



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΚΑΙ
ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΜΕ
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ
ΑΤΜΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ Π. ΤΣΙΚΟΥΡΚΙΤΟΥΔΗ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΚΑΙ
ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΜΕ
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ
ΑΤΜΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ Π. ΤΣΙΚΟΥΡΚΙΤΟΥΔΗ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

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

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2012

Αφιερώνεται στη στιγμή και όχι στο πέρασμά της,
γιατί η στιγμή είναι αιώνας...

Μ.Π. 04/04/2005

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: «ΑΝΑΠΤΥΞΗ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ» πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα Νανομηχανικής και Νανοτεχνολογίας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Αν. Καθηγητή Κ. Χαριτίδη. Σημαντικό τμήμα της πειραματικής εργασίας διεξήχθη στο Εργαστήριο Α2 του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ένα μέρος της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας χρηματοδοτήθηκε από το Πρόγραμμα Ενίσχυσης Βασικής Έρευνας Π.Ε.Β.Ε. - Ε.Μ.Π – 65187900 με τίτλο «Ανάπτυξη λεπτών μεταλλικών και κεραμικών υμενίων (10-500nm) σε 3-διάστατα υποστρώματα με τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών».

Με την ευκαιρία της ολοκλήρωσης της διπλωματικής μου εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίησή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου εργασίας, για τη συνεχή καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά του, καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Μέσα από τις συζητήσεις μας κατάφερε να διεγείρει ακόμα περισσότερο το ενδιαφέρον μου για την επιστήμη της Νανοτεχνολογίας. Οι γνώσεις που αποκόμισα από αυτή τη συνεργασία είναι πολλές και πολύτιμες για τη συνέχιση των σπουδών μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ Νικόλαο Παπαδόπουλο για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς και τον Υποψήφιο Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ηλία Κούμουλο για την πραγματοποίηση των μετρήσεων νανοδιείσδυσης. Ευχαριστώ επίσης όλα τα μέλη της Εργαστηριακής Μονάδας Νανομηχανικής και Νανοτεχνολογίας που καθόλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας δημιούργησαν ένα ευχάριστο κλίμα και ένα άνετο περιβάλλον, μέσα στο οποίο μπόρεσα να εργαστώ και να επεκτείνω τις γνώσεις μου.

Τις ευχαριστίες μου επίσης εκφράζω και στον κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών και στον Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Λουκά Ζουμπουλάκη, οι οποίοι δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στο Κοινωνικό Ίδρυμα Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης που με τίμησε με τη χορήγηση υποτροφίας στα πλαίσια του προγράμματος υποτροφιών του για μεταπτυχιακές σπουδές πιστεύοντας στις ικανότητες και τις δυνάμεις μου.

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

Βασιλική Π. Τσικουρικούδη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα λεπτά υμένα κοβαλτίου αποτελούν μια ενδιαφέρουσα προοπτική αναφορικά με την εφαρμογή τους σε διατάξεις αισθητήρων και μαγνητικής εγγραφής, καθώς το κοβάλτιο εμφανίζει την υψηλότερη τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας μεταξύ των στοιχείων μεταπτώσεως. Η μαγνητική δομή και οι μαγνητικές ιδιότητες όμως, καθορίζονται από την ατομική δομή και τη μορφολογία των υμενίων, οι οποίες με τη σειρά τους, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο παρασκευής.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων κοβαλτίου και οξειδίου του κοβαλτίου, τα οποία παρήχθησαν με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών. Τα λεπτά υμένα που αναπτύχθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς τις κρυσταλλογραφικές τους φάσεις με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ, ως προς τη μικροδομή τους με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ως προς την επιφανειακή τους τοπογραφία με μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων, ως προς τις μαγνητικές τους ιδιότητες με μαγνητομετρία δόνησης και ως προς τις νανομηχανικές και νανοτριβολογικές τους ιδιότητες με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Υπολογίστηκαν οι νανομηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων (σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας) αποδεικνύοντας ότι το λεπτό υμένιο Co_3O_4 παρουσιάζει υψηλότερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με το λεπτό υμένιο Co . Το λεπτό υμένιο Co είναι πιο πλαστικό αποθηκεύει μεγαλύτερη ενέργεια μετά το τέλος της νανοδιείσδυσης. Οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των λεπτών υμενίων Co και Co_3O_4 παρουσιάζουν τοπικές αλλαγές (ασυνέχειες) στην κλίση (pop-ins και elbows στην καμπύλη φόρτισης και αποφόρτισης, αντίστοιχα), που συνδέονται με μετασχηματισμούς φάσης. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης 3 διαφορετικά μοντέλα για τη μελέτη του φαινομένου indentation size effect. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση φθοράς με βάση το λόγο σκληρότητας προς μέτρο ελαστικότητας (H/E) η οποία έδειξε ότι το λεπτό υμένιο Co_3O_4 παρουσιάζει υψηλότερη αντίσταση στη φθορά σε σύγκριση με το λεπτό υμένιο Co , γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις νανοεγχάραξης. Παρήχθησαν επίσης και λεπτά υμένα βοριδίου, καρβιδίου και νιτρίδιου του κοβαλτίου, τα οποία και χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Το βορίδιο του κοβαλτίου παρουσιάζει συνεπώς υψηλότερες τιμές σκληρότητας λόγω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών και αμορφοποίησης του κρυσταλλικού κοβαλτίου εξαιτίας της παρουσίας του βορίου. Ακολουθεί το καρβίδιο του κοβαλτίου και στη συνέχεια το νιτρίδιο του κοβαλτίου, ενώ το λεπτό υμένιο του κοβαλτίου εμφανίζεται το μαλακότερο όλων.

ABSTRACT

Cobalt thin films appear as an interesting perspective regarding sensors and magnetic recording devices, since cobalt exhibits the highest magnetic anisotropy among transition metals. In the recent years, the deposition of Co on Si substrates has attracted special interest, as Co thin films can be used in innovative magnetic devices in microelectronics, allowing their incorporation in Si technology and rendering them as candidate materials for sensing and data storage applications. Co_3O_4 thin films are also promising candidates due to useful properties, such as high catalytic activity at low cost, antiferromagnetism and electrochromism and have been considered for uses as magnetic detectors, counter electrodes, humidity or oxygen optical sensors, solar-selective absorbers and protective layers.

In the present study, MOCVD has been used for the synthesis of Co and Co_3O_4 thin films, which are characterized through X-Ray Diffraction technique, Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy and Nanoindentation-Nanoscratch technique, in order to combine the structure of the thin films with their nanomechanical properties.

The AFM analysis revealed that the Co_3O_4 films are uniformly grain distributed with enlarged grains (mean roughness ~ 17.5 nm), whereas the Co films originating from $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ presented an extremely smooth surface (mean surface roughness ~ 2 nm). As far as the magnetic responses of both Co_3O_4 and Co films under an externally applied magnetic field, it was found that the easy axis of magnetization was the films' plane. The anisotropy field was found around 480 kA/m and 800 kA/m, respectively. The load-displacement curves obtained from the nanoindentation technique showed that the Co_3O_4 thin film exhibited higher resistance to applied load (i.e. higher applied load values are needed in order to reach the same displacement. In the case of Co, greater plasticity was revealed, i.e. energy stored at the material after the indentation was over. An investigation of the local changes presented on the load-displacement curves was performed, revealing that the onset of plasticity for both thin films was at ~ 10 nm. Furthermore, it was found that the Co_3O_4 thin film was more resistant and stable under the exertion of load. The nanomechanical properties (H and E) for displacement 150 nm (H=8.65 GPa & E=54.97 GPa,) were found to be in good agreement with the literature. Finally, a wear analysis was performed using the H/E* ratio in correlation to the $(W_{\text{tot}}-W_{\text{u}})/W_{\text{tot}}$ term. The Co_3O_4 thin film exhibited higher resistance to wear, compared with Co thin film. Thus, depending on the demands of the application, the material used should be carefully chosen.

Furthermore, cobalt boride, cobalt nitride and cobalt carbide thin films are produced through a post-treatment thermal diffusion stage of the as-deposited Co thin films and characterized by nanoindentation technique, and cobalt boride has been found to be the hardest whereas Co thin film has been found to be the more plastic one.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Λεπτά Υμένια.....	3
1.1 Λεπτά Υμένια.....	3
1.2 Ατομικοί Μηχανισμοί και Τρόποι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων	4
1.3. Ατέλειες και μηχανισμοί παραμόρφωσης σε νανοδομημένα υμένα .	8
1.4 Ανάπτυξη υμενίων	10
1.4.1 Κατηγορίες τεχνικών ανάπτυξης.....	10
1.4.2 Μηχανισμοί και παράγοντες ανάπτυξης υμενίων	11
1.5 Βιβλιογραφία 1ου κεφαλαίου.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Χημική Εναπόθεση Ατμών.....	15
2.1 Θεμελιώδεις Αρχές Χημικής Απόθεσης Ατμών.....	15
2.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών Μεταλλοοργανικών Ενώσεων (MOCVD)	18
2.3 Βιβλιογραφία 2ου κεφαλαίου.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Νανοδιείσδυση	22
3.1 Ιστορική Αναδρομή Νανοδιείσδυσης.....	22
3.2 Βασικές Αρχές	23
3.3 Μέθοδος Oliver–Pharr για ακίδες μη αξονικής συμμετρίας.....	30
3.4 Βελτιώσεις–Διορθώσεις της τεχνικής Νανοδιείσδυσης	31
3.5 Βελτιώσεις της μεθόδου Oliver-Pharr	36
3.6 Μελέτη/Χαρακτηρισμός της Πλαστικότητας	38
3.7 Βιβλιογραφία 3ου κεφαλαίου.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Πειραματικό Μέρος	44
4.1 Η διάταξη MOCVD	44
4.2 Υποστρώματα	46
4.3 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων	46
4.4 Πειραματική Διάταξη Νανοδιείσδυσης-Νανοεγχάραξης.....	48
4.5 Βιβλιογραφία 4ου Κεφαλαίου	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων	54
5.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD).....	54
5.2 Μικροδομή.....	56
5.3 Επιφανειακή Τοπογραφία	59

5.4 Μαγνητικές Ιδιότητες	60
5.5 Μελέτη Νανομηχανικών Ιδιοτήτων.....	63
5.5.1 Καμπύλες Φόρτισης-Αποφόρτισης	63
5.5.2 Νανομηχανικές Ιδιότητες.....	66
5.5.3 Indentation Size Effect (ISE)	68
5.5.4 Ανάλυση φθοράς με βάση το λόγο σκληρότητας προς μέτρο ελαστικότητας (H/E).....	74
5.6 Ανάλυση νανοεγχάραξης	75
5.7 Νανομηχανικές Ιδιότητες Λεπτών Υμενίων Βοριδίου, Νιτριδίου και Καρβιδίου του κοβαλτίου	77
5.8 Βιβλιογραφία 5ου Κεφαλαίου	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Συμπεράσματα.....	82
Αναλυτικό Βιογραφικό Σημείωμα.....	84

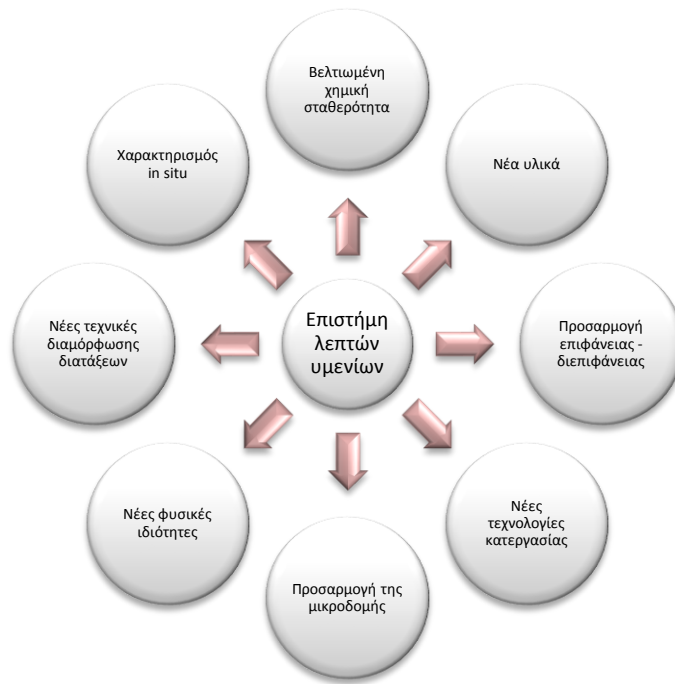
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Λεπτά Υμένια

1.1 Λεπτά Υμένια

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε τη μικροδομή που δημιουργείται από την εναπόθεση ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού όγκου (bulk) και που η μια διάσταση (πάχος) του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο [1]. Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από μερικά Å έως μερικά μm. Τα λεπτά υμένια παίζουν σήμερα ένα πολύ σημαντικό ρόλο σε ένα μεγάλο και ποικίλο φάσμα πεδίων και τεχνολογιών, όπως η μικροηλεκτρονική, οπτική, επιφανειακή κατεργασία και προστασία, αεροναυπηγική κ.ά.

Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων είναι πολύ διαφορετικές από τις αντίστοιχες ιδιότητες των υλικών όγκου. Αυτές οι διαφορές κυρίως οφείλονται στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης που εναποτίθενται σε μια επιφάνεια ενός στερεού και σχηματίζουν μια στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες οι οποίες είναι πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξεως του αντίστοιχου στερεού υλικού, ενώ η ανάπτυξη των υμενίων γίνεται κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομημένων (nanostructured) υλικών, το σχηματισμό πόρων, πλεγματικών ατελειών, κ.λ.π.

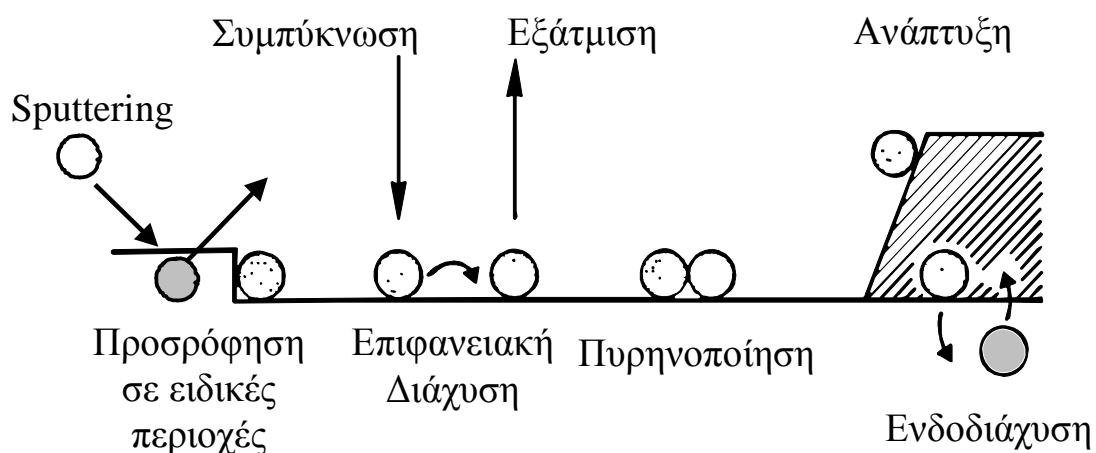
Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων είναι ταυτόχρονα μία από τις παλιότερες τέχνες και μία από τις νεότερες επιστήμες. Στην αρχαιότητα τα λεπτά επιστρώματα πρωτοχρησιμοποιήθηκαν για διακοσμητικούς σκοπούς. Σήμερα η επιστήμη των λεπτών υμενίων έχει αναπτυχθεί διεθνώς και αποτελεί μια σημαντική ερευνητική περιοχή και οι ιδιότητές τους αξιοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών: στην κατασκευή αγωγών, αντιστάσεων και άλλων τύπων υμενίων σε κυκλώματα μικροηλεκτρονικής, σε φωτοβολταϊκά συστήματα και πολλές άλλες εφαρμογές. Η σημασία των επικαλύψεων και της σύνθεσης νέων υλικών για την βιομηχανία έχει οδηγήσει σε θεαματική ανάπτυξη των τεχνολογιών προκειμένου να παρασκευαστούν καινοτόμα λεπτά υμένια. Αυτή η ανάπτυξη προωθείται από συνεχείς εξελίξεις στους τομείς της μικροηλεκτρονικής, της οπτικής και της νανοτεχνολογίας [2].



Σχήμα 1.1 Πεδία έρευνας και ανάπτυξης επιστήμης των λεπτών υμενίων [2]

1.2 Ατομικοί Μηχανισμοί και Τρόποι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων

Κατά την εναπόθεση των λεπτών υμενίων στις επιφάνειες των στερεών λαμβάνουν χώρα μια σειρά από ατομικές διεργασίες (atomistic processes). Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι κυριότερες ατομικές διεργασίες κατά την εναπόθεση των λεπτών υμενίων. Η συμπύκνωση και η προσρόφηση των εναποτιθεμένων ατόμων συμβαίνουν όταν αυτά συνδέονται με τα άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η προσρόφηση κατά κανόνα ευνοείται και προάγεται από τις επιφανειακές ανωμαλίες του υποστρώματος όπως σκαλοπάτια (steps), οπές (voids), νησίδες (islands) κλπ.



Σχήμα 1.2 Οι βασικοί ατομικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την εναπόθεση ενός υμενίου από την αέρια φάση.

Η προσρόφηση των ατόμων από την αέρια φάση σε μία καθαρή επιφάνεια και η αλληλεπίδραση και σύνδεση των ατόμων του εναποθέτη με τα άτομα της καθαρής επιφάνειας μπορούν να περιγραφούν με δύο μηχανισμούς προσρόφησης, τη Φυσική και τη Χημική προσρόφηση.

Η Φυσική προσρόφηση είναι ο μηχανισμός προσρόφησης κατά τον οποίο δεν έχουμε δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφημένων ατόμων και της επιφάνειας. Σε αυτή την περίπτωση οι δυνάμεις που διέπουν το φαινόμενο είναι οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (ενέργεια δεσμών ≤ 0.5 eV). Από την άλλη μεριά όταν κατά την προσρόφηση έχουμε τη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφημένων ατόμων και της επιφάνειας (ενέργεια δεσμών > 1 eV) τότε αναφερόμαστε στο μηχανισμό της Χημικής προσρόφησης. Η υψηλή ενέργεια των δεσμών κατά τη χημική προσρόφηση συνεπάγεται μεγάλους συντελεστές προσκόλλησης ($S \sim 1$) άρα και μεγάλους ρυθμούς προσρόφησης.

Όταν προσροφώνται συγχρόνως δύο ή περισσότεροι τύποι ατόμων (π.χ. ταυτόχρονη προσρόφηση ατόμων υδρογόνου και άνθρακα) μπορούν να εμφανιστούν νέα πολύ ενδιαφέροντα φαινόμενα. Το τελικό αποτέλεσμα μιας διαδικασίας ταυτόχρονης προσρόφησης εξαρτάται από το βαθμό διαλυτότητας των διαφόρων τύπων προσροφημένων ατόμων και από τη φύση των δεσμών που δημιουργούν με την επιφάνεια. Μια ακραία περίπτωση ταυτόχρονης προσρόφησης είναι η εποικοδομητική ταυτόχρονη προσρόφηση κατά την οποία τα άτομα των δύο προσροφημένων υλικών αναμιγνύονται ή διαλύονται μεταξύ τους κι έτσι σχηματίζουν μια νέα μικτή φάση. Η εποικοδομητική ταυτόχρονη προσρόφηση είναι ο μηχανισμός που κυριαρχεί κατά την ετερογενή κατάλυση. Μια άλλη ακραία περίπτωση ταυτόχρονης προσρόφησης είναι η ανταγωνιστική ταυτόχρονη προσρόφηση κατά την οποία τα εναποτιθέμενα άτομα δεν αντιδρούν χημικά και δεν διαλύονται και έτσι τελικά εμφανίζονται περιοχές όπου έχει εναποτεθεί μόνο το ένα υλικό και περιοχές όπου έχει εναποτεθεί το άλλο (διαχωρισμός φάσεων).

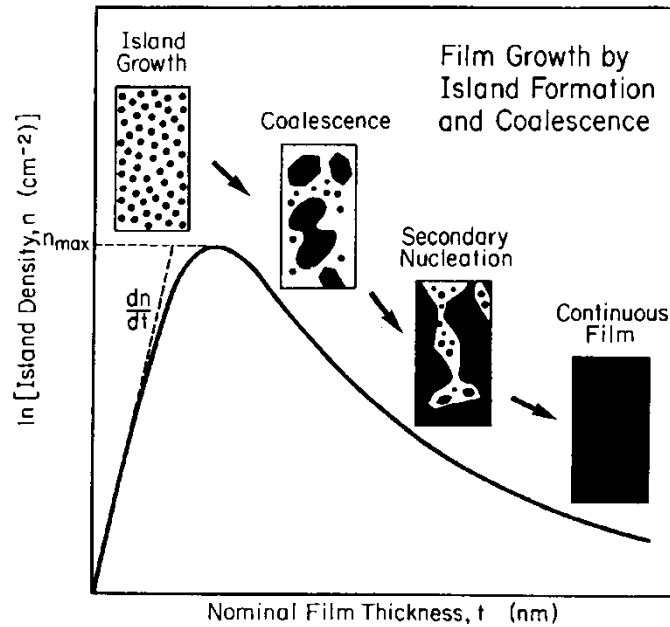
Η εξάχνωση (evaporation) συμβαίνει όταν για λόγους θερμικούς ορισμένα προσροφημένα άτομα επιστρέφουν στην αέρια φάση σπάζοντας τους δεσμούς τους με τα άτομα του υποστρώματος. Κατά την επιφανειακή διάχυση (surface diffusion) τα εναποτιθέμενα άτομα μετακινούνται στην επιφάνεια με ένα μέσο μήκος διάχυσης που εξαρτάται από την κινητική τους ενέργεια κατά την εναπόθεση. Ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος μπορούν να σχηματιστούν πυρήνες (nuclei) διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων του εναποτιθέμενου υλικού (διαδικασία πυρηνοποίησης – nucleation). Η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών μετά το στάδιο της πυρηνοποίησης απαιτεί τη δημιουργία μιας κρίσιμης διάστασης πυρήνων. Κατά τη διαδικασία του sputtering, ενεργητικά άτομα από την αέρια φάση προσπίπτουν στην επιφάνεια και αποκολλούν (sputtered atoms) επιφανειακά άτομα (εναποτιθέμενα ή του υποστρώματος). Στην ενδοδιάχυση (interdiffusion) έχουμε αμοιβαία διάχυση από το υπόστρωμα στο υμένιο και αντίστροφα. Η ενδοδιάχυση εξαρτάται από τα χημικά δυναμικά του

υμενίου και του υποστρώματος και από τη θερμοκρασία εναπόθεσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ευκινησίας των ατόμων της διεπιφάνειας υμενίου/υποστρώματος που προκαλεί τη λείανση των διεπιφανειών. Τέλος, η διαδικασία της ανάπτυξης του υμενίου συνίσταται στην προσρόφηση των εναποτιθέμενων ατόμων στους πυρήνες και τις νησίδες του εναποτιθέμενου υλικού και όχι στο υπόστρωμα.

Η συμπύκνωση (condensation) του εναποτιθέμενου υλικού από την αέρια φάση καθορίζεται από το ρυθμό πρόσπτωσης των ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Όταν ένα άτομο προσροφηθεί μπορεί να εξαχνωθεί κατ' ευθείαν ή να υποστεί επιφανειακή διάχυση. Αυτή η επιφανειακή διάχυση περιορίζεται από την κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων ατόμων ή από τους υπόλοιπους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για όλους τους παραπάνω μηχανισμούς υπάρχει ένα χαρακτηριστικό κατώφλι ενέργειας (activation or threshold energy) δηλ. για να λάβει χώρα κάποιος μηχανισμός θα πρέπει τα άτομα να έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το αντίστοιχο κατώφλι.

Σε συνθήκες ισορροπίας όλοι οι μηχανισμοί είναι διπλής κατεύθυνσης δηλ. έχουμε δημιουργία και καταστροφή πυρήνων, προσρόφηση και εξαχνωση κ.ο.κ. και οι συχνότητές τους είναι ίσες και στις δύο κατευθύνσεις. Όμως σε συνθήκες ισορροπίας δεν είναι δυνατή η ανάπτυξη ακριβώς εξαιτίας της διπλής κατεύθυνσης των ατομικών μηχανισμών. Έτσι, η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων είναι μια διαδικασία μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία.

Η τελική, μακροσκοπική μορφή του υμενίου εξαρτάται από τη σχετική συχνότητα εμφάνισης των παραπάνω μηχανισμών και πολλές φορές είναι πολύ μακριά από την σταθερή κατάσταση του αντίστοιχου στερεού υλικού. Η ανάπτυξη των υμενίων εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή μετασταθών φάσεων και υλικών. Η περιγραφή συνεπώς της ανάπτυξης των λεπτών υμενίων δεν μπορεί να γίνει με βάση μακροσκοπικά κριτήρια και θερμοδυναμικούς συλλογισμούς και απαιτεί τη μελέτη των ατομικών μηχανισμών υπό μορφή διαφορικών εξισώσεων (rate equation). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με υπολογιστικές μεθόδους όπως φαινομενολογικά μοντέλα, Monte-Carlo και μοριακή δυναμική.



Σχήμα 1.3 Σχηματική παράσταση της εξέλιξης της πυκνότητας των νησίδων κατά την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων. Σε ένθετα εμφανίζεται η μορφολογία του υμενίου σε κάθε στάδιο [1].

Μια φαινομενολογική περιγραφή της ανάπτυξης των λεπτών υμενίων είναι η αυτή που περιγράφεται στο Σχήμα 1.3. Κατά τα αρχικά στάδια του σχηματισμού ενός υμενίου πάνω σε μια επιφάνεια, ένας σημαντικά μεγάλος αριθμός από άτομα, μόρια ή και ιόντα σε κατάσταση ατμού συμπυκνώνονται και σχηματίζουν μία ομοιόμορφη κατανομή από μικρά αλλά με μεγάλη ευκινησία συσσωματώματα (clusters) ή νησίδες (islands). Αυτό το γεγονός αναφέρεται σαν κατάσταση πυρηνοποίησης (nucleation stage). Τα συσσωματώματα ή οι νησίδες αυξάνουν μέχρι ένα οριακό μέγεθος αλλά και πυκνότητα οπότε το επόμενο βήμα είναι η εμφάνιση του φαινομένου της συνένωσης (coalescence). Αυτό το φαινόμενο επιφέρει ελάττωση της πυκνότητας των νησίδων και δευτερογενή πυρηνοποίηση (secondary nucleation) με αποτέλεσμα όλοι οι ανοιχτοί δίαυλοι και τα κενά να πληρούνται και το υμένιο να συμπεριφέρεται πλέον σαν ένα συνεχές μέσο. Οι κυρίαρχες μεταβλητές που καθορίζουν την πυρηνοποίηση, την κινητική της ανάπτυξης, την μικροδομή και επομένως όλες τις φυσικές ιδιότητες του αναπτυσσόμενου υμενίου καθορίζονται από: το υλικό του υμενίου και του υποστρώματος, τη ροή του εναποτιθέμενου υμενίου, την κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων σωματιδίων, τη θερμοκρασία και καθαρότητα του υποστρώματος και την καθαρότητα του χώρου εναπόθεσης. Δηλαδή, ένας αριθμός από αυτές τις μεταβλητές εξαρτάται από το είδος του υμενίου και πάνω σε ποιο υλικό θέλουμε να το εναποθέσουμε, ένας άλλος από το συγκεκριμένο σύστημα εναπόθεσης και την καθαρότητά του και ένας τρίτος από τη συγκεκριμένη τεχνική και διαδικασία που ακολουθούμε.

Προκειμένου να είναι χρήσιμο, ένα λεπτό υμένιο πρέπει να διακρίνεται από τα παρακάτω χαρακτηριστικά: α) πρέπει να είναι χημικά σταθερό στο περιβάλλον που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί, β) να έχει καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, γ) πρέπει να έχει ομοιόμορφο πάχος, δ) η σύστασή του να είναι καθορισμένη και ε) να έχει μικρή συγκέντρωση ατελειών. Επιπρόσθετα, ανάλογα με την εφαρμογή μπορεί να έχει ειδικά επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 1.1 Εφαρμογές λεπτών υμενίων [3].

Είδος	Παραδείγματα
Οπτικές	Ανακλαστικά ή μη επιστρώματα, φίλτρα συμβολής, διακόσμηση
Ηλεκτρικές	Μονωτές, αγωγοί, διατάξεις μικροηλεκτρονικής και πιεζοηλεκτρικές συσκευές
Μαγνητικές	Μνήμες
Χημικές	Αναστολείς διάχυσης, προστατευτικά στρώματα κατά της οξειδωσης/διάβρωσης, ανιχνευτές αερίων/υγρών
Μηχανικές	Σκληρότητα, προστατευτικά στρώματα κατά της φθοράς
Θερμικές	Δεξαμενές θερμότητας, στρώματα παρεμπόδισης μεταφοράς θερμότητας

1.3. Ατέλειες και μηχανισμοί παραμόρφωσης σε νανοδομημένα υμένια

Τα νανοδομημένα υμένια παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλή σκληρότητα, και τριβολογικά χαρακτηριστικά που είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι ιδιότητές τους αυτές οφείλονται [4,5]:

- Στα διεπιφανειακά φαινόμενα, που είναι σημαντικά λόγω του μεγάλου ποσοστού ατόμων που βρίσκονται σε διεπιφάνειες (κόκκων ή/και φάσεων), στις οποίες η συμπεριφορά διαφοροποιείται από αυτήν του υλικού όγκου.
- Στα φαινόμενα κλίμακας, τα οποία εμφανίζονται καθώς πολλές θεμελιώδεις διεργασίες και φαινόμενα των στερεών λαμβάνουν χώρα σε μήκη της τάξεως των μερικών nm.

Τα περισσότερα θεωρητικά μοντέλα για τη μελέτη των μηχανισμών παραμόρφωσης των νανοκρυσταλλικών υλικών έχουν αναπτυχθεί με βάση τις θεωρίες που ισχύουν για τα υλικά όγκου. Ωστόσο, αυτό δεν είναι απαραίτητα περιοριστικό, καθώς οι εγγενείς μηχανισμοί παραμόρφωσης είναι ίδιοι με αυτούς για τις νανοεπικαλύψεις, αφού η νανοδομή είναι αυτή που καθορίζει τους επικρατούντες μηχανισμούς, ενώ παράγοντες όπως η γεωμετρία του δείγματος, η επίδραση του υποστρώματος ή οι συνθήκες φόρτισης επηρεάζουν τα μακροσκοπικά μηχανικά χαρακτηριστικά [6-10].

Σε γενικές γραμμές, σύμφωνα με σύγχρονες μελέτες διεργασιών σε νανοκρυσταλλικά υλικά, οι μηχανισμοί παραμόρφωσης που εμφανίζονται σε νανοκρυσταλλικά υλικά όγκου είναι [6-10]:

1. ολίσθηση διαταραχών (dislocation slip),
2. ολίσθηση ορίων κόκκων (grain boundary slip),
3. ερπυσμός διάχυσης ορίων κόκκων (grain boundary diffusional creep),
4. ερπυσμός διάχυσης τριπλού σημείου (triple junction diffusional creep),
5. περιστροφική παραμόρφωση μέσω κίνησης διαταραχών των ορίων των κόκκων και
6. παραμόρφωση διδυμίας από μερικές διαταραχές παραγόμενες από τα όρια των κόκκων

Ο μηχανισμός της ολίσθησης διαταραχών κυριαρχεί στα κρυσταλλικά υλικά με μέγεθος κόκκων $d > d_c$, όπου $d_c = [10-30] \text{ nm}$, ανάλογα με το υλικό. Στα κρυσταλλικά υλικά με μέγεθος κόκκων ως μερικές δεκάδες nm το όριο διαρροής αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων, δηλαδή ισχύει η σχέση Hall-Petch [11]:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} + kd^{-1/2}$$

όπου σ_y το όριο διαρροής του πολυκρυσταλλικού υλικού, σ_{y0} το όριο διαρροής του μονοκρυσταλλικού υλικού, και k σταθερά εξαρτώμενη από τη δομή των ορίων των κόκκων. Για $d < d_c$ όμως, προκύπτει είτε κορεσμός του ορίου διαρροής, είτε μείωσή του με περαιτέρω μείωση του d . Το τελευταίο φαινόμενο έχει σχετισθεί με τον ενεργό ρόλο των ορίων των κόκκων σε αυτά τα υλικά, που συμμετέχουν στους μηχανισμούς με τους οποίους παραμορφώνονται τα υλικά αυτά. Η ακριβής λειτουργία των μηχανισμών αυτών δεν έχει κατανοηθεί πλήρως και είναι αντικείμενο αντικρουόμενων απόψεων. Ωστόσο, είναι δεδομένο ότι [4, 6-13]:

- Με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων ο αριθμός των διαταραχών εντός του κόκκου μειώνεται.
- Η ύπαρξη διαταραχών πλέγματος σε ένα νανοκρυσταλλικό υλικό δεν ευνοείται ενεργειακά εάν το μέγεθος των κόκκων είναι μικρότερο από μία κρίσιμη τιμή, χαρακτηριστική για κάθε υλικό.

Πρόσφατα, οι Chen et al. [12] πρότειναν μία πολύ ενδιαφέρουσα κατηγοριοποίηση των πολυκρυσταλλικών υλικών, με βάση το ρόλο της κίνησης των διαταραχών και των ορίων των κόκκων ως γεννητόρων διαταραχών. Έτσι, τα υλικά χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- Υλικά με μέγεθος κόκκων d μεγαλύτερο από 1 μm . Σε αυτά τα υλικά, η κίνηση διαταραχών είναι κυρίαρχη, με τους φορείς (τέλειες διαταραχές πλέγματος) να παράγονται εντός των κόκκων.
- Λεπτόκοκκα υλικά με μέγεθος κόκκων από 30 nm ως 1 μm . Σε αυτά τα υλικά, η ολίσθηση διαταραχών είναι κυρίαρχη με τους φορείς (τέλειες διαταραχές πλέγματος) να παράγονται από πηγές στα όρια των κόκκων.
- Νάνο II υλικά με μέγεθος κόκκων 10-30 nm. Σε αυτά τα υλικά, οι κύριοι φορείς πλαστικής παραμόρφωσης είναι μερικές διαταραχές στα όρια των

κόκκων. Αφού οι κινούμενες αυτές διαταραχές είναι μερικές, η κίνησή τους συνοδεύεται από δημιουργία σφαλμάτων στοίβαξης και παραμορφώσεων διδυμιών.

- Νάνο Ι υλικά με μέγεθος κόκκων μικρότερο των 10 nm. Σε αυτά τα υλικά, κυριαρχούν η ολίσθηση των ορίων των κόκκων και άλλοι μηχανισμοί παραμόρφωσης που γίνονται από τα όρια των κόκκων.

1.4 Ανάπτυξη υμενίων

1.4.1 Κατηγορίες τεχνικών ανάπτυξης

Η φυσική εναπόθεση ατμών (physical vapor deposition, PVD) και η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD) είναι οι πιο κοινές μέθοδοι για την μεταφορά υλικού σε ατομική μορφή από μία ή περισσότερες πηγές στην επιφάνεια ενός υποστρώματος. Ο όρος εναπόθεση ατμών αναφέρεται σε κάθε διεργασία κατά την οποία μεταφέρεται μάζα από ένα αέριο σε ένα στερεό. Η εναπόθεση διεξάγεται συνήθως σε θάλαμο κενού προκειμένου να ελέγχεται η σύσταση του ατμού. Εάν ο ατμός δημιουργείται με φυσικές μεθόδους, χωρίς χημική αντίδραση, η διεργασία κατηγοριοποιείται ως PVD, ενώ εάν το υλικό που εναποτίθεται είναι προϊόν μιας χημικής αντίδρασης, πρόκειται για μέθοδο CVD. Πλειάδα διαφορετικών τεχνικών έχει αναπτυχθεί σε κάθε κατηγορία μεθόδων από αυτές προκειμένου να συνδυαστούν πλεονεκτήματα και να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες του σχηματιζόμενου υμενίου.

Στην εξάχνωση σε κενό (Vacuum Evaporation) ατμοί προερχόμενοι από θερμαινόμενο στερεό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια ψυχρού υποστρώματος σε χαμηλή πίεση παρέχοντας ένα ικανοποιητικό ρυθμό εναπόθεσης. Ο τελευταίος ορίζεται ως ο αριθμός των ατόμων που φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου. Η θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού γίνεται μέσω ηλεκτρικής αντίστασης, ηλεκτρικού τόξου, ή με έκθεση σε ακτινοβολία, δέσμη ιόντων ή ηλεκτρονίων. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι οι μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης καθώς και η σχετικά απλή διάταξη η οποία απαιτείται. Μειονέκτημα αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας, καθώς επίσης και η παρατηρούμενη μειωμένη πρόσφυση του υμενίου. Η τεχνική λειτουργεί ικανοποιητικά για εναποθέσεις απλών μετάλλων. Η ιοντική επιμετάλλωση μοιάζει με θερμική εξάχνωση, με τη διαφορά ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται προτού προσκρούσει στο υπόστρωμα [14, 15].

Ο όρος sputtering αναφέρεται στην απομάκρυνση επιφανειακών ατόμων από μια επιφάνεια κατά το βομβαρδισμό της με ενεργητικά σωματίδια. Στις τεχνική εναπόθεσης dc- sputtering, ιόντα αργού, που δημιουργούνται από εκκένωση αίγλης (glow discharge) επιταχύνονται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και κατευθύνονται προς τον αρνητικά φορτισμένο (άνοδος) στόχο του πρόδρομου υλικού. Ως αποτέλεσμα των κρούσεων, υλικό του στόχου εκτινάσσεται και

εναποτίθεται στο υπόστρωμα. Στα dc-συστήματα οι στόχοι αποτελούνται από μεταλλικά υλικά, αφού η εκκένωση αίγλης δημιουργείται μεταξύ ηλεκτρικών ηλεκτροδίων. Προκειμένου να γίνει εναπόθεση μονωτικού υλικού, θα πρέπει να εφαρμοστεί στο στόχο μια rf τάση (rf sputtering). Στο reactive sputtering εισάγεται στο θάλαμο εισάγεται στο θάλαμο ένα χημικώς ενεργό αέριο (π.χ. άζωτο) οπότε μπορούν να εναποτεθούν στο υπόστρωμα σύνθετα υμένια. Στην τεχνική magnetron sputtering ισχυρά μαγνητικά πεδία από μόνιμους μαγνήτες περιορίζουν χωρικά το πλάσμα και επιτυγχάνεται αύξηση της ομοιομορφίας του παραγόμενου υμενίου [1, 14, 15].

Οι τεχνικές εξάχνωσης διαφοροποιούνται σε πολλά χαρακτηριστικά τους από τις sputtering τεχνικές. Η εξάχνωση είναι μια θερμική διεργασία στην οποία τα άτομα φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος με χαμηλή κινητική ενέργεια. Αντίθετα, στις τεχνικές sputtering ο βομβαρδισμός της επιφάνειας στόχου από ιόντα αργού έχει ως αποτέλεσμα τα εκτινασσόμενα άτομα να έχουν υψηλή κινητική ενέργεια. Έτσι, στην εναπόθεση με sputtering η επιφανειακή διάχυση είναι μεγάλη, όπως επίσης και η δημιουργία ατελειών. Όσον αφορά την πίεση του θαλάμου εναπόθεσης, στις τεχνικές εναπόθεσης είναι απαραίτητο το υψηλό κενό (10^{-10} - 10^{-6} torr), γιατί το μήκος ελεύθερης διαδρομής των εξαχνούμενων σωματιδίων είναι μικρό. Αντίθετα, η τεχνική sputtering μπορεί να πραγματοποιείται σε θαλάμους με μέσο κενό, της τάξεως των mTorr. Από την άλλη, αυτό μπορεί να οδηγήσει στον εγκλωβισμό ατόμων του αερίου που χρησιμοποιείται για τον βομβαρδισμό. Έτσι, τα υμένια τεχνικών sputtering περιέχουν μεγάλη συγκέντρωση ακαθαρσιών και εκτίθενται σε μόλυνση από τα ιόντα βομβαρδισμού. Τέλος, υλικά με υψηλά σημεία τήξης, όπως κεραμικά και πυρίμαχα μέταλλα, τα οποία είναι πολύ δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές εξάχνωσης, εναποτίθενται επιτυχώς με τεχνικές sputtering [1, 14, 15].

Ο συνδυασμός αυτών των δύο παραγόντων καθορίζει το βαθμό επιταξίας, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων. Οι τεχνικές CVD παρέχουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή/ και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων. Υπάρχουν, όμως, σημαντικοί περιορισμοί λόγω της χρήσης πρόδρομων υλικών και υψηλών θερμοκρασιών για την ανάπτυξη των υμενίων, που επιδρούν δυσμενώς στις εφαρμογές των τεχνικών αυτών. Συγκεκριμένα, ο περιορισμένος αριθμός πρόδρομων ουσιών και οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες πολλές φορές δε και θερμική καταστροφή στα μεταλλικά, κυρίως, υποστρώματα [15].

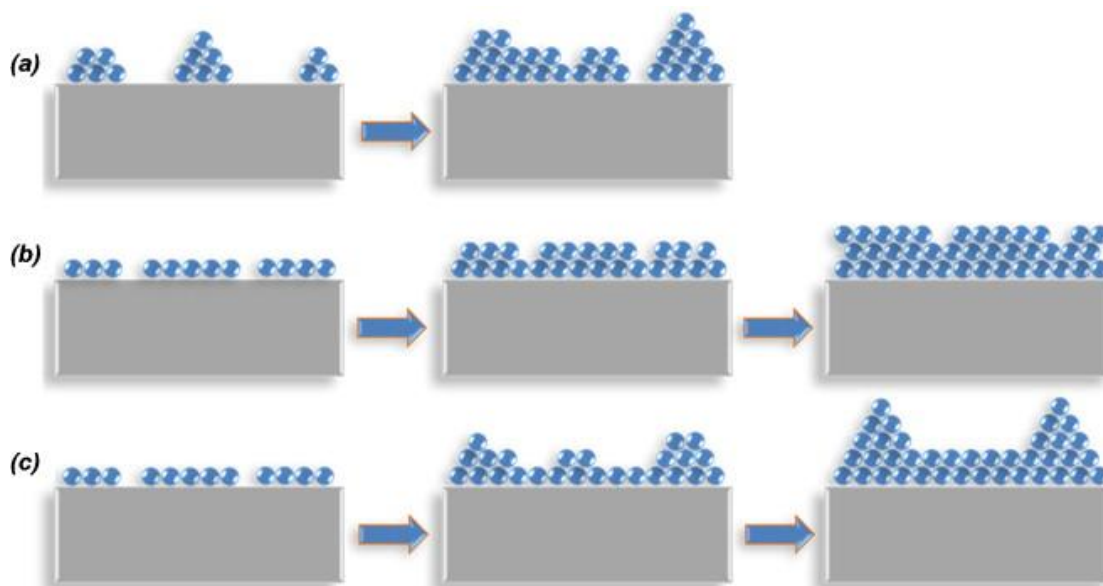
1.4.2 Μηχανισμοί και παράγοντες ανάπτυξης υμενίων

Κατά την εναπόθεση υμενίων στις επιφάνειες των στερεών λαμβάνουν χώρα μια σειρά από ατομικές διεργασίες: εκτίναξη ατόμων (sputtering), συμπύκνωση, εξάχνωση, πυρηνοποίηση, ανάπτυξη, επιφανειακή διάχυση,

ενδοδιάχυση. Επιπλέον, η ανάπτυξη των υμενίων είναι μια διαδικασία μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία και η περιγραφή της δεν μπορεί να γίνει με βάση μακροσκοπικά κριτήρια και θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, αλλά απαιτεί τη μελέτη ατομικών μηχανισμών υπό μορφή διαφορικών εξισώσεων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με υπολογιστικές μεθόδους όπως Monte Carlo και μοριακή δυναμική.

Η ανάπτυξη των υμενίων μπορεί να γίνει με τρεις διαφορετικούς τρόπους [1, 16]:

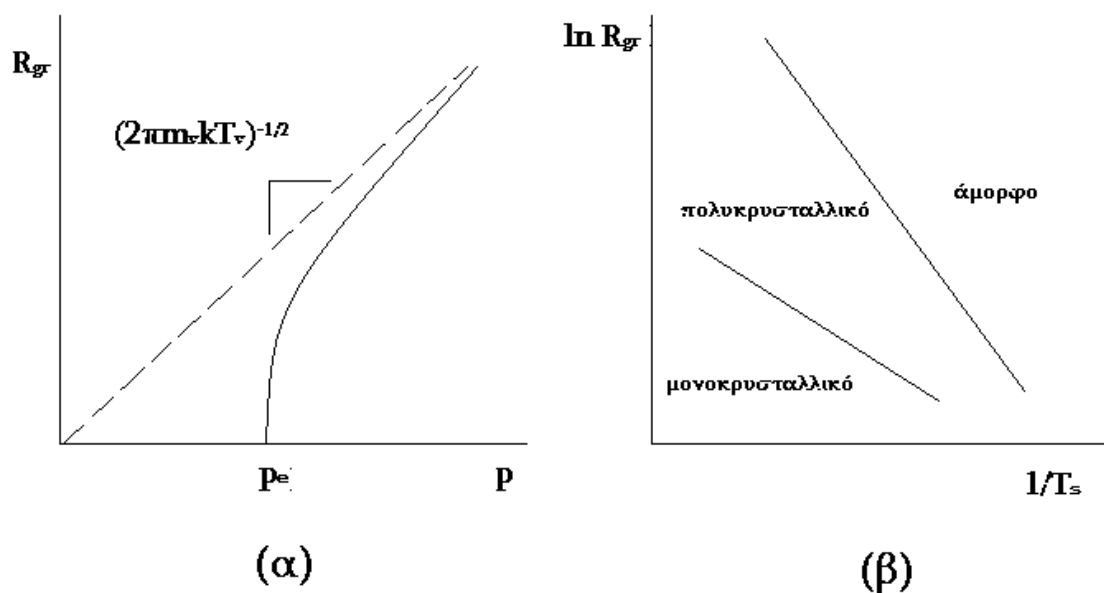
- Ανάπτυξη σε νησίδες (ανάπτυξη τύπου Volmer – Weber): Σε αυτήν την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα μεταξύ τους από ότι με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος με αποτέλεσμα να δημιουργούνται νησίδες ατόμων του εναποθέτη, οι οποίες μεγαλώνουν μέχρι να συνενωθούν.
- Ανάπτυξη σε στρώματα (ανάπτυξη τύπου Franck –Van der Merwe): Σε αυτήν την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ομοιογενή στρώματα του εναποθέτη πάνω στο υπόστρωμα.
- Ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov: Σε αυτήν την μικτή περίπτωση, τα εναποτιθέμενα άτομα αρχικά αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ομοιογενές ατομικό στρώμα του εναποθέτη και στη συνέχεια δημιουργούνται νησίδες.



Σχήμα 1.4 Οι τρεις τύποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων επί μιας καθαρής επιφάνειας (a) Ανάπτυξη σε νησίδες, (b) Ανάπτυξη σε στρώματα και (c) Ανάπτυξη Stranski–Krastanov. [17].

Ο τύπος και ο μηχανισμός ανάπτυξης που θα ακολουθηθεί εξαρτάται από το υλικό του εναποθέτη και το υποστρώματος αλλά και από τις συνθήκες εναπόθεσης και κυρίως την θερμοκρασία του υποστρώματος και το βαθμό υπερκορεσμό του ατμού. Ο τελευταίος σχετίζεται άμεσα με μια παράμετρο που χρησιμοποιείται συχνά στη μελέτη ανάπτυξης υμενίων, τη ροή ανάπτυξης (growth flux, R_{gr}), η οποία ορίζεται ο ρυθμός ροής υλικού κατά μάζα ή όγκο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η σχέση του με το βαθμό υπερκορεσμού απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5 (α) [14, 16].

Στην CVD, όπως και στην PVD μέθοδο, ο υπερκορεσμός των ατμών, άρα και η ροή ανάπτυξης, επιδρά στον ρυθμό πυρηνοποίησης του υμενίου, ενώ η θερμοκρασία του υποστρώματος επηρεάζει το ρυθμό ανάπτυξης. Χαμηλός βαθμός υπερκορεσμού και υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος προωθεί την ανάπτυξη σε στρώματα, άρα δημιουργούνται μονοκρυσταλλικά υμένια. Υψηλός βαθμός υπερκορεσμού και χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος προωθούν την ανάπτυξη τύπου Volmer–Weber, άρα δημιουργούνται πολυκρυσταλλικά υμένια [14,16].



Σχήμα 1.5 (α) Εξάρτηση της ροής ανάπτυξης R_{gr} από την πίεση ατμών p (p_e η πίεση κορεσμού, m_v η ατομική μάζα του ατμού, T_v η θερμοκρασία του ατμού, k η σταθερά Boltzman), (β). επίδραση της ροής ανάπτυξης και της θερμοκρασίας του υποστρώματος T_s στη μικροδομή του υμενίου [14].

1.5 Βιβλιογραφία 1ου κεφαλαίου

- [1] Κατεργασίες υλικών με δέσμες υψηλής ενέργειας, Κ.Α. Χαριτίδης, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. (2011).
- [2] T. Wagner, *Thin Film Science*, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Germany
- [3] J.S. Becker, Atomic Layer Deposition of Metal Oxide and Nitride Thin Films, Thesis, Harvard University, Cambridge, 2002, pp.1-12.
- [4] A. Cavaleiro and J. De Hosson (Eds), *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, 2006.
- [5] V.G. Gryaznov et al., Size Effects of Dislocation stability in Nanocrystals, *Physical Review B*, Vol.44, No 1, 1991, pp. 42-44.
- [6] R. A. Masumura, P. M. Hazzledine, and C. S. Pande, Yield stress of fine grained materials, *Acta Materialia*, Vol. 46, 1998, pp.4527–4534.
- [7] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, and D. Farkas, Competing plastic deformation mechanisms in nanophase metals, *Physical Review B*, Vo.60, 1999, pp. 22–25.
- [8] H. S. Kim, Y. Estrin, and M. B. Bush, Plastic deformation behavior of fine-grained materials, *Acta Materialia*, Vol.48, 2000, pp.493-504.
- [9] A. A. Fedorov, M. Yu. Gutkin, and I. A. Ovid'ko, Triple junction diffusion and plastic flow in fine-grained materials, *Scripta Materialia*, Vol.47, 2002, pp.51–55.
- [10] I. A. Ovid'ko, Deformation and diffusion modes in nanocrystalline materials, *International Materials Review*, Vol.52, 2005, pp.65-82.
- [11] A. Lasalmonie and J. L. Strudel, Influence of grain-size on the mechanical behavior of some high-strength materials, *Journal of Materials Research*, Vol.21, 1986, pp.1837–1852.
- [12] S. Cheng, J. A. Spencer, and W. W. Milligan, Strength and tension/compression asymmetry in nanostructured and ultrafine-grain metals, *Acta Materialia*, Vol. 51, 2003, pp. 4505–4518.
- [13] V.G. Gryaznov et al., Size Effects of Dislocation stability in Nanocrystals, *Physical Review B*, Vol.44, No 1, 1991, pp. 42-44.
- [14] L.B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, Cambridge University Press, UK, 2003, pp.1-83.
- [15] Φ. Ρουμπάνη – Καλαντζοπούλου και Μ. Κομπίτσας, Εφαρμογές των Laser στη Χημεία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2005, σσ.71-83.
- [16] B. Lewis and J.C Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Academic Press, London, 1978, pp.1-15.
- [17] L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 68, Issues 4–6, 20 May 2010, Pages 89–133.

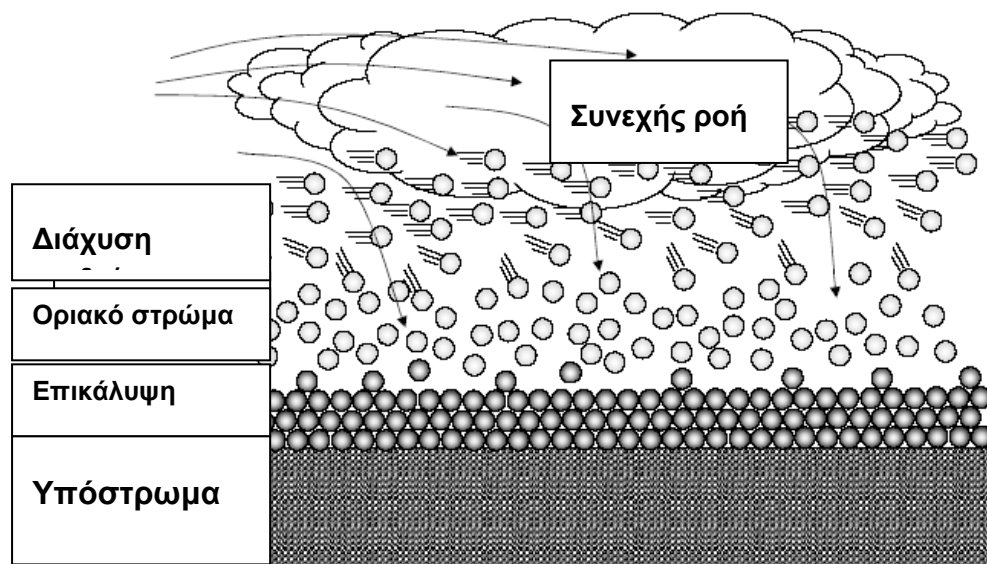
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Χημική Εναπόθεση Ατμών

2.1 Θεμελιώδεις Αρχές Χημικής Απόθεσης Ατμών

Η χημική απόθεση ατμών θεωρείται σήμερα [1-3] ως το πλέον πολύπλοκο χημικό φαινόμενο μεταξύ όλων των τεχνικών απόθεσης. Η θεωρητική προσέγγιση της διεργασίας είναι τις περισσότερες φορές αναγκαία και υπό προϋποθέσεις μπορεί να προβλέψει τη σύνθεση και τη δομή του αναπτυσθέντος στρώματος ή να υποδείξει τον πιθανό μηχανισμό της αντίδρασης.

Τα στάδια της χημικής εναπόθεσης ατμών είναι τα ακόλουθα:

1. Μεταφορά των αντιδρώντων στο θάλαμο απόθεσης.
2. Αντίδραση πρόδρομου υλικού στην αέρια φάση.
3. Διάχυση των αερίων μορίων μέσω του υδροδυναμικού οριακού στρώματος (Σχήμα 2.1).
4. Απορρόφηση του πρόδρομου υλικού στην επιφάνεια του υποστρώματος.
5. Διάχυση του υλικού στο υπόστρωμα.
6. Αντίδραση στην επιφάνεια → πυρήνωση και ανάπτυξη του επιστρώματος.
7. Εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης, μέσω του παραπάνω οριακού στρώματος.
8. Απομάκρυνση των παραπροϊόντων τα αντίδρασης.



Σχήμα 2.1 Δυναμικό οριακό στρώμα.

Σχεδόν κάθε είδους αντίδραση είναι δυνατόν να λάβει χώρα με την τεχνική αυτή και επομένως δεν υφίσταται περιορισμός ως προς τη σύνθεση του τελικού στρώματος.

Με την τεχνική της χημικής απόθεσης ατμών είναι δυνατόν να παραχθεί με ευχέρεια ένα πλήθος διαφορετικών υλικών. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται μια γενική εικόνα των ιδιοτήτων που μπορεί να προσδοθούν σε ένα στερεό σώμα που λειτουργεί ως υπόστρωμα, με την επικάλυψή του από υλικά που ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες.

Τα υλικά που παράγονται με την τεχνική CVD έχουν συνήθως νάνο ή μικροκρυσταλλική δομή. Εξ' ορισμού επομένως, έχουν ενισχυμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες συγκρινόμενες με τα πολυκρυσταλλικά υλικά. Ο σχηματισμός της νάνο ή μικροκρυσταλλικής δομής οφείλεται στις εκτός ισορροπίας συνθήκες της διεργασίας.

Πίνακας 2.1 Τύποι επικαλυπτικών υλικών και ιδιότητες.

Γενικός τύπος Υλικού	Ειδικός τύπος Υλικού	Ιδιότητες
Αγωγοί	1) Μέταλλα 2) Διαφανή Υλικά 3) Οργανικά Υλικά 4) Υπεραγωγοί	1. Ηλεκτρικές 2. Μαγνητικές 3. Οπτικές 4. Θερμικές 5. Μηχανικές
Ημιαγωγοί	1) Ενδογενείς 2) Νοθευμένοι ημιαγωγοί 3) Μη στοιχειομετρικά οξειδία	
Μονωτές και Διηλεκτρικά	1) Οξειδία 2) Βορίδια, Νιτρίδια, Καρβίδια	
Οπτοηλεκτρονικά Υλικά	1) Ενώσεις των III-V στοιχείων 2) Ενώσεις των II-VI στοιχείων	Οπτικές (φωτοαγωγιμότητα κλπ)
Επικαλύψεις	1) Βορίδια Co 2) Καρβίδια Co 3) Νιτρίδια Co	1. Αντιτριβικές 2. Αντιοξειδωτικές, Αντιδιαβρωτικές 3. Αντοχή σε μηχανικά φορτία 4. Αντοχή σε κόπωση 5. Μικρό πορώδες
Οπτικά Υλικά	1) Οξειδία 2) Ευγενή Μέταλλα 3) Άλλα	Οπτικές

Σε κάθε διεργασία χημικής απόθεσης ατμών, ωστόσο, υπάρχει ένα τεράστιο εύρος παραμέτρων καθορίζει την ποιότητα της εναπόθεσης. Η πλήρης εξάλειψη των εσπιών αστοχίας είναι πρακτικά αδύνατη, οπότε η ρύθμιση της διεργασίας πραγματοποιείται πολλές φορές εμπειρικά. Σε κάθε περίπτωση, η ρύθμιση των μακροσκοπικών παραμέτρων της διεργασίας είναι λιγότερο επίπονη διαδικασία. Οι βασικότερες πηγές των προβλημάτων που συναντώνται πιο συχνά σε αυτού του είδους τις διεργασίες, καθώς και οι συνηθέστεροι τρόποι αντιμετώπισής των είναι οι ακόλουθοι:

➤ **Εσωτερικές τάσεις**

Οι τάσεις που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης οφείλονται σε χημικές αντιδράσεις που συνεχίζουν να εκδηλώνονται κάτω ακριβώς από την επιφάνεια ανάπτυξης, όπου η δομή του υμενίου έχει πρακτικά σταθεροποιηθεί. Οι αντιδράσεις που προσθέτουν υλικό σε αυτή τη δομή προκαλούν θλιπτικές τάσεις, ενώ όσες αφαιρούν υλικό από αυτήν προκαλούν εφελκυστικές τάσεις [4]. Επιπλέον εφελκυστικές τάσεις δημιουργούνται και κατά την ανακρυστάλλωση των κόκκων του αναπτυσθέντος υλικού, για παράδειγμα στο στάδιο της θερμικής διεργασίας (ανόπτηση) μετά την απόθεση (post-deposition intrinsic stress) [5]. Στην πραγματικότητα, μια μικρή θλιπτική προένταση είναι συχνά επιθυμητή, καθώς ισχυροποιεί το αναπτυσθέν στρώμα έναντι ισχυρών εφελκυστικών φορτίων [6], όπως αυτά που συνήθως αναπτύσσονται σε μηχανικές δοκιμασίες.

Καθώς η περίπτωση της ρηγμάτωσης είναι πολύ πιθανή στις περιοχές όπου συγκεντρώνεται έντονο εφελκυστικό φορτίο, η αποτατική ανόπτηση αποδεικνύεται αποδοτική λύση. Η καλύτερη λύση πάντως είναι η προ-απόθεση ενός ενδιάμεσου στρώματος (buffer layer) [7].

➤ **Εξωτερικές τάσεις**

Αυτές προκαλούνται κυρίως από την ασυμφωνία των συντελεστών θερμικής διαστολής μεταξύ λεπτού υμενίου και υποστρώματος. Υψηλές τάσεις δημιουργούνται σε ένα λεπτό υμένιο, το οποίο εναποτίθεται με την τεχνική χημικής αποθέσεως ατμών, κατά την περίοδο, για παράδειγμα, της ψύξης του αντιδραστήρα [8]. Οι τάσεις αυτές (extrinsic stress) πολλές φορές οδηγούν σε ρωγμάτωση του αποτιθέμενου στρώματος. Έτσι, είναι εξαιρετικά δύσκολο να αποτεθεί μαγνησία σε υπόστρωμα πυριτίου [9]. Η λύση παρέχεται από την προ-απόθεση ενός στρώματος, ενδιάμεσου συντελεστή θερμικής διαστολής ή μεγάλης ολκιμότητας [7].

➤ **Πρόσφυση**

Η απώλεια της πρόσφυσης προϋποθέτει τόσο υψηλά φορτία (ενδογενή και εξωγενή), όσο και ασθενή συγκράτηση (bonding) στη διεπιφάνεια με το γειτονικό στρώμα ή το υπόστρωμα. Καθώς επίσης η διαμητική τάση στη διεπιφάνεια είναι ανάλογη του πάχους του υμενίου, συνήθως τα λεπτά στρώματα αστοχούν πιο δύσκολα. Η παραγωγή αερίου (π.χ. H_2) είναι επίσης δυνατόν να συμβάλλει στην απώλεια πρόσφυσης, εάν αυτό παγιδευτεί στα όρια της διεπιφάνειας και αποτελέσει εστία ανάπτυξης υπερπίεσης [10].

Καθώς οι δυνάμεις χημικής δέσμευσης εκτείνονται σε βάθος μερικών μόνο δεκάδων nm, ένα μονοεπίπεδο ασθενώς δεσμευμένης πρόσμιξης είναι ικανό να αποτρέψει ισχυρή συγκράτηση του υμενίου με το υπόστρωμα, ακόμα και αν η επιφάνεια του τελευταίου έχει καθαριστεί επαρκώς, π.χ. μέσω υπερήχων (ultrasonic cleaning), ή μέσω διάβρωσης σε κάποιο οξύ (etching). Ο λόγος είναι ότι ακόμα και με την ελάχιστη έκθεση στις ατμοσφαιρικές συνθήκες οι

περισσότερες επιφάνειες απορροφούν οργανικά μόρια, μόρια CO₂ ή μόρια ύδατος. Η επαρκής συγκράτηση του υμενίου με το υπόστρωμα οφείλεται πολλές φορές σε χημική δέσμευση των προσροφηθέντων μορίων όχι μόνο από το υπόστρωμα, αλλά και από το αναπτυχθέν στρώμα. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση απόθεσης διαδοχικών στρωμάτων μετάλλων, λόγω γεφύρωσής τους μέσω ενδιάμεσων στρωμάτων οξειδίων [11]. Ιδιαίτερη σημασία τέλος, έχει ο χαρακτήρας της δέσμευσης του υμενίου και του υποστρώματος με τη διεπιφάνεια (ιοντικός, ομοιοπολικός ή μεταλλικός).

Καλύτερες συνθήκες πρόσφυσης εξασφαλίζονται καταρχήν με χημική ή μηχανική διάβρωση, ώστε να αυξηθεί η επιφανειακή τραχύτητα του υποστρώματος. Σε ένα δεύτερο επίπεδο, το υπόστρωμα θερμαίνεται, εφ' όσον αυτό είναι τοποθετημένο στο θάλαμο εναπόθεσης, υπό κενό, ώστε να μην υφίσταται κίνδυνος μόλυνσης, με σκοπό την εκρόφηση των φυσικά ροφημένων προσμίξεων [12].

2.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών Μεταλλοοργανικών Ενώσεων (MOCVD).

Η τεχνική αυτή αποτελεί μια ιδιαίτερη παραλλαγή της τεχνικής CVD, η οποία χρησιμοποιεί μεταλλοοργανικές (ή οργανομεταλλικές) ενώσεις ως πρόδρομες ύλες, συνήθως σε συνδυασμό με υδρίδια ή άλλα αντιδρώντα για την απόθεση μεταβατικών στοιχείων και ενώσεών τους [13-15]. Ο κυριότερος λόγος είναι η δυνατότητα απόθεσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που απαιτούν οι ανόργανες πρώτες ύλες, ενώ παράλληλα η επιταξιακή απόθεση είναι εφικτή (MOVPE: Metalorganic Vapor Phase Epitaxy).

Οι περισσότερες μεταλλοοργανικές ενώσεις είναι εξαιρετικά δραστικές (αντιδρούν πολλές φορές εκρηκτικά), πυροφόρες και εμφανίζουν υψηλή πτητικότητα. Η τάση ατμών τους πάντως, γενικά μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Τα κυριότερα πρόδρομα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι:

- Αλκύλια, τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση ενός αλειφατικού ή αλεικυκλικού υδρογονάνθρακα ή ενός αλκυλαλογονιδίου με ένα μέταλλο.
- Αρύλια, τα οποία προκύπτουν από αρωματικούς υδρογονάνθρακες 6 ατόμων άνθρακα με τρεις διπλούς δεσμούς, όπως το φαινύλιο.
- Ακετυλακετόνες (ή πεντανοδιόνες), οι οποίες προκύπτουν από την αντίδραση ακετυλακετόνης και αλογονιδίου μετάλλου.
- Κυκλοπενταδιενύλια (Cp), τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση κυκλοπενταδιενυλικού νατρίου με αλογονίδιο μετάλλου. Το σχηματιζόμενο σύμπλοκο προκύπτει συνήθως από την ένωση μέσω 5 σ-δεσμών (n^5) των ατόμων άνθρακα με το κεντρικό μέταλλο.
- Καρβονυλικά άλατα και υποκατάστατά τους (π.χ. αζωμάδες), τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση μονοξειδίου του άνθρακα με άλατα μετάλλων και μερική αντικατάσταση καρβονυλικών ομάδων από άλλες πτητικότερες, π.χ. μονοξειδίου του αζώτου, αντίστοιχα.
- Αλκένια, αλλύλια, αλκοξείδια, υδρίδια, αρένια, τριφθοροφωσφίνες, κ.α.

Τα προκύπτοντα σύμπλοκα έχουν συνήθως μικρή θερμοκρασία (μεταξύ 200 και 450 °C) διάσπασης (ή πυρόλυσης) υπό ελαττωμένη πίεση (τυπικά 1 Torr), γεγονός που αποβαίνει ευεργετικό στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα. Η μεταλλοοργανική ή οργανομεταλλική (η διαφορά έγκειται στον απευθείας δεσμό ή μη μετάλλου-άνθρακα) απόθεση είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μονοκρυσταλλικών, πολυκρυσταλλικών ή αμόρφων λεπτών υμενίων σε οπτοηλεκτρονικές και μαγνητικές εφαρμογές [16]. Παρ' όλα αυτά, η συγκεκριμένη τεχνική βρίσκεται ακόμη σε νηπιακό στάδιο, καθώς οι πρώτες ύλες δεν είναι συνήθως διαθέσιμες στο εμπόριο και πρέπει να παρασκευαστούν εργαστηριακά [12]. Ένα ακόμα πρόβλημα σχετίζεται με την πολυπλοκότητα του εξοπλισμού και την αναγκαία καθαρότητα των αερίων. Ηλεκτρονικά ροόμετρα, υπερταχείες βαλβίδες, ακριβής έλεγχος εξαερισμού, αυτοματισμοί, συστήματα κενού, υλικά κατακράτησης σωματιδίων (gettering materials), μετρητικά ακριβείας, εξωτικά υλικά κατασκευής, περιορισμός της μόλυνσης του θαλάμου, ελαχιστοποίηση του «νεκρού χώρου» (dead space) για την ακαριαία μετάβαση μεταξύ αερίων, συστήματα ασφαλείας, είναι μερικές μόνο πτυχές του προηγμένου (και δαπανηρού) εξοπλισμού που συχνά απαιτείται, ώστε να προκύψουν υμένια αποδεκτής ποιότητας.

Προκειμένου να είναι επιτυχημένη η εφαρμογή τους σε μια CVD διαδικασία οργανομεταλλικών ενώσεων (OMCVD: Organometallic Chemical Vapor Deposition, συχνά χρησιμοποιείται λανθασμένα και ο όρος MOCVD, ