξίσωση που περιγράφει αυτή τη σχέση ακολουθεί τον εκθετικό νόμο και είναι της μορφής [8]

$$P = ah^b \quad \text{Εξίσωση 7.1}$$

όπου η σταθερά a εμπεριέχει γεωμετρικούς παράγοντες, το μέτρο ελαστικότητας και το λόγο του Poisson του δείγματος και της ακίδας, ενώ το b είναι ο εκθετικός παράγοντας που συνδέεται με τη γεωμετρία της ακίδας και τη συμπεριφορά του υλικού. Η φυσική σημασία του εκθέτη b είναι ότι αποτελεί ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού σε παραμόρφωση. Με εφαρμογή της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα μόνο για την καμπύλη της φόρτισης για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο προσδιορίζονται οι σταθερές a και b .

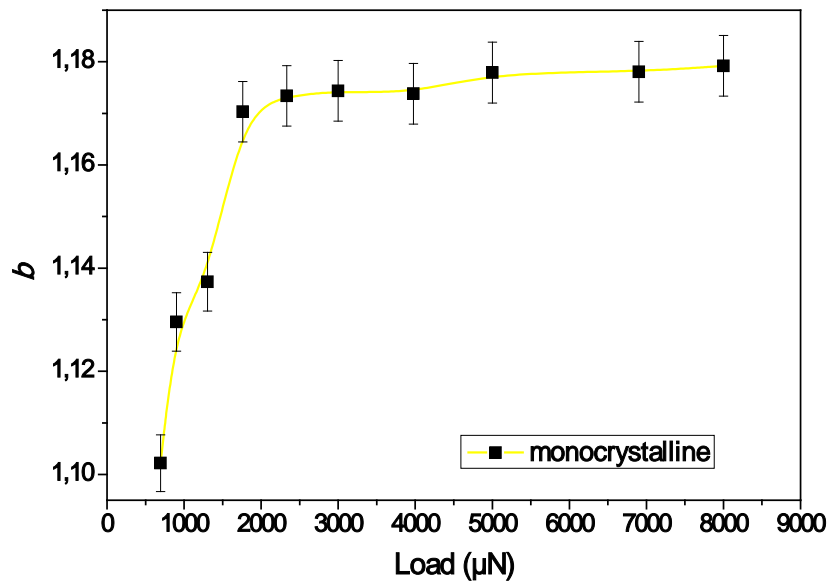


Σχήμα 7.2: Προσαρμογή της καμπύλης φόρτισης στη γενική σχέση μεταξύ επιβαλλόμενου φορτίου (P) και βάθους διείσδυσης (h) της ακίδας για φορτίο 4000μN.

Για μικρά βάθη διείσδυσης, όπου η ακίδα θεωρείται σφαιρική, η απόκριση ενός ελαστοπλαστικού υλικού είναι ελαστική με τον δείκτη b να ισούται με 1.5 (παραμόρφωση ερτζιανών) [13]. Για αυτά τα υλικά όπου παρατηρούνται ατέλειες και παραμόρφωση, οι οποίες αποτυπώνονται ως ασυνέχεια (pop-in) στην καμπύλη φόρτισης, ο εκθετικός παράγοντας b παρατηρείται να μειώνεται, κατά ένα παράγοντα που ισούται με το ποσοστό παραμόρφωσης [14]. Η θεωρία της ελαστικής επαφής

προβλέπει ότι ο εκθέτης b εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας. Τυπικές τιμές του εκθέτη b για επίπεδο εντυπωτή είναι 1, για παραβολική προσέγγιση 1.5 και για κωνικές ακίδες 2. Αποκλίσεις από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή του $b = 1.5$ για κωνική ακίδα όπως είναι η Berkovich, δείχνουν ότι δεν είναι αμελητέα η πραγματική γεωμετρία της ακίδας Berkovich και η προσέγγισή της παραβολοειδώς.

Στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζεται η σχέση που έχει ο εκθετικός παράγοντας b , συναρτήσει του βάθους διείσδυσης και το επιβαλλόμενο φορτίο. Παρατηρείται ότι για το δείγμα του μονοκρυσταλλικού πυριτίου ο δείκτης b αυξάνει από την τιμή 1.1 έως 1.18 περίπου και σταθεροποιείται περίπου στην τιμή αυτή. Αυτή η αλλαγή προσδιορίζεται για κάθε καμπύλη φορτίου-βάθους διείσδυσης περίπου σε φορτίο 1500 μN και μετατόπιση 40 nm. Επομένως εκεί ξεκινάει το υλικό να συμπεριφέρεται πλαστικά. Η διαφοροποίηση της τιμής από την θεωρητικώς αναμενόμενη ~ 1.5 έχει να κάνει αφενός με την γεωμετρία της ακίδας και αφετέρου με την μεταβολή του ρυθμού φόρτισης. Ο χρόνος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα είναι σταθερός για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο, κατά συνέπεια ο ρυθμός μεταβάλλεται.



Σχήμα 7.3: Ο εκθετικός παράγοντας b συναρτήσει του φορτίου για το δείγμα μονοκρυσταλλικού πυριτίου

Από τις καμπύλες φορτίου-βάθους διείσδυσης μπορεί επίσης να υπολογιστεί η επι τις εκατό (%) Πλαστικότητα του υλικού. Ο υπολογισμός γίνεται μέσω ολοκλήρωσης της

Κεφ. 7 Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων

περιοχής ανάμεσα στις καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης και δίνεται από τη σχέση:

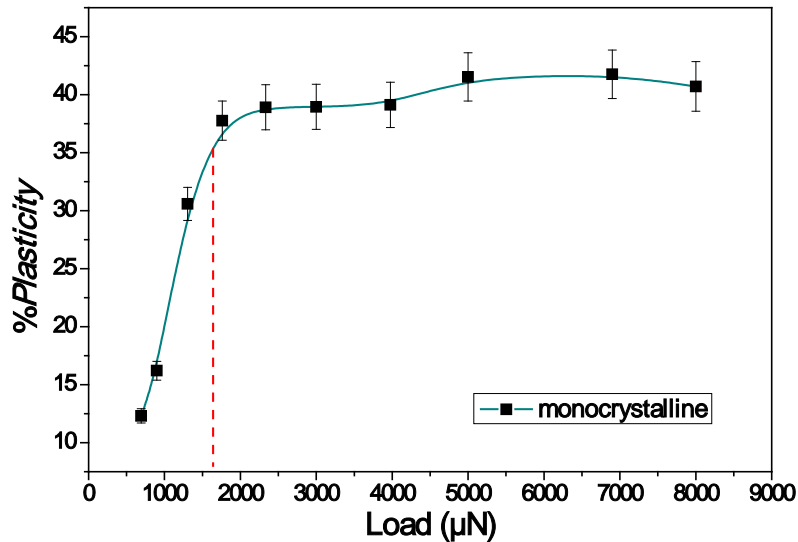
$$\% \text{Plasticity} = \frac{E_{total} - E_{unloading}}{E_{total}} 100$$

Εξίσωση 7.2

όπου E_{total} αντιστοιχεί στο εμβαδόν κάτω από την καμπύλη φόρτισης και $E_{unloading}$ αντιστοιχεί στο εμβαδόν κάτω από την καμπύλη αποφόρτισης. Για μικρές μετατοπίσεις παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά το υλικό, ενώ μεγαλύτερες μετατοπίσεις της ακίδας οδηγούν σε μη ελαστική συμπεριφορά του υλικού. Ο υπολογισμός της θεωρητικής διατμητικής τάσης ενός υλικού είναι σημαντικός, διότι μέσω αυτής μπορεί να βρεθεί το όριο στο οποίο δεν παρατηρείται αύξηση στην ενέργεια αποθήκευσης, καθώς το βάθος διείσδυσης αυξάνει [15]. Στον Πίνακα 7.1 δίνονται η τιμές της επί τις εκατό (%) Πλαστικότητας για το κάθε επιβαλλόμενο φορτίο. Στο σχήμα 7.4 φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ της επί τις εκατό % Πλαστικότητας του δείγματος μονοκρυσταλλικού πυριτίου και του επιβαλλόμενου φορτίου. Παρατηρείται ότι για μικρότερα φορτία η % Πλαστικότητα αυξάνει μέχρι περίπου 1500μN από όπου και παρατηρείται μία σταθεροποίηση. Παρόμοιο αποτέλεσμα εξήχθηκε και από τον υπολογισμό του εκθετικού παράγοντα που υποδηλώνει δεδομένα για την πλαστική συμπεριφορά του υλικού.

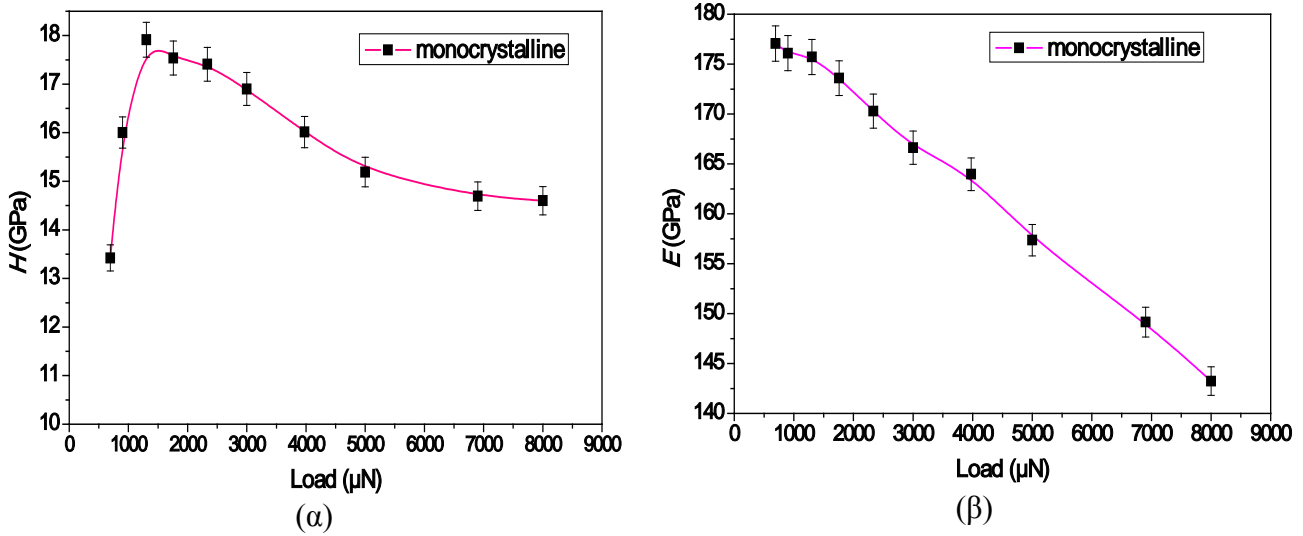
Πίνακας 7.1: Η υπολογιζόμενη % Πλαστικότητα για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο.

Load (μN)	694	900	1303	1760	2334	3000	3975	5000	6901	8000
Plasticity (%)	12,311	16,211	28,583	33,756	38,915	38,9532	39,117	41,528	41,756	42,710



Σχήμα 7.4: Η % Πλαστικότητα συναρτήσει του φορτίου για δείγμα μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

Στο δείγμα μονοκρυσταλλικού πυριτίου όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα νανοδιείσδυσης από το μοντέλο του Oliver-Pharr υπολογίστηκαν οι τιμές της σκληρότητας (H) και του μέτρου ελαστικότητας (E), οι οποίες και παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.5. Παρατηρείται ότι η σκληρότητα αυξάνεται από περίπου 13.5 GPa και φτάνει τα 18 GPa για φορτίο 1500 μN . Με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου όμως η σκληρότητα μειώνεται (Σχήμα 7.5 (α)). Στο Σχήμα 7.5 (β) παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας παίρνει τη μέγιστη τιμή 175 GPa περίπου για φορτίο 1000 μN και ακολούθως μειώνεται συνεχώς με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου. Βιβλιογραφικά οι τιμές που έχουν καταγραφεί για το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο κυμαίνονται για τη σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας από 8.9 GPa έως 13 GPa και από 80 GPa στα 200 GPa αντίστοιχα ανάλογα και με το βάθος διείσδυσης [16-20]. Η συμπεριφορά αυτή του μονοκρυσταλλικού πυριτίου εξηγείται με βάση και την ανάλυση που αναπτύχθηκε παραπάνω.



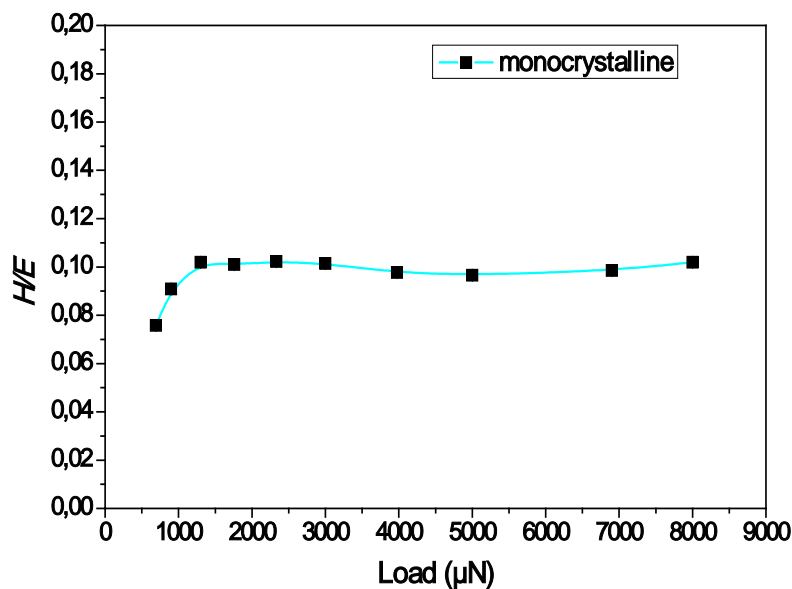
Σχήμα 7.5: (α) H σκληρότητα και (β) το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του φορτίου για το δείγμα μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

Στη βιβλιογραφία οι θεωρίες που απαντώνται για τη φθορά των υλικών [21] αναγάγουν τη σκληρότητα (H) ως την κύρια ιδιότητα, η οποία καθορίζει την αντοχή στη φθορά μιας επιφάνειας. Είναι επίσης σύνηθες ένα σκληρό υλικό να παρουσιάζει και υψηλό μέτρο ελαστικότητας (E). Πριν από μερικά χρόνια, έγινε αποδεκτό από αρκετούς συγγραφείς ότι η κατηγοριοποίηση των υλικών σύμφωνα με το λόγο H/E μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες που συμφωνούν με τους όρους της φθοράς [22]. Αυτή η κατηγοριοποίηση προέκυψε από τη διαπίστωση ότι πολλά υλικά μπορούν να επιδείξουν εξαιρετική αντοχή σε φθορά, π.χ. σε συνθήκες κρούσης και διάβρωσης, αν και εμφανίζουν πολύ χαμηλές τιμές μέτρου ελαστικότητας. Η συμπεριφορά σε φθορά αυτών των υλικών χαρακτηρίζεται από διευρυμένη περιοχή ελαστικής παραμόρφωσης μέχρι τη θραύση, η οποία μπορεί να περιγραφεί από το λόγο μεταξύ σκληρότητας (H) και μέτρου ελαστικότητας (E).

Πράγματι, ερευνητές όπως ο Lancaster [23] και οι Spurr και Newsome [24] έχουν βρει ότι η αντοχή σε φθορά αυξάνει ουσιαστικά με το μέτρο ελαστικότητας. Αυτές οι παρατηρήσεις δεν είναι τυχαίες, δεδομένου ότι τα υλικά που παρουσιάζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας είναι αυτά που παρουσιάζουν και αυξημένη σκληρότητα. Παρά την έλλειψη στοιχείων που να δείχνουν την ανάγκη για αύξηση της ελαστικότητας (δηλαδή μείωση του μέτρου ελαστικότητας, (E)) ώστε να βελτιωθεί η αντίσταση στη

φθορά, η λογική παραμένει ίδια, με αρκετούς ερευνητές να επιστρέφουν στο λόγο H/E ως παράμετρο κατηγοριοποίησης μετά τις μελέτες του Oberle [25-27]. Είναι επίσης ουσιώδες ότι ο λόγος μεταξύ του H και του E δείχνει τον αποκαλούμενο όρο «δείκτη πλαστικότητας», ο οποίος είναι ευρέως χρησιμοποιούμενος ως ένας όρος σημαντικός για τον καθορισμό του ορίου της ελαστικής συμπεριφοράς σε μια επιφάνεια επαφής, ο οποίος είναι σημαντικός για την αποφυγή της φθοράς [25].

Στο Σχήμα 7.6 φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ του λόγου H/E και του επιβαλλόμενου φορτίου. Ο λόγος H/E αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου από 0,08 έως 0,1 περίπου στα 1500 μ N περίπου όπου και σχεδόν σταθεροποιείται.



Σχήμα 7.6: Ο λόγος H/E συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου.

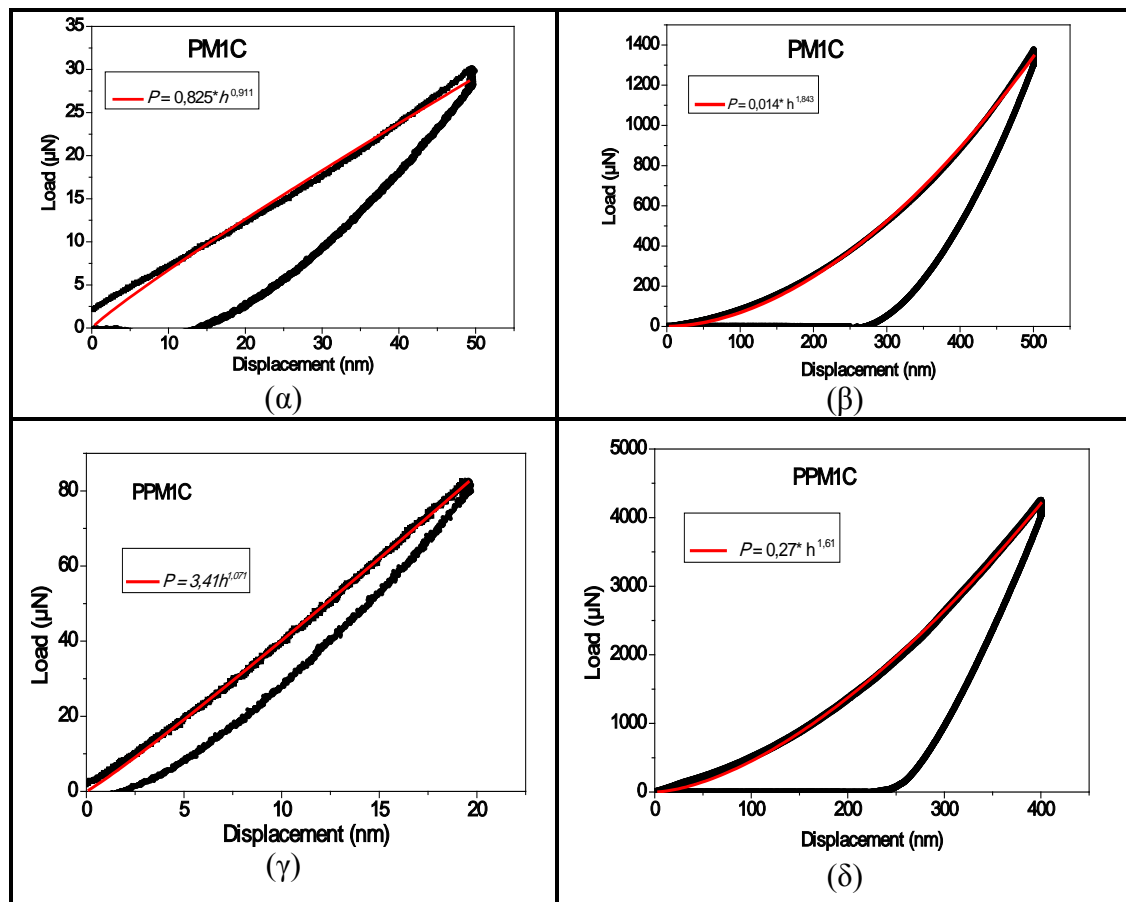
7.2 Νανομηχανικές ιδιότητες πορώδους πυριτίου

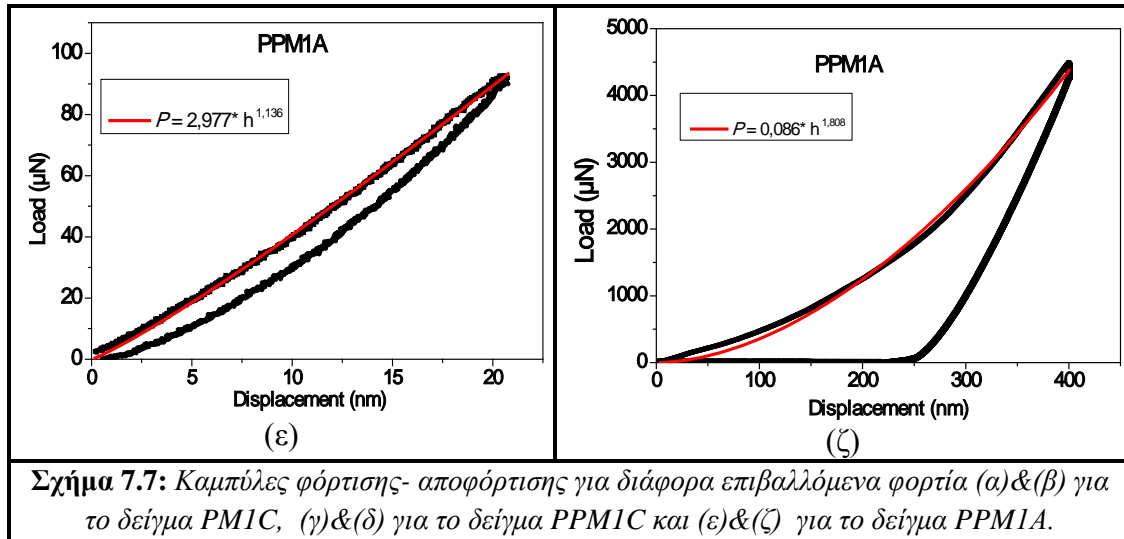
Υπάρχουν λίγες αναφορές για τις μηχανικές ιδιότητες του πορώδους πυριτίου, διότι λόγω της δομής του δύσκολα εξάγονται ακριβή συμπεράσματα κατά την πειραματική διαδικασία. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το μέτρο ελαστικότητας καθώς και η σκληρότητα του πορώδους πυριτίου εξαρτώνται τόσο από το ποσοστό του πορώδους όσο και από το ποσοστό ντοπαρίσματος p^+ και p^- [28-29].

Πειράματα νανοδιείσδυσης πραγματοποιήθηκαν και για τα τρία δείγματα πορώδους πυριτίου διαφορετικού πάχους και πορώδους δομής. Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης που ελήφθησαν για διαφορετικά φορτία και βάθη

διείσδυσης και για τα τρία δοκίμια. Στο Σχήμα 7.8 εμφανίζεται το σύνολο των καμπύλων φόρτισης-αποφόρτισης για όλα τα επιβαλλόμενα φορτία και για τα τρία δείγματα.

Από τις καμπύλες αυτές συμπεραίνεται ότι το υλικό για μικρά επιβαλλόμενα φορτία συμπεριφέρεται σχεδόν ελαστικά ενώ όσο το φορτίο αυξάνεται περνάει στην πλαστική περιοχή. Το δείγμα που διαφοροποιείται είναι το PM1C που έχει σπογγώδη δομή και παρατηρείται ότι ακόμα και για πολύ μικρά επιβαλλόμενα φορτία (έως 35 μN) παρουσιάζει πλαστική συμπεριφορά (Σχήμα 7.7 (α)).



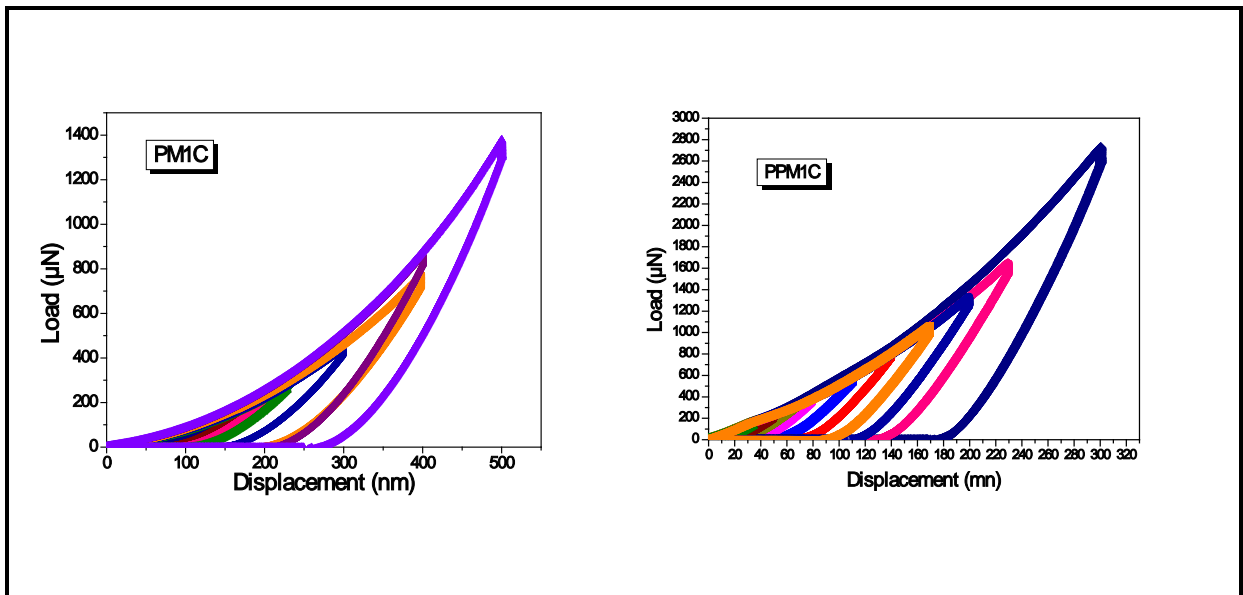


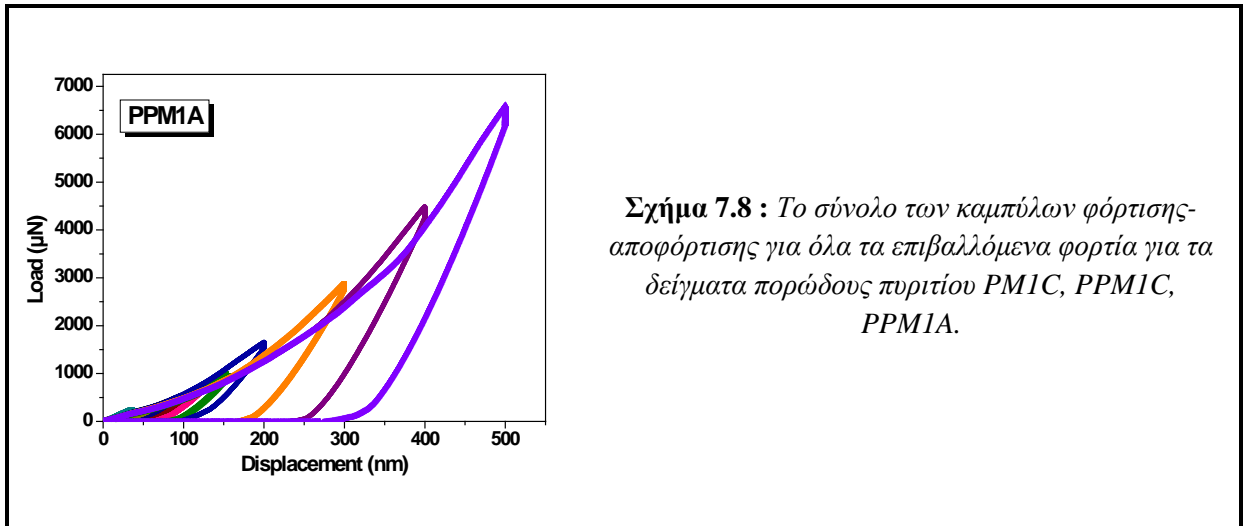
Από το Σχήμα 7.8, όπου δίνονται οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των δειγμάτων πορώδους πυριτίου, παρατηρείται ότι σε αντίθεση με αυτές του μονοκρυσταλλικού δεν απαντώνται pop-in ή pop-out. Ωστόσο, μια αλλαγή στην κλίση των καμπύλων φόρτισης-αποφόρτισης μπορεί να παρατηρηθεί για τα δείγματα PPM1A και PPM1C, η οποία κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στη μορφολογία των υπό δοκιμή δειγμάτων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί μετασχηματισμοί φάσης του μονοκρυσταλλικού Si, κάτω από συνθήκες φόρτισης, είναι υπεύθυνες για τις ασυνέχειες στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης. Μembranes με κυλινδρικούς πόρους όπως τα δείγματα (PPM1A και PPM1C) έχουν μια δομή σαν κηρήθρα και ο σκελετός τους αποτελείται από συμπαγές κρυσταλλικό Si, ως εκ τούτου, η αλλαγή της κλίσης στις καμπύλες μπορεί να ερμηνευτεί ως ένα πρώιμο στάδιο μετασχηματισμού φάσης. Αντίθετα το δείγμα PM1C έχει σπογγώδη δομή και κατ' επέκταση μετασχηματισμός φάσης πραγματοποιείται σε υψηλότερες πιέσεις σε σχέση με του μονοκρυσταλλικού πυριτίου [30].

Επίσης από το Σχήμα 7.8 φαίνεται ότι για μικρότερα φορτία στο PM1C φτάνουμε σε μεγαλύτερα βάρη διείδυσης σε αντίθεση με τα άλλα δύο δείγματα PPM1C και PPM1A. Τα δείγματα PPM1A και PPM1C έχουν σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά, όπως αναμενόταν. Τα δείγματα αυτά έχουν την ίδια δομή και διαφέρουν μόνο στο πάχος τους.

Από την άλλη πλευρά, το δείγμα PM1C επιδεικνύει χαμηλότερη αντίσταση σε κάθε φόρτιση. Στη συνέχεια του Κεφαλαίου 7 θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα H και E συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου, όπου και παρατηρείται ότι το δείγμα PM1C με τη σπογγώδη δομή, έχει τις χαμηλότερες τιμές H & E όλων των εξετασμένων δειγμάτων.

Η μελέτη που γίνεται στα δείγματα πορώδους πυριτίου είναι αυτή που ακολουθήθηκε και στο δείγμα μονοκρυσταλλικού. Από τις μετρήσεις κατά τα πειράματα της νανοεγχάραξης εξάγονται οι τιμές για την σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων PM1C, PPM1C, PPM1A. Από τη βιβλιογραφία οι τιμές που έχουν βρεθεί για τη σκληρότητα είναι 0,8-2,0 GPa και για το μέτρο ελαστικότητας από 10-40 GPa, ανάλογα με το είδος των πόρων αλλά και της επεξεργασίας που έχουν υποστεί τα δείγματα [28-29]. Ο Bellet αναφέρει για το μέτρο ελαστικότητας του πορώδους πυριτίου, ότι αυτό σαφώς εξαρτάται από τα επίπεδα doping (p+ και p-) καθώς και από το πάχος και τη δομή του πορώδους (μεγάλο πορώδες οδηγεί σε μικρές τιμές μέτρου ελαστικότητας) [31]. Επίσης αναφέρεται ότι η σκληρότητα μειώνεται με την αύξηση του πορώδους, ενώ για το ίδιο ποσοστό πορώδους το p- PSi εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με το p+ PSi [33].

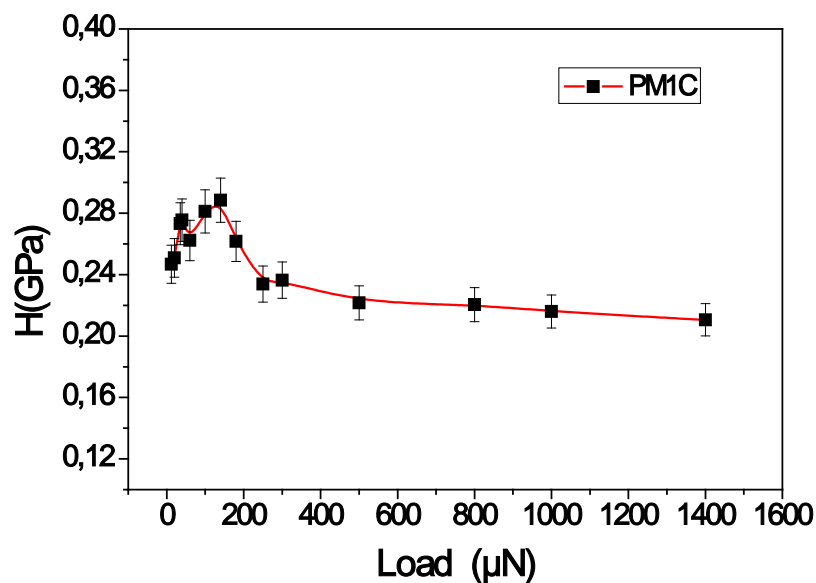




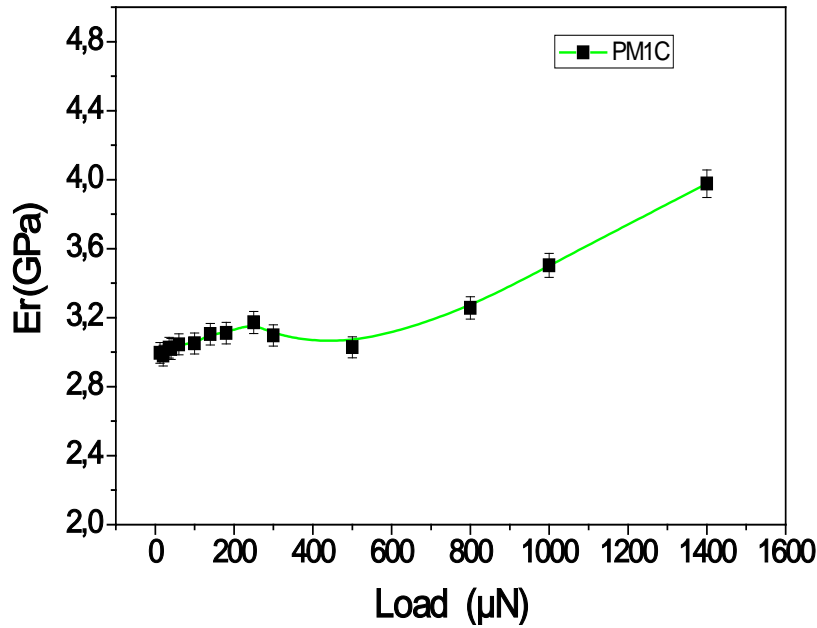
Σχήμα 7.8 : Το σύνολο των καμπύλων φόρτισης-αποφόρτισης για όλα τα επιβαλλόμενα φορτία για τα δείγματα πορώδους πυριτίου PM1C, PPM1C, PPM1A.

7.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων δείγματος PM1C

Οι μετρήσεις της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας για το δείγμα PM1C δίνονται συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου στα Σχήματα 7.9 και 7.10 αντίστοιχα. Οι τιμές της σκληρότητας βρέθηκαν από 0,22 GPa έως 0,29 GPa περίπου. Παρατηρείται μία αύξηση στα μικρότερα φορτία. Η σκληρότητα φτάνει την μέγιστη τιμή 0,29 στα 200 μN και μετά μειώνεται μέχρι τα 300 μN όπου και σταθεροποιείται στην τιμή 0,22 GPa περίπου (Σχήμα 7.9). Στο Σχήμα 7.10 παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας για μικρότερα φορτία είναι σχεδόν σταθερό και παίρνει τιμές από 3,0 GPa έως 3,2 GPa μέχρι τα 500 μN και μετά αυξάνει συνεχώς μέχρι την τιμή 4,0 GPa.



Σχήμα 7.9: Η σκληρότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PM1C.

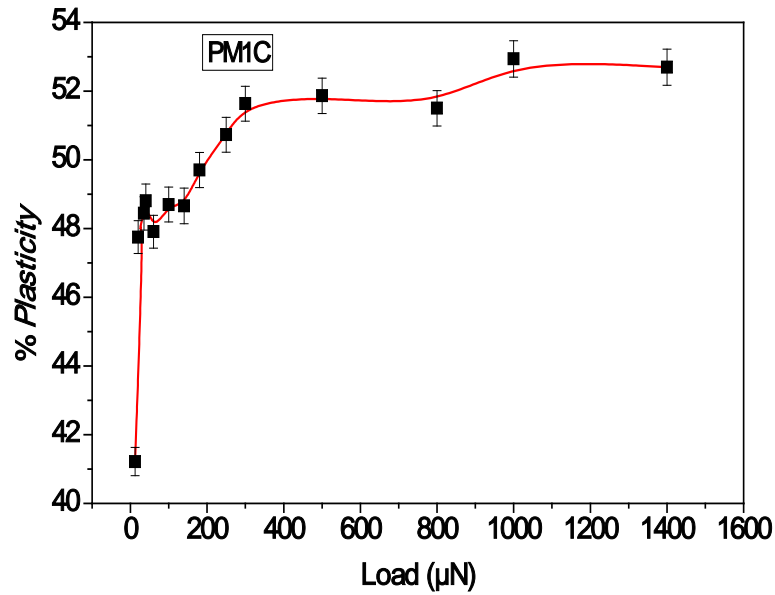


Σχήμα 7.10: Το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PM1C.

Όπως και για το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, υπολογίζεται από την Εξίσωση 7.2 η %Πλαστικότητα του δείγματος PM1C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων καταγράφονται στον Πίνακα 7.2. Στο Σχήμα 7.11 παρουσιάζεται η % Πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου. Παρατηρείται ότι η πλαστικότητα του υλικού αυξάνεται μέχρι τα 100 μN και ακολούθως σχεδόν σταθεροποιείται. Αυτό υποδηλώνει ότι το υλικό μεταβαίνει στην πλαστική περιοχή.

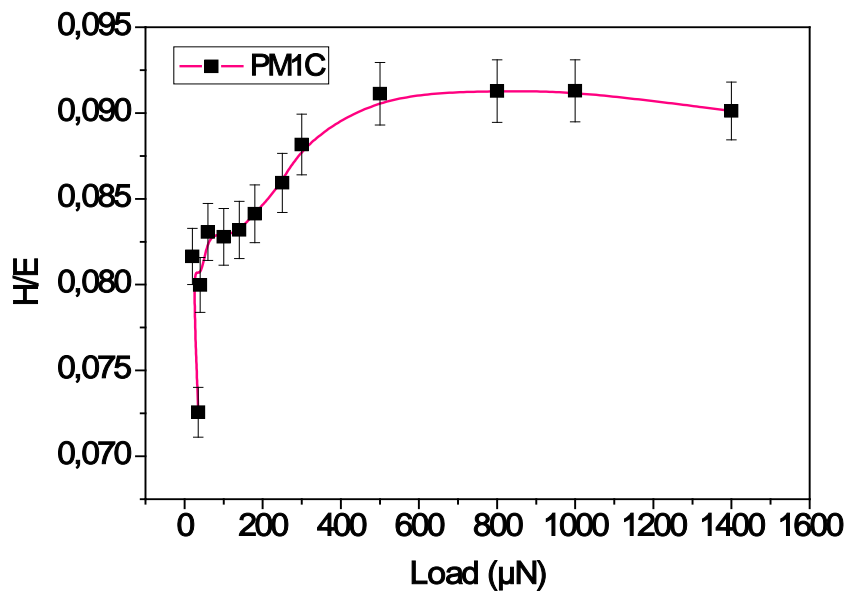
Πίνακας 7.2: Η υπολογιζόμενη % Πλαστικότητα για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο στο δείγμα PM1C.

Load (μN)	1400	1000	800	500	300	250	180	140	100	60	40	20	35	12
Plasticity (%)	52,69	52,94	51,50	51,66	50,73	50,97	51,00	48,65	50,69	47,91	48,81	47,75	48,44	41,21



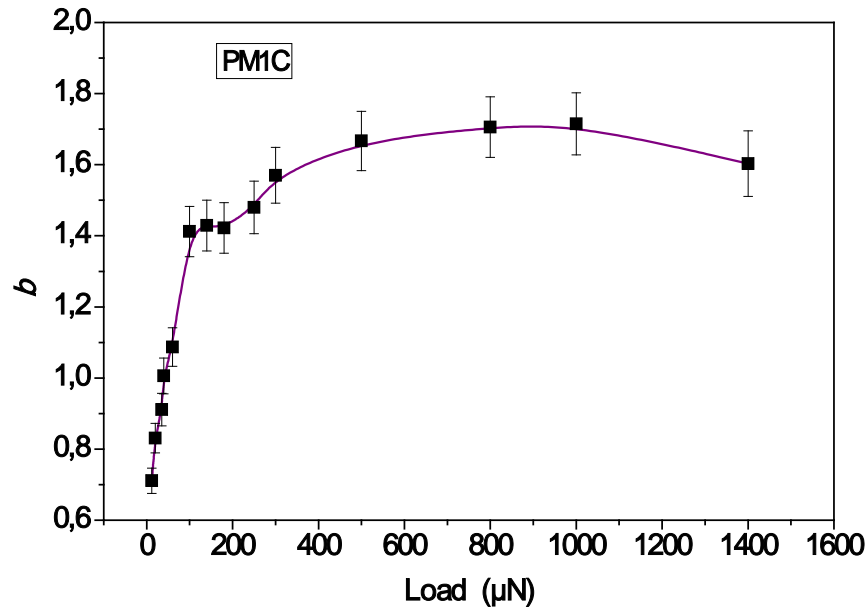
Σχήμα 7.11: Η % πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PM1C.

Στο Σχήμα 7.12 παρατίθενται οι υπολογιζόμενες τιμές του λόγου H/E συναρτήσει του φορτίου. Φαίνεται ότι ο λόγος αυξάνει από 0,073 έως 0,087 περίπου στα 100 μN και στη συνέχεια, όσο αυξάνεται το φορτίο, σταθεροποιείται στην τιμή 0,9 περίπου.



Σχήμα 7.12: Ο λόγος H/E συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PM1C.

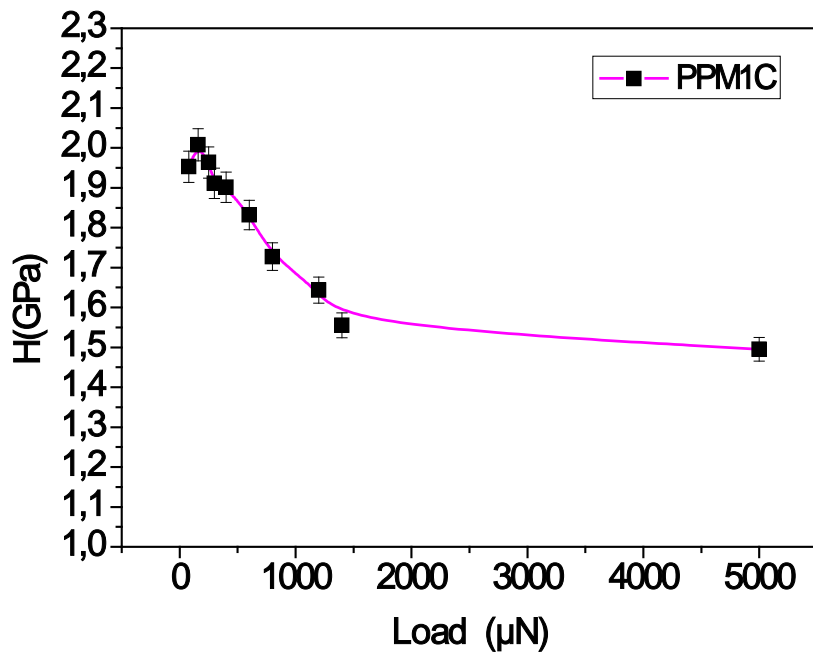
Στο Σχήμα 7.13 δίνεται ο συντελεστής πλαστικότητας b συναρτήσει του φορτίου. Εξάγονται τα ίδια συμπεράσματα με τα προηγούμενα διαγράμματα. Για το PM1C ο δείκτης b σταθεροποιείται στην τιμή 1.6 περίπου κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τη θεωρητικώς αναμενόμενη τιμή [13].



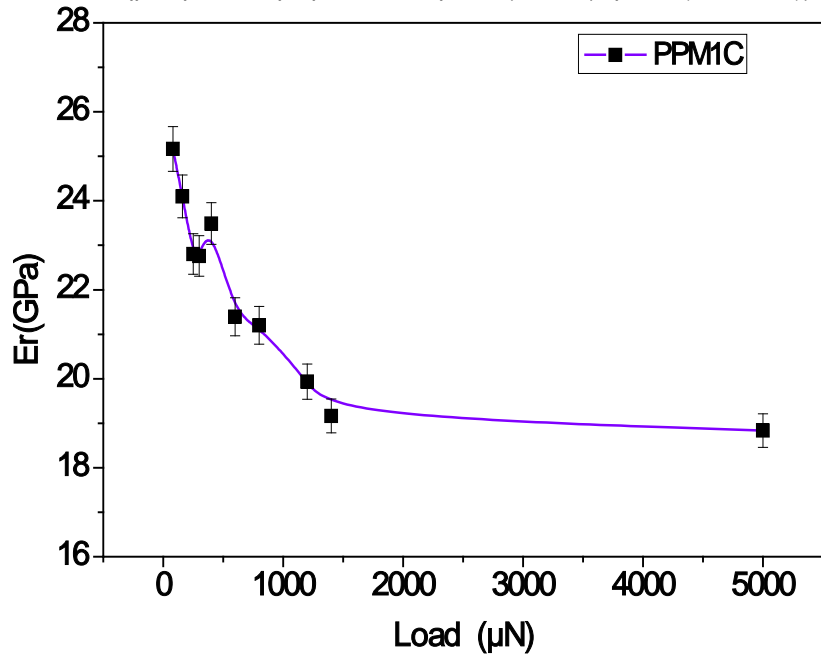
Σχήμα 7.13: Ο εκθετικός παράγοντας b συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PM1C.

7.2.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων δείγματος PPM1C

Ακολουθώντας την ίδια πορεία όπως και παραπάνω, για το δείγμα PPM1C από τα πειράματα της νανοδιείσδυσης λήφθηκαν μετρήσεις για το μέτρο ελαστικότητας και τη σκληρότητα του. Στα Σχήματα 7.14 και 7.15 φαίνεται η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου. Από το Σχήμα 7.14 παρατηρείται ότι η σκληρότητα του PPM1C παίρνει τη μέγιστη τιμή της 2 GPa για φορτίο 400 μN περίπου και στη συνέχεια μειώνεται με την αύξηση του φορτίου μέχρι την τιμή 1,5 GPa περίπου. Από το Σχήμα 7.15 φαίνεται ότι το μέτρο ελαστικότητας παίρνει τη μέγιστη τιμή του 25 GPa και μετά μειώνεται με την αύξηση του φορτίου μέχρι την τιμή 19.



Σχήμα 7.14: Η σκληρότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1C.



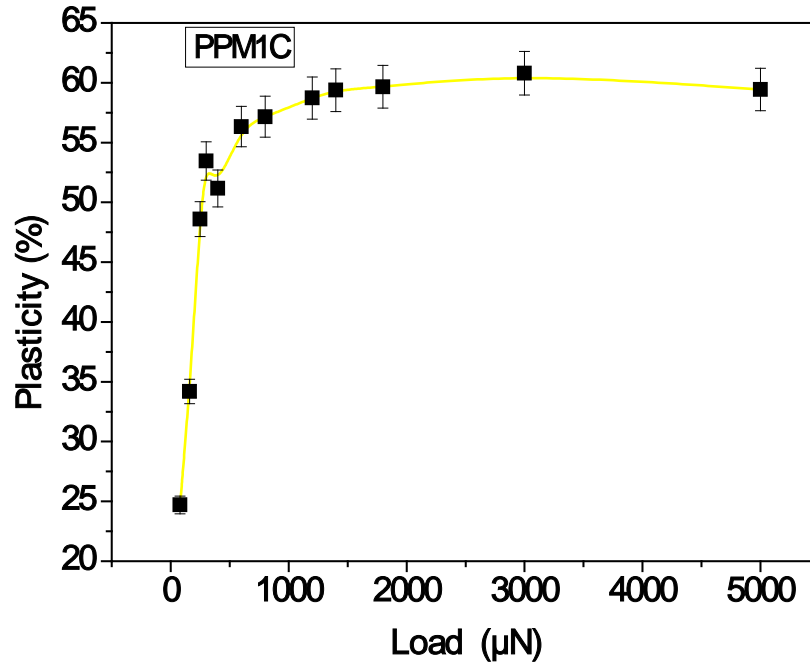
Σχήμα 7.15: Το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1C.

Στον Πίνακα 7.3 αναγράφεται το ποσοστό πλαστικότητας για κάθε φορτίο που επιβάλλεται στο δείγμα PPM1C. Στο Σχήμα 7.16 φαίνεται η σχέση μεταξύ της % Πλαστικότητας και του επιβαλλόμενου φορτίου. Παρατηρείται ότι η πλαστικότητα αυξάνει για φορτίο ίσο με 600 μN περίπου και στη συνέχεια σταθεροποιείται.

Κεφ. 7 Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων

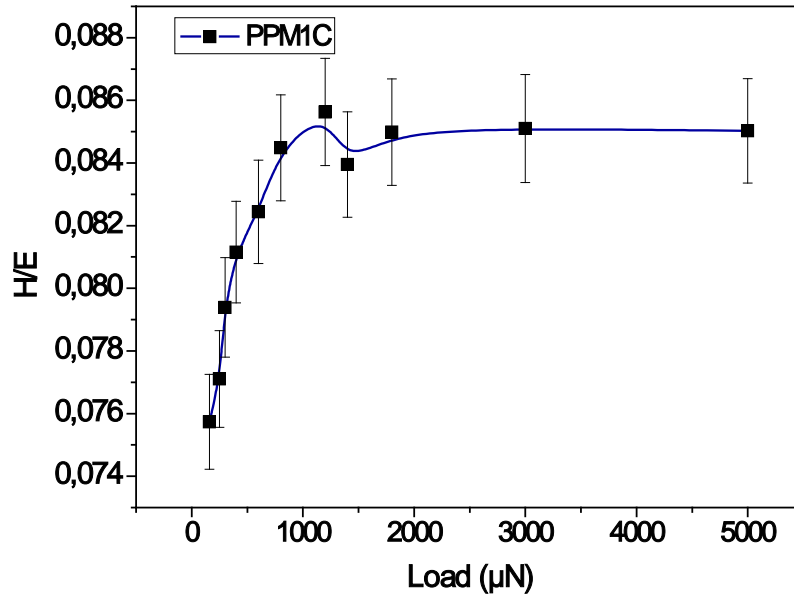
Πίνακας 7.3: Η υπολογιζόμενη % Πλαστικότητα για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο στο δείγμα PPM1C.

Load (μN)	5000	3000	1800	1400	1200	800	600	400	300	250	160	80
Plasticity (%)	59,44	60,80	59,66	59,37	58,73	57,15	56,33	51,16	53,45	48,59	34,18	24,71



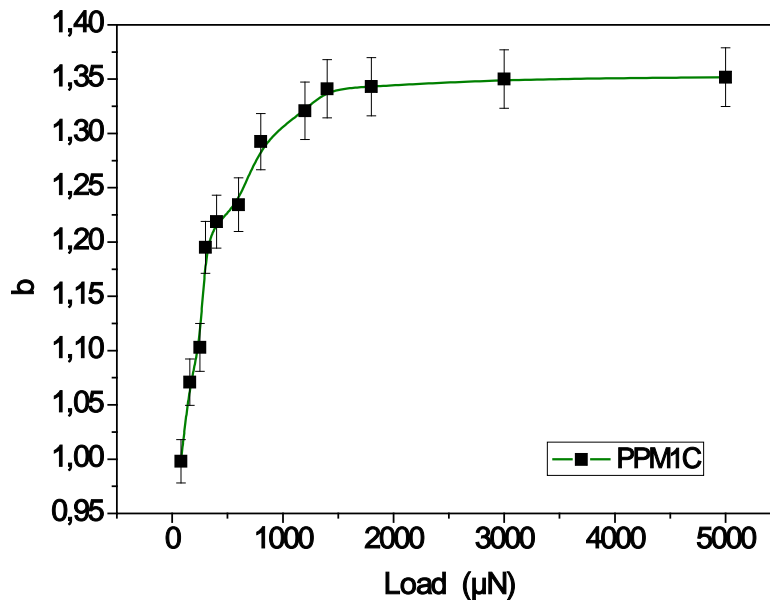
Σχήμα 7.16: Η % Πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1C.

Ο λόγος H/E συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το PPM1C δίνεται στο Σχήμα 7.17. Διαπιστώνεται ότι ο λόγος αυξάνεται μέχρι το φορτίο ίσο με 600 μN περίπου και μετά σταθεροποιείται.



Σχήμα 7.17: Ο λόγος H/E συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1C.

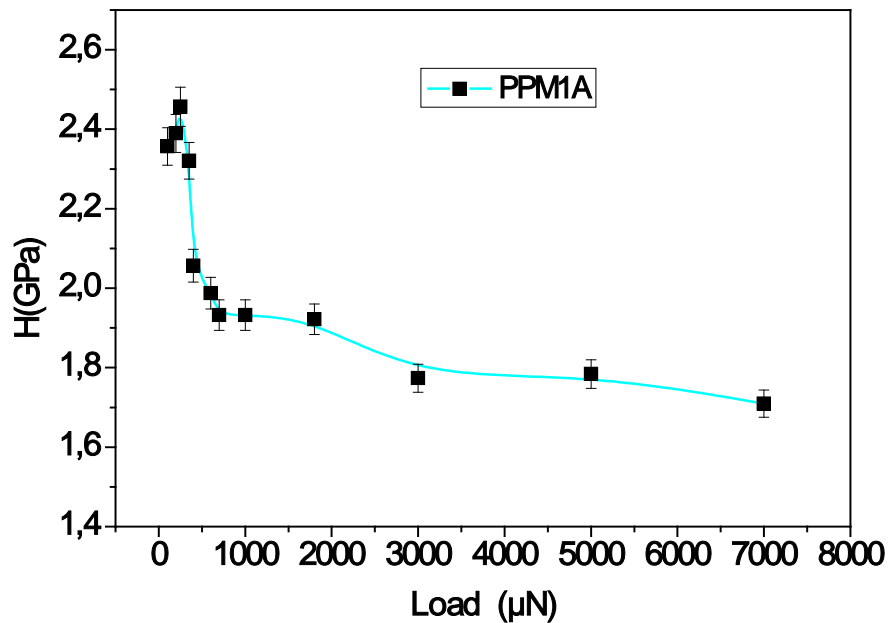
Τέλος, από το Σχήμα 7.18 παρουσιάζεται ο συντελεστής πλαστικότητας b συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου, από όπου εξάγονται τα ίδια συμπεράσματα. Δηλαδή το b αυξάνει μέχρι φορτίο ίσο με 600 μN περίπου οπότε και σταθεροποιείται μεταβαίνοντας το υλικό στην πλαστική περιοχή.



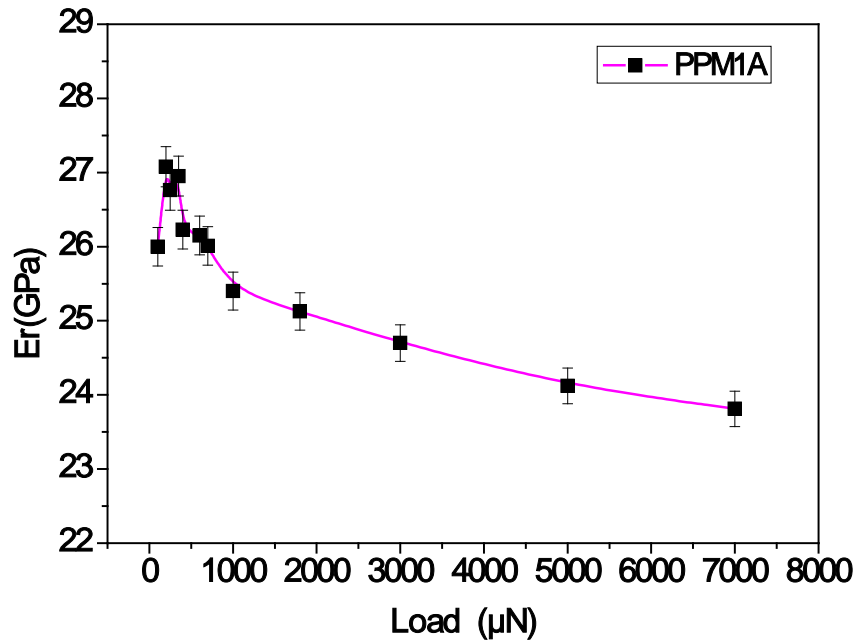
Σχήμα 7.18: Ο εκθετικός παράγοντας b συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1C.

7.2.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων δείγματος PPM1A

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για το δείγμα PPM1A. Στα Σχήματα 7.19 και 7.20 φαίνεται η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου. Από το Σχήμα 7.19 παρατηρείται ότι η σκληρότητα παίρνει τη μέγιστη τιμή 2,5 GPa, στη συνέχεια μειώνεται με τη αύξηση του φορτίου και σταθεροποιείται περίπου στα 1,75 GPa. Από το Σχήμα 7.20 παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας για το PPM1A παίρνει τη μέγιστη τιμή 27 GPa και μειώνεται με την αύξηση του φορτίου στα 24 GPa περίπου.



Σχήμα 7.19: Η σκληρότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1A.

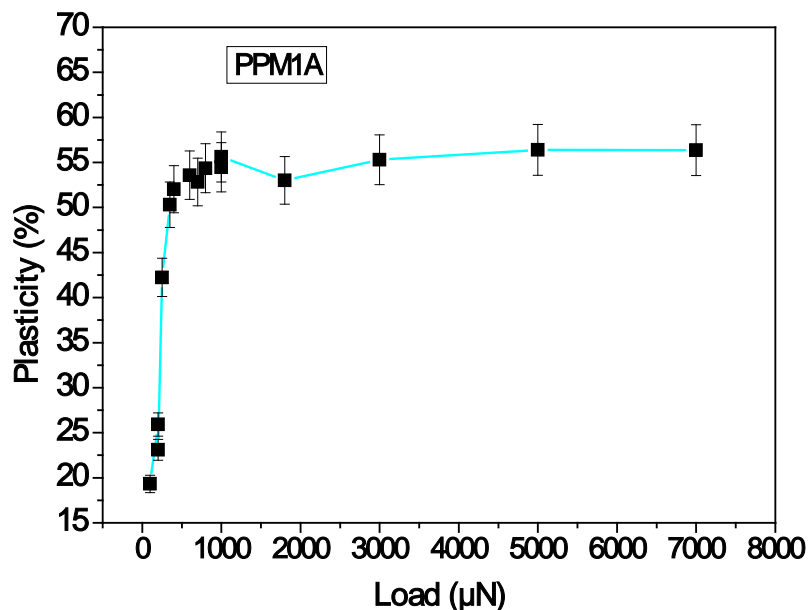


Σχήμα 7.20: Το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1A.

Στον Πίνακα 7.4 δίνονται οι τιμές της % Πλαστικότητας για κάθε φορτίο που επιβάλλουμε στο δείγμα PPM1A και στο Σχήμα 7.21 δίνεται η % Πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το PPM1A. Από το διάγραμμα αυτό παρατηρείται ότι η πλαστικότητα αυξάνει με την αύξηση του φορτίου μέχρι φορτίο ίσο με 600 μN περίπου και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Αυτό υποδηλώνει την μετάβαση στην πλαστική περιοχή.

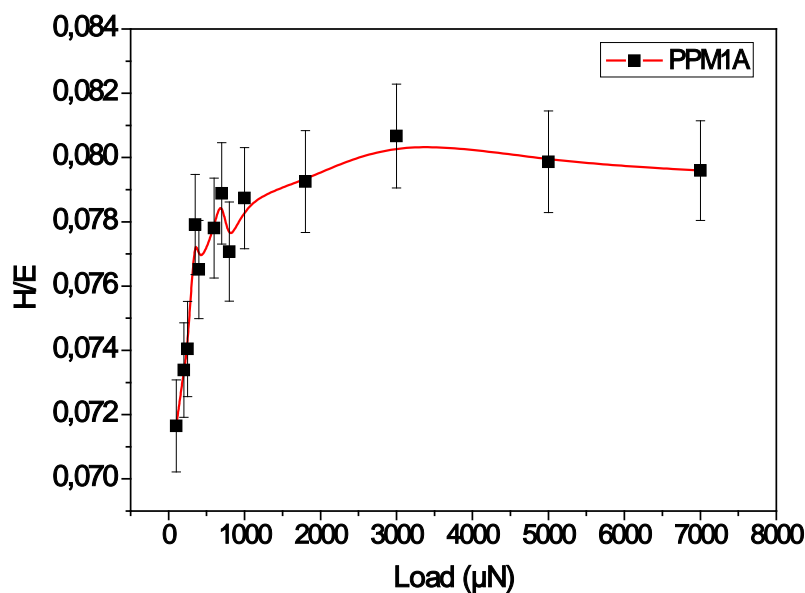
Πίνακας 7.4: Η υπολογιζόμενη % Πλαστικότητα για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο στο δείγμα PPM1A.

Load (mN)	7000	5000	3000	1800	1000	800	700	600	400	350	250	200	100
Plasticity (%)	56,36	56,40	55,30	53,01	55,62	54,36	52,84	53,59	52,03	50,31	42,24	23,11	19,33



Σχήμα 7.21: Η % Πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1A.

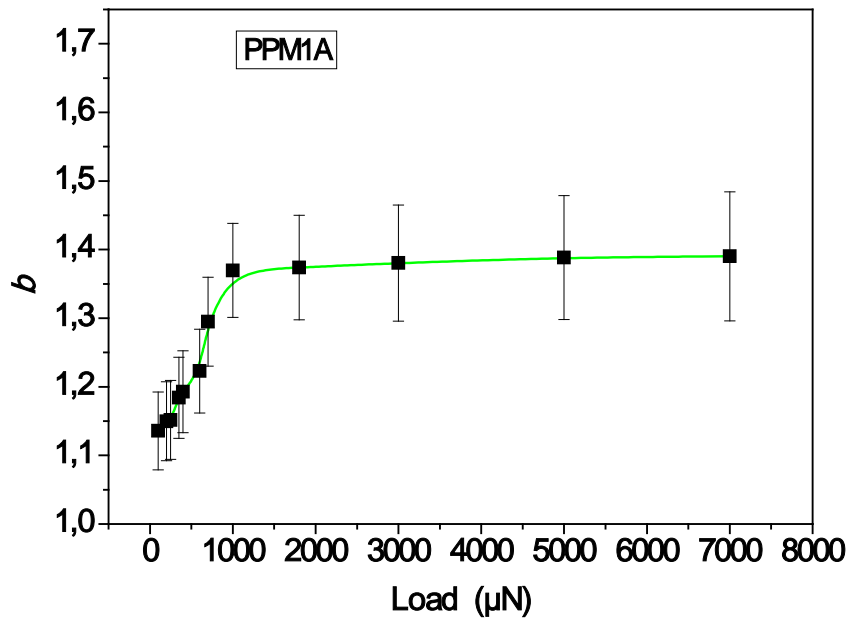
Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από το λόγο H/E που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.22 συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1A. Ο λόγος αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου και από φορτίο ίσο με 600 μN και μετά σταθεροποιείται.



Σχήμα 7.22: Ο λόγος H/E συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1A.

Τέλος, παρατίθενται οι υπολογιζόμενοι εκθετικοί παράγοντες b από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (Σχήμα 7.23), όπου

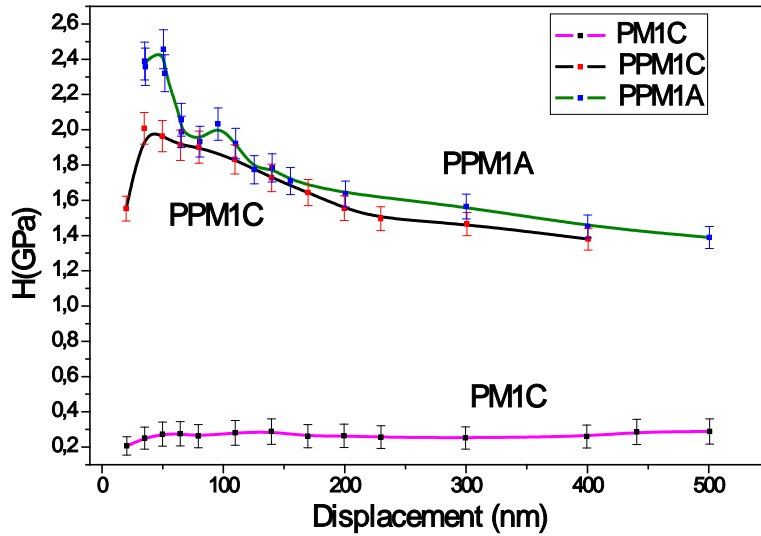
παρατηρείται ότι το b αυξάνει μέχρι φορτίο ίσο με 600 μN περίπου οπότε και σταθεροποιείται μεταβαίνοντας το υλικό στην πλαστική περιοχή.



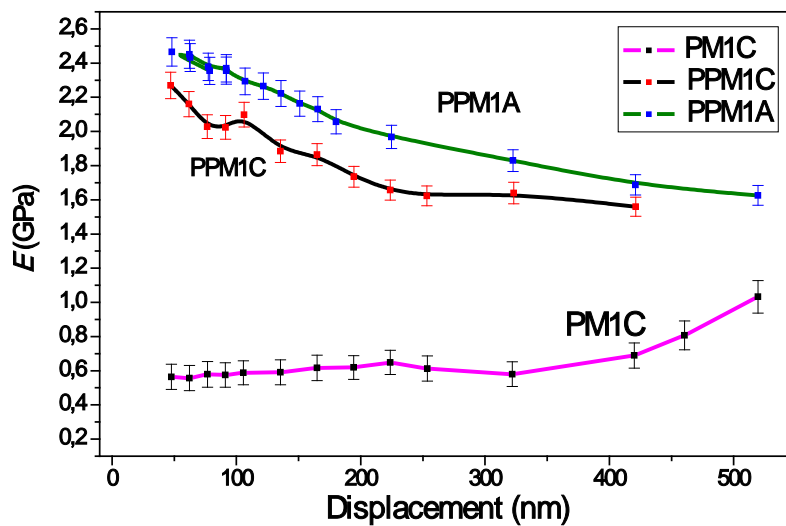
Σχήμα 7.23: Το b συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PPM1A.

7.3 Συγκριτικά αποτελέσματα για τα δείγματα πορώδους πυριτίου

Συγκρίνοντας τις τιμές σκληρότητας (H) και μέτρου ελαστικότητας (E) παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις τιμές των δειγμάτων PPMIC και PPM1A και στις αντίστοιχες του PPMIC όπως φαίνεται στα σχήματα 7.24 και 7.25. Αυτές οφείλονται στην διαφορετική δομή των δειγμάτων αυτών (μεσοπορώδης δομή) σε σύγκριση με τη σπογγώδη δομή του δείγματος PPMIC.

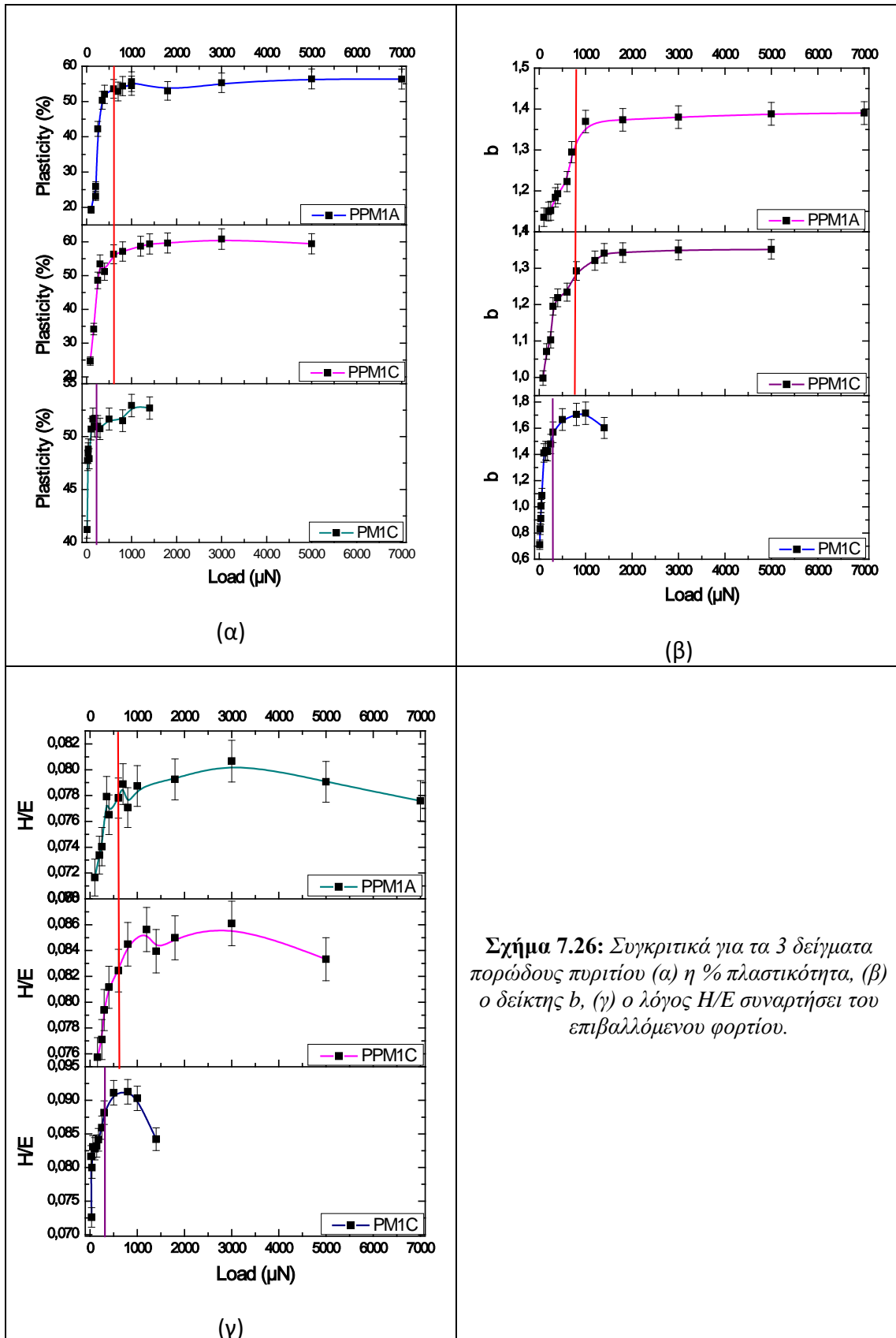


Σχήμα 7.24: Συγκριτικά οι τιμές της σκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης για τα δείγματα πορώδους πυριτίου.



Σχήμα 7.25: Συγκριτικά οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης για τα δείγματα πορώδους πυριτίου.

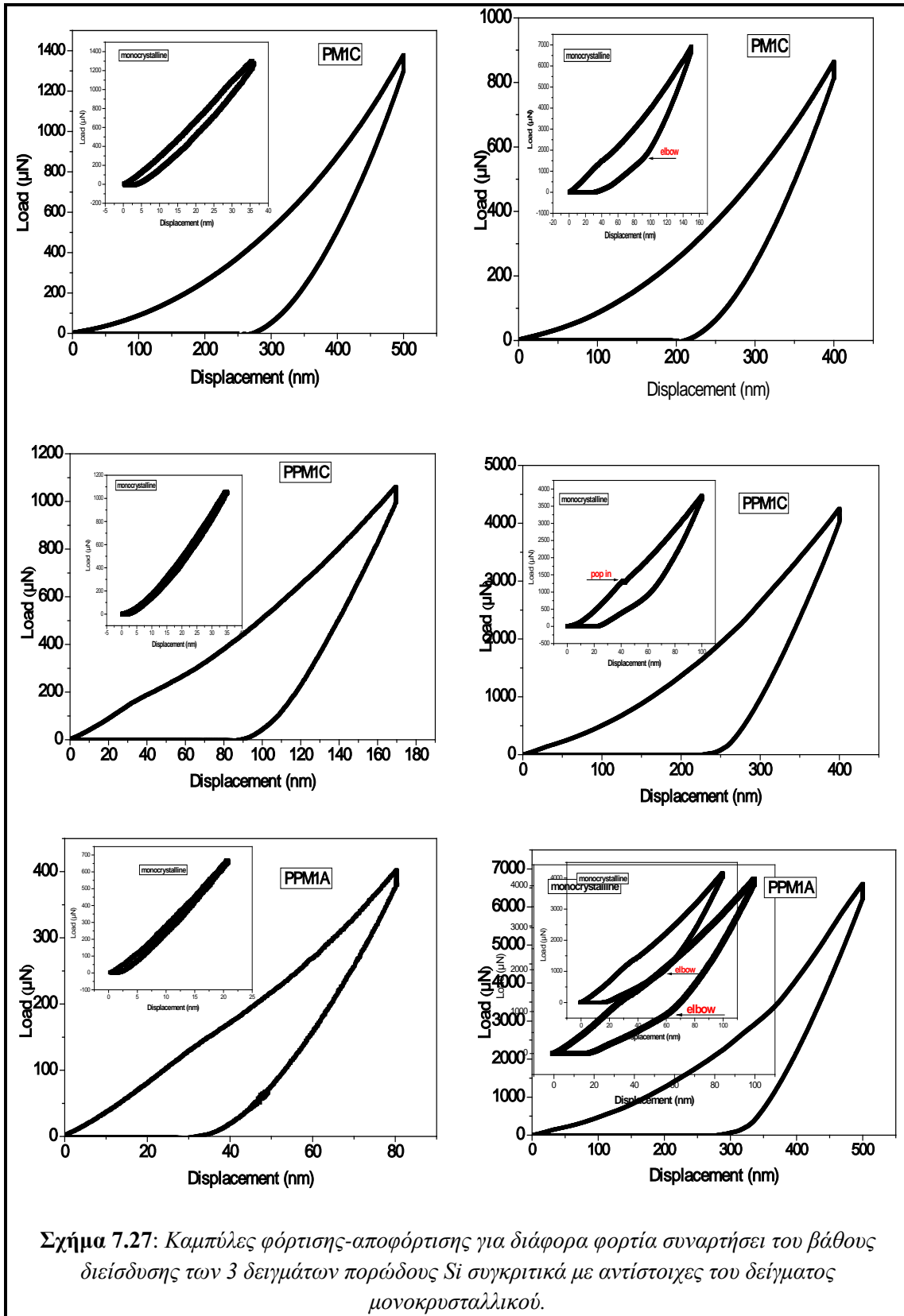
Παρατηρείται ότι το δείγμα PPM1A επιδεικνύει τις υψηλότερες τιμές H & E λόγω του μικρότερου πάχους μεμβράνης σε σύγκριση με το δείγμα PPM1C. Ενώ το δείγμα PPM1C με την σπογγώδη δομή εμφανίζει τις μικρότερες τιμές H & E σε σχέση με τα άλλα 2 δείγματα πορώδους πυριτίου.



Από το σχήμα 7.26 παρατηρείται ότι τα δείγματα πορώδους πυριτίου PPM1C και PPM1A (μεσοπορώδους δομής) περνάνε στην πλαστική περιοχή σε μεγαλύτερο φορτίο συγκριτικά με το PM1C (σπογγώδους δομής), στα 600 μN και 100 μN αντίστοιχα. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται τόσο από την καμπύλη της % πλαστικότητας (Σχήμα 7.26 (α)) των δειγμάτων αυτών όσο και από τον δείκτη πλαστικότητας b (Σχήμα 7.26 (β)). Αυτό συνδυαστικά με τις μικρότερες τιμές που εμφανίζει το PM1C συγκριτικά με τα δείγματα PPM1C και PPM1A οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η σπογγώδης δομή είναι πιο μαλακή και παραμορφώνεται πλαστικά πιο γρήγορα από τα άλλα 2 δείγματα. Όσον αφορά όμως το λόγο H/E στο δείγμα σπογγώδους δομής PM1C είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με τα PPM1C και PPM1A, άρα το PM1C επιδεικνύει μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά.

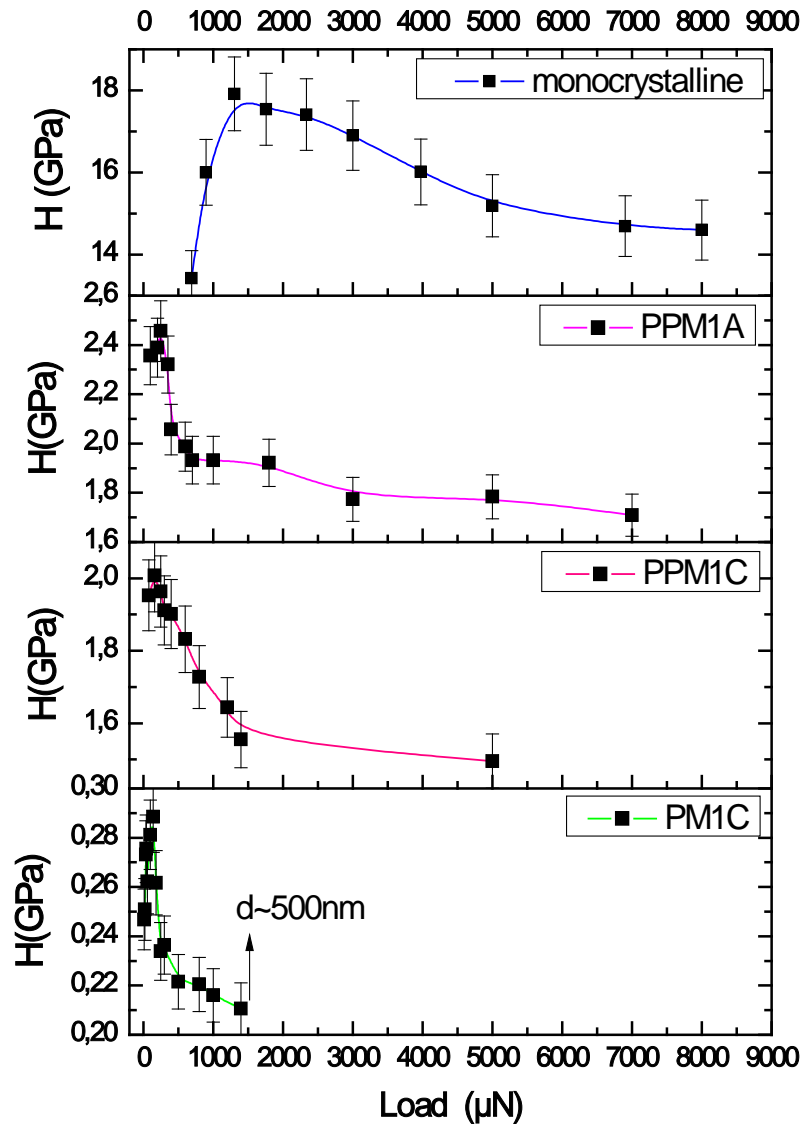
7.4 Συγκριτικά αποτελέσματα για τα δείγματα μονοκρυσταλλικού και πορώδους πυριτίου

Από τις καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης που δίνονται στο Σχήμα 7.27 φαίνεται για διάφορα φορτία και βάθη διείσδυσης η συμπεριφορά των δειγμάτων πορώδους πυριτίου συγκριτικά με αυτή του μονοκρυσταλλικού. Παρατηρείται ότι το μονοκρυσταλλικό Si για μικρά φορτία είναι σχεδόν πλήρως ελαστικό σε αντίθεση με το πορώδες. Σε μεγαλύτερα φορτία περνάει στην πλαστική περιοχή όπου και εμφανίζονται φαινόμενα pop-in και pop-out λόγω των μετασχηματισμών φάσεων που συμβαίνουν όπως έχει ήδη αναφερθεί. Επίσης, παρατηρείται ότι για την ίδια περίπου δύναμη το βάθος διείσδυσης είναι μεγαλύτερο στα δείγματα πορώδους πυριτίου κάτι που υποδηλώνει ότι λόγω της δομής του είναι πιο μαλακό από το μονοκρυσταλλικό.

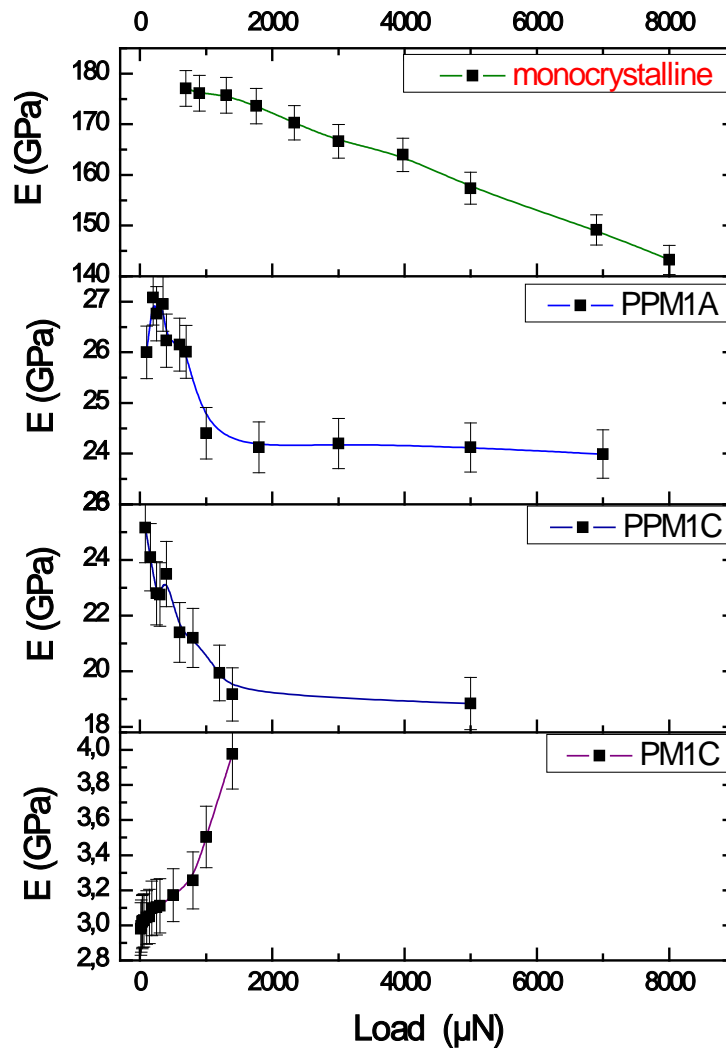


Στα Σχήματα 7.28 και 7.29 απεικονίζεται η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας και για τα τέσσερα δείγματα προς σύγκριση. Αρχικά παρατηρείται ότι τα δείγματα πορώδους πυριτίου εμφανίζουν διακριτά μικρότερες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας κάτι που αναμένεται βιβλιογραφικά [29].

Οι μέγιστες τιμές της σκληρότητας για τα 4 δείγματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.28 είναι 2,4 GPa για το μονοκρυσταλλικό Si, 2 GPa για το PPM1A, 2,8 GPa για το PPM1C και 0,29 GPa για το PM1C. Στο Σχήμα 7.29 φαίνεται ότι για τα δείγματα PPM1C και PPM1A που έχουν την ίδια πορώδη δομή οι μέγιστες τιμές του μέτρου ελαστικότητας είναι περίπου 26 GPa και 27 GPa αντίστοιχα, του PM1C 4 GPa ενώ για το μονοκρυσταλλικό Si 180 GPa. Ενώ οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας μειώνονται με την αύξηση του φορτίου στο μονοκρυσταλλικό πυρίτιο και στα δείγματα PPM1C και PPM1A, στο δείγμα PM1C αυξάνεται. Οι διαφοροποιήσεις αυτές στις τιμές των H και E στα δείγματα PPM1A και PPM1C οφείλονται στην διαφορετική δομή των δειγμάτων αυτών σε σύγκριση με τη σπογγώδη δομή του δείγματος PM1C όπως προαναφέρθηκε. Το μέγεθος των πόρων στα δείγματα αυτά είναι 35-45 nm, το οποίο είναι αρκετά χαμηλότερο από την ακτίνα της σφαιρικής περιοχής του διαμαντιού Berkovich (120 nm), με αποτέλεσμα το επιφανειακό στρώμα να είναι πιο σκληρό από το υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε καλή συμφωνία με αυτά που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία [28,32-33]. Το δείγμα PM1C επιδεικνύει τις χαμηλότερες τιμές H και E σε σχέση με το σύνολο των δειγμάτων που ελέγχθηκαν. Η σπογγώδης δομής του PM1C έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ μαλακή και η δύναμη που χρειάζεται να εφαρμοστεί για να επιτευχθεί το ίδιο βάθος διείσδυσης όπως και στα υπόλοιπα δείγματα είναι πολύ μικρότερη.



Σχήμα 7.28: Η σκληρότητα συναρτήσει του συνολικού φορτίου και για τα τρία δείγματα πορώδους πυριτίου και το δείγμα μονοκρυσταλλικού.

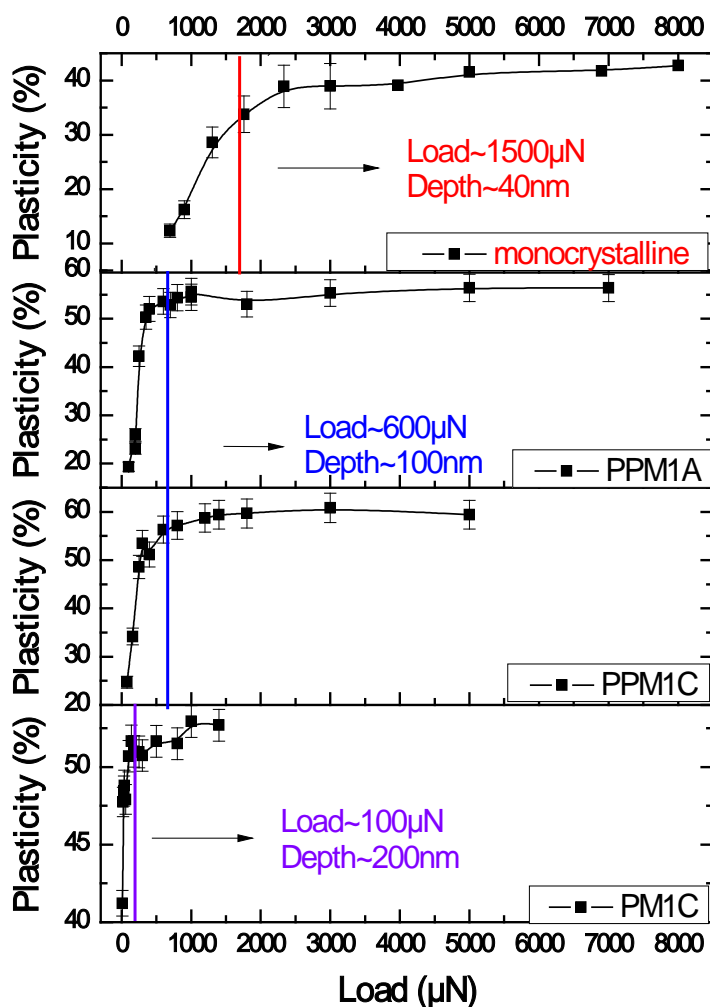


Σχήμα 7.29: Το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσκει του συνολικού φορτίου και για τα τρία δείγματα πορώδους πυριτίου και το δείγμα μονοκρυσταλλικού.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, εκτός από την % Πλαστικότητα του υλικού, ένα άλλο ιδιαίτερα χρήσιμο μέτρο για τον καθορισμό του ορίου της ελαστικής συμπεριφορά σε μια επιφάνεια επαφής, το οποίο είναι σαφώς σημαντικό για την αποφυγή της φθοράς, είναι ο λόγος H/E καθώς και ο δείκτης b . Στα Σχήματα 7.31 και 7.32 δίνονται οι τιμές των μεγεθών αυτών και για τα 4 δείγματα που μελετήθηκαν.

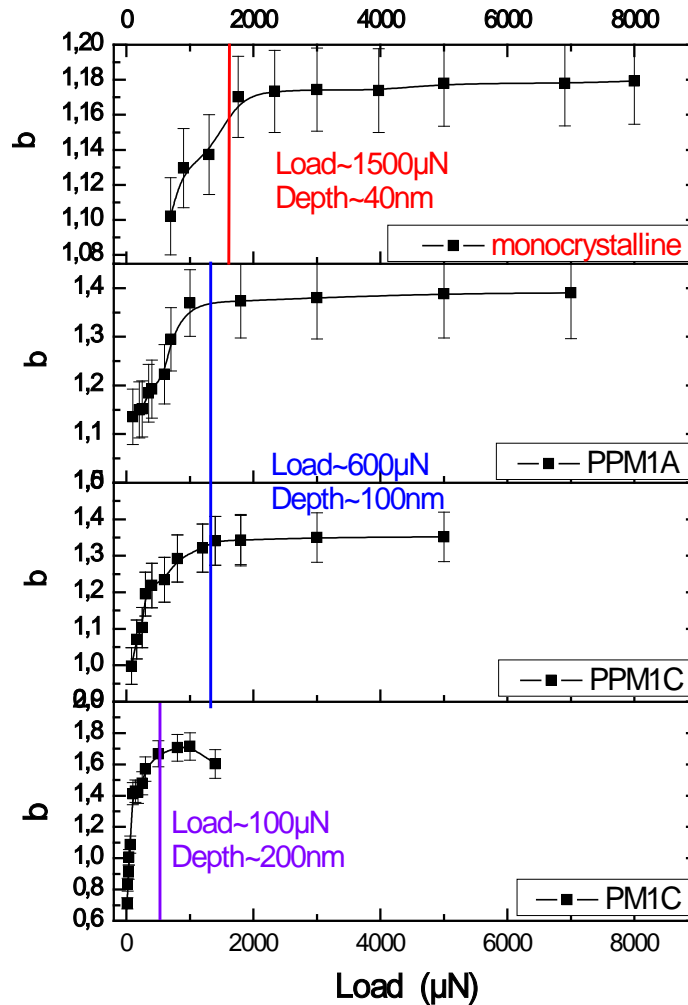
Στο Σχήμα 7.30 απεικονίζεται η % Πλαστικότητα των δειγμάτων. Διαπιστώνεται όπως και προηγουμένως ότι για το μονοκρυσταλλικό Si η πλαστικότητα σταθεροποιείται για φορτίο ίσο με περίπου 1500 μN και βάθος διείσδυσης ίσο με 40 nm, εκεί δηλαδή που εμφανίζεται και η πρώτη ασυνέχεια στις καμπύλες φόρτισης (pop-in).

Παρατηρείται επίσης ότι για τα δείγματα PPM1A, PPM1C & PM1C η πλαστική παραμόρφωση επιτυγχάνεται σε μικρότερο φορτίο σε σχέση με το μονοκρυσταλλικό.



Σχήμα 7.30: Η %Πλαστικότητα συναρτήσει του φορτίου και για 4 δείγματα.

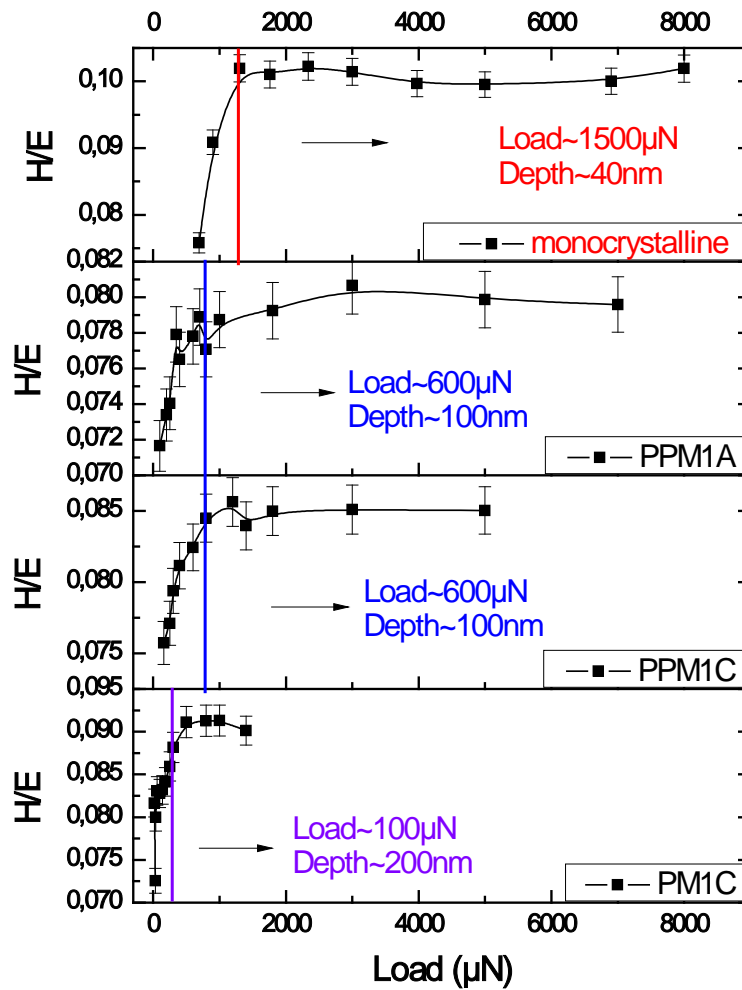
Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται και από τον εκθετικό παράγοντα b όπως φαίνεται στο σχήμα 7.31. Για το δείγμα μονοκρυσταλλικού πυριτίου η τιμή του b σταθεροποιείται στην τιμή $\sim 1,16$, για τα δείγματα πορώδους πυριτίου PPM1C και PPM1A $\sim 1,35$ και για το PM1C $\sim 1,7$



Σχήμα 7.31: Ο δείκτης b συναρτήσει του φορτίου και για τα 4 δείγματα.

Από το σχήμα 7.32 παρατηρείται ότι ο λόγος H/E στο σύνολο των δειγμάτων αυξάνει μέχρι ένα ορισμένο φορτίο, από όπου με περαιτέρω αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου ο λόγος H/E παραμένει σχεδόν σταθερός. Συμπεραίνεται ότι υπάρχει ένα όριο μετάβασης από την ελαστική ζώνη στην πλαστική παραμόρφωση του υλικού. Για το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο ο λόγος H/E σταθεροποιείται στην τιμή 0,1 ενώ για τα δείγματα πορώδους πυριτίου μεταξύ 0,08 και 0,09 και η σταθεροποίηση απαντάται σε μικρότερο φορτίο σε σχέση με του μονοκρυσταλλικού. Από τη μεγάλη διαφορά στις τιμές της σκληρότητας του μονοκρυσταλλικού και των δειγμάτων πορώδους αλλά και λόγω της πορώδους δομής τους, το πορώδες πυρίτιο αναμενόταν να επιδεικνύει μικρότερη ανθεκτικότητα σε

σχέση με το μονοκρυσταλλικό. Εντούτοις από τις τιμές του λόγου H/E παρατηρείται ότι το πορώδες πυρίτιο παρουσιάζει αντίσταση στη φθορά αντίστοιχη με αυτή του μονοκρυσταλλικού. Ακόμη και το δείγμα PPM1C που έχει σπογγώδη δομή και μεγάλο πάχος πόρων αν και εμφανίζει τις μικρότερες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας φαίνεται να είναι αρκούτως ανθεκτικό.



Σχήμα 7.32: Ο λόγος H/E συναρτήσει του φορτίου και για τα 4 δείγματα.

Βιβλιογραφία

- [1] Domnich V., Gogotsi Y., Dub S., Appl. Phys. Lett. 76:2214(2000).
- [2] Zhang L. and Zarudi I., Int. J. Mech. Sci. 43:1985(2001).
- [3] Saka H., Shimatani A., Sugamura M., Suprijadi, Philos. Mag. A 82:1971(2002).
- [4] Cheng W.C.D. and Zhang L.C., Nanotechnology 11:173(2000).
- [5] Vodenitcharova T. and Zhang L.C., Int. J. Solids Struct. 41:5411(2004).
- [6] Juliano T., Gogotsi Y., Domnich V., J Mater Res. 18:1192(2003).
- [7] Ruffell S., Bradby J.E., Williams J.S., Munroe P., J Appl. Phys. 102:063521 (2007).
- [8] Duttagupta S.P. and Fauchet M., Crystal Research and Technology 34:948(1997).
- [9] Chang L. and Zhang L.C., Material Science Engineering A 506:125(2009).
- [10] Chang L. and Zhang L.C., Acta Materialia 57:2148(2009).
- [11] Rao R., Bradly J.E., Ruffell S., Williams J.S., Microelectronics Journal 38:722(2007).
- [12] Yan J., Takahashi H., Gai X., Harada H., Tamaki J., Kuriyagawa T., Material Science Engineering A 423:19(2006).
- [13] Oliver W.C. and Pharr G.M., J. Mater. Res. 7:1564(1992).
- [14] Field J.S. and Swain M.V., J. Mater. Res. 8:297(1993).
- [15] Kocks U.F., Tome C.N., Weng H.R., Texture and anisotropy, Cambridge University Press,(1998).
- [16] X.D., Bhushan B., Takashima K., Baek C.W., Kim Y.K., Ultramicroscopy 97:481 (2003).
- [17] Fang T.H., Chang W.J., Lin C.M., Microelectron Eng 77:389(2005).
- [18] Vodenitcharova T., Zhang L.C. Int J Solids Struct 40:2989(2003).
- [19] Youn S.W., Kang C.G., Mater Sci Eng A 390:233(2005).
- [20] Yoshino M., Aoki T., Chandrasekaran N., Shirakashi T., Komanduri R., Int J Mech Sci 43:313(2001).
- [21] Archard J.F., Contact and rubbing of flat surfaces, J. Appl. Phys. 24:981(1953).
- [22] Oberle T.L., Properties influencing wear of metals, J. Metals 3:438(1951).
- [23] Lancaster J.K., The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli, Br. J. Appl. Phys. 14:497(1963).
- [24] Spurr R.T., Newcombe T.P., The friction and wear of various materials sliding against unlubricated surfaces of different types and degrees of roughness, in: Proceedings of the Conference on Lubrication and Wear Institution of Mechanical Engineers, London, UK, 1957, Inst. Mech. Eng. 269(1957).
- [25] Halling J., Surface films in tribology, Tribologia 1 (2) 15(1982).
- [26] Matthews A., The value of deposition processes for industrial tools, in: Proceedings of the 1st Conference on Materials Engineering, The University of Leeds, UK, July 1984, Institution of Metallurgists, p. 175, ISBN: 0-901-46224-1(1984).
- [27] Rebholz C., Leyland A., Schneider J.M., Voevodin A.A., Matthews A., Structure, hardness and mechanical properties of magnetron-sputtered titanium–aluminium boride films, Surf. Coat. Technol. 120-121:412(1999).
- [28] Fang Z., Hu M., Zhang W., Zhang X., Yang H., Thin Solid Films 517:2930–2935(2009).
- [29] Bellet D. Canham L. (Ed.), Properties of porous Si, EMIS Datareview series No 18. London: IEE;(1997).
- [30] Papadimitriou D., Raptis Y.S., Nassiopoulou A.G., Phys Rev B 58:14089(1998).

- [31] Bellet D., "elastic properties of porous silicon"(1997).
- [32] Da Fonseca R.J.M., Saurel J.M., Foucaran A., Camassel J., Massone E., Taliercio T., Boumaiza Y. J., Mater Sci 30:35(1995).
- [33] Oisten M.K., Bergstrom PL., Phys Stat Sol A 6:1278(2009).

Κεφάλαιο 8 Συμπεράσματα

- ❖ Στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης του *μονοκρυσταλλικού πυριτίου* παρατηρούμε ασυνέχειες στην κλίση που ονομάζονται pop-in και pop-out. Για χαμηλά φορτία από 500 – 1200μN όπου είναι μικρό και το βάθος διείσδυσης δεν παρατηρούνται τέτοια φαινόμενα. **Επίσης για μικρά επιβαλλόμενα φορτία η συμπεριφορά του κατά την φόρτιση είναι σχεδόν πλήρως ελαστική.**
- ❖ Κατά τη φόρτιση, η κυβική κρυσταλλική δομή του διαμαντιού που έχει το πυρίτιο μετατρέπεται σε πυκνότερη φάση και κατά συνέπεια το pop-in στην καμπύλη φόρτισης φαίνεται να εμφανίζεται λόγω ξαφνικής μείωσης του όγκου. Αντίθετα, στην αποφόρτιση η μετάβαση γίνεται προς μια χαμηλότερης πυκνότητας δομή. **Συνήθως θεωρείται ότι γίνεται η μετατροπή από τη δομή Si-I σε Si-II κατά τη φόρτιση και σε Si-III ή Si-XII κατά την αποφόρτιση.** Επιπλέον, αυτά τα χαρακτηριστικά στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης βρέθηκε ότι εξαρτώνται από τη γεωμετρία της ακίδας και τον ρυθμό φόρτισης και αποφόρτισης.
- ❖ Από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης φαίνεται επίσης ότι το υλικό συμπεριφέρεται ελαστικά μέχρι βάθους διείσδυσης ~40 nm, ενώ με αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου παρουσιάζει ελαστοπλαστική συμπεριφορά. Όσο το φορτίο αυξάνει το δείγμα παραμορφώνεται πλαστικά.
- ❖ Βρέθηκε για το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο ότι το μέτρο της σκληρότητας (H) αυξάνεται από τα περίπου 13,5 GPa και φτάνει τα 18 GPa για φορτίο 1500 μN. Ενώ με την αύξηση του φορτίου συνεπώς και του βάθους διείσδυσης η σκληρότητα μειώνεται. Το μέτρο ελαστικότητας (E) μειώνεται με την αύξηση του φορτίου από τα 175 GPa έως τα 143 GPa.
- ❖ Από την προσαρμογή του εκθετικού νόμου που πραγματοποιήθηκε στις καμπύλες φόρτισης παρατηρείται ότι για το δείγμα του μονοκρυσταλλικού πυριτίου ο δείκτης *b* αυξάνει από την τιμή 1,1 έως 1,18 περίπου και σταθεροποιείται περίπου στην τιμή αυτή.

- ❖ Υπολογίζοντας την *%Πλαστικότητα* που προκαλείται λόγω των διεισδύσεων παρατηρείται ότι για μικρότερα φορτία η *%Πλαστικότητα* του μονοκρυσταλλικού πυριτίου αυξάνει μέχρι περίπου φορτίο 1500 μN από όπου και παρατηρείται μία σταθεροποίηση.
- ❖ Ο λόγος H/E για το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο αυξάνει με την αύξηση του φορτίου από 0,08 έως 0,1 περίπου στα 1500 μN περίπου παρατηρείται σταθεροποίηση των τιμών του λόγου.
- ❖ Από όλα τα παραπάνω φαίνεται ότι η μετάβαση του μονοκρυσταλλικού πυριτίου από την ελαστική στην ελαστοπλαστική περιοχή λαμβάνει χώρα σε βάθος διείσδυσης ~ 40 nm και σε επιβαλλόμενο φορτίο ~ 1500 μN .
- ❖ Από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των δειγμάτων *πορώδους πυριτίου* συμπεραίνεται ότι το υλικό για μικρά επιβαλλόμενα φορτία συμπεριφέρεται σχεδόν ελαστικά ενώ όσο το φορτίο αυξάνει μεταβαίνει στην πλαστική περιοχή. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η μετάβαση στην ελαστοπλαστική περιοχή πραγματοποιείται σε χαμηλότερα φορτία, συγκριτικά με το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο. Το δείγμα που διαφοροποιείται είναι το *PMIC* που έχει σπογγώδη δομή και παρατηρείται ότι και για πολύ μικρά φορτία (έως 40 μN) παρουσιάζει πλαστικότητα.
- ❖ Στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των δειγμάτων *πορώδους πυριτίου*, σε αντίθεση με αυτές του μονοκρυσταλλικού, δεν παρατηρήθηκαν *pop-in* ή *pop-out*. Αυτό οφείλεται στην *πορώδη δομή* των δειγμάτων που δεν οδηγεί σε μετασχηματισμό φάσης λόγω της πίεσης της ακίδας κατά την νανοεγχάραξη. Ωστόσο, μια αλλαγή στην κλίση των καμπύλων φόρτισης-αποφόρτισης παρατηρήθηκε στα δείγματα *PPM1A* και *PPM1C*, η οποία κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην μορφολογία των υπό δοκιμή δειγμάτων.
- ❖ Τα δείγματα *PPM1A* και *PPM1C* έχουν σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά, όπως αναμενόταν. Τα δείγματα αυτά έχουν την ίδια δομή και διαφέρουν μόνο στο πάχος. Από την άλλη πλευρά το δείγμα *PMIC* επιδεικνύει χαμηλότερη αντίσταση σε κάθε φόρτιση.

- ❖ Οι τιμές της σκληρότητας για το δείγμα με σπογγώδη πορώδη δομή (PM1C) βρέθηκαν από 0,22 GPa έως 0,29 GPa περίπου. Παρατηρείται μία αύξηση στα μικρότερα φορτία που φτάνει την μέγιστη τιμή 0,29 GPa στα 200 μN στην τιμή 0,22 GPa περίπου και μετά μειώνεται μέχρι τα 300 μN όπου και σταθεροποιείται. Το μέτρο ελαστικότητας για μικρότερα φορτία είναι σχεδόν σταθερό και παίρνει τιμές από 3,0 GPa έως 3,2 GPa μέχρι τα 500 μN και μετά αυξάνει συνεχώς μέχρι την τιμή 4,0 GPa.
- ❖ Η σκληρότητα του δείγματος με κυλινδρικούς πόρους πάχους 75 μm (PPM1C) παίρνει τη μέγιστη τιμή της 2 GPa για φορτίο 400 μN περίπου και στη συνέχεια μειώνεται με την αύξηση του φορτίου μέχρι την τιμή 1,5 GPa περίπου. Το μέτρο ελαστικότητας παίρνει τη μέγιστη τιμή του 25 GPa και μετά μειώνεται με την αύξηση του φορτίου μέχρι την τιμή 19 GPa. Για το δείγμα με κυλινδρικούς πόρους πάχους 47 μm (PPM1A) η σκληρότητα παίρνει τη μέγιστη τιμή 2,5 GPa, στη συνέχεια μειώνεται με την αύξηση του φορτίου και σταθεροποιείται περίπου στα 1,75 GPa. Το μέτρο ελαστικότητας για το PPM1A παίρνει τη μέγιστη τιμή 27 GPa και μειώνεται με την αύξηση του φορτίου στα 24 GPa περίπου.
- ❖ Η πλαστικότητα του PM1C αυξάνει μέχρι τα 100 μN και ακολούθως παρατηρείται σταθεροποίηση. Για τα δείγματα PPM1A και PPM1C η πλαστικότητα αυξάνει για φορτίο μέχρι 600 μN και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Το ίδιο παρατηρείται και όσον αφορά στον εκθετικό παράγοντα b και για τον λόγο H/E . Συγκεκριμένα για το δείγμα μονοκρυσταλλικού πυριτίου η τιμή του b σταθεροποιείται στην τιμή $\sim 1,16$, για τα δείγματα πορώδους πυριτίου PPM1C και PPM1A $\sim 1,35$ και για το PM1C $\sim 1,7$.
- ❖ **Παρατηρείται ότι τα δείγματα πορώδους πυριτίου εμφανίζουν μικρότερες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο.** Οι διαφοροποιήσεις στις τιμές των H και E στα δείγματα PPM1A και PPM1A οφείλονται στην διαφορετική δομή των δειγμάτων αυτών σε σύγκριση με τη σπογγώδη δομή του δείγματος PM1C. Το μέγεθος των πόρων στα δείγματα αυτά είναι 35-45 nm, το οποίο είναι αρκετά χαμηλότερο

από την ακτίνα του διαμαντιού Berkovich (120 nm), με αποτέλεσμα το επιφανειακό στρώμα να είναι πιο σκληρό από το υπόστρωμα. Το δείγμα PPM1A δείγματος επιδεικνύει υψηλότερες τιμές H & E λόγω του μικρότερου πάχους μεμβράνης σε σύγκριση με το δείγμα PPM1C. Το δείγμα PPM1C επιδεικνύει τις χαμηλότερες τιμές H & E σε σχέση με το σύνολο των δειγμάτων που ελέγχθηκαν. Η σπογγώδη δομή του PPM1C παρατηρήθηκε ότι είναι πολύ μαλακή και τελικά απαιτείται μικρότερο εφαρμοζόμενο φορτίο για να διεισδύσει η ακίδα στο ίδιο βάθος διείσδυσης συγκριτικά με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα δείγματα.

- ❖ Η μεγάλη διαφορά στις τιμές της σκληρότητας του μονοκρυσταλλικού και των δειγμάτων πορώδους έγκειται και στο ότι λόγω της πορώδους δομής του, το πορώδες πυρίτιο αναμενόταν να επιδεικνύει μικρότερη ανθεκτικότητα σε σχέση με το μονοκρυσταλλικό. Εντούτοις από τις τιμές του λόγου H/E παρατηρείται ότι το πορώδες πυρίτιο παρουσιάζει αντίσταση στη φθορά ελάχιστα μικρότερη από αυτή του μονοκρυσταλλικού. Επιπλέον, το δείγμα PPM1C που έχει σπογγώδη δομή και μεγάλο πάχος πόρων αν και εμφανίζει τις μικρότερες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας φαίνεται να είναι αρκούντως ανθεκτικό, διότι παρουσιάζει τιμές του λόγου υψηλότερες από τα άλλα δείγματα πορώδους πυριτίου και σχετικά πιο κοντά στις τιμές που υπολογίστηκαν για το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΟΝΟΜΑ	ΑΡΙΣΤΕΑ
ΕΠΩΝΥΜΟ	ΜΙΜΗΓΙΑΝΝΗ
ΗΜ. ΓΕΝΝΗΣΗΣ	1 ΑΠΡΙΛΙΟΥ 1982
ΤΟΠΟΣ ΚΑΤΟΙΚΙΑΣ	Σκύρου 9, Τ.Κ : 111 47, Δ. Γαλατσίου Αττικής
ΗΛΕΚ. ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ	aristeamim@yahoo.gr
ΤΗΛ. ΚΑΤΟΙΚΙΑΣ	210- 2924328
ΤΗΛ. ΚΙΝΗΤΟ	6974- 668888

ΤΙΤΛΟΙ ΣΠΟΥΔΩΝ

- **2009-ΣΗΜΕΡΑ:** Μεταπτυχιακό δίπλωμα σπουδών «Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών» στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- **2000-2009:** Πτυχίο ΦΥΣΙΚΗΣ, Σχολή Θετικών Επιστημών- τμήμα Φυσικής, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Κατεύθυνση σπουδών Τομέας Φυσικής Περιβάλλοντος- Μετεωρολογίας. Γενικός βαθμός 6,9 - «λίαν καλώς».
- **1999:** Απόφοιτος του 21^{ου} ΓΕΛ Αθηνών, με γενικό βαθμό απολυτηρίου άριστα 18, 3/10

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΑΠΑΣΧΟΛΗΣΗ-ΠΡΟΥΠΗΡΕΣΙΑ

1. **2009-2010:** Φροντιστήρια μέσης εκπαίδευσης: Άλκιμο (Έδρα- Γαλάτσι) ως καθηγήτρια μαθημάτων Φυσικής – Χημείας (β΄ και γ΄ γυμνασίου).
2. **2002-2010:** Διδακτική εμπειρία σε Φυσική, Χημεία και Μαθηματικά, γυμνασίου και Λυκείου, ως καθηγήτρια στα πλαίσια Ιδιαίτερων μαθημάτων.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ- ΕΡΓΑΣΙΕΣ

ΕΡΓΑΣΙΕΣ

- Εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας στον Τομέα Φυσικής Περιβάλλοντος- Μετεωρολογίας, τίτλος: **«Συμβολή στην μοντελοποίηση της εξατμισοδιαπνοής αναφοράς»**, Σεπτέμβριος 2009, Επιβλέπουσα Καθ. Γ. Παπαϊωάννου.
- Εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών» στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, τίτλος: **«Νανομηχανικές ιδιότητες πυριτίου»**, Ιούλιος 2011, επιβλέποντας καθ. Κ. Χαριτίδης.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ –ΗΜΕΡΙΔΕΣ– ΣΥΝΕΔΡΙΑ

ΗΜΕΡΙΔΕΣ

- **«ΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ & ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΙΣΗ»**, Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ, 2009.
- **«ΜΟΝΤΕΡΝΑ ΚΟΣΜΟΓΟΝΙΑ ΚΑΙ Η ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ»**, εισηγητής Δ.Νανόπουλος, Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ, 05 Δεκεμβρίου 2008.
- **«ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΤΙΡΙΩΝ»**, Συνεδριακό Κέντρο Τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ, 23 Οκτωβρίου 2006.

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- ΧΧVI ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ, **ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ**
- **ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**, Ιωάννινα, 26 - 29 Σεπτεμβρίου 2010
- 8^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ, **ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ**, Θεσσαλονίκη, 26 - 28 Μαΐου 2011.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

“Nanomechanical properties of thick porous Si membranes on p- and p⁺-type Si”
(poster) A. Mimigianni, A. Skarmoutsou, C. A. Charitidis, A. Dragoneas, A.G. Nassiopoulou.
8^ο Πανελλήνιο συνέδριο Χημικής Μηχανικής (2011).

ΑΛΛΑ ΠΡΟΣΟΝΤΑ

Γνώσεις Η/Υ

- **Πακέτα γραφείου:** MS Office 2003, 2007 και Open Office
- **Γλώσσα προγραμματισμού:** Fortran
- **Στατιστικό Πακέτο:** SPSS 16

Ξένες γλώσσες

- **Αγγλική (κάτοχος ADVANCED CAMBRIDGE SECOND CERTIFICATE IN ENGLISH)**
- **Γαλλικά (μέτρια γνώση)**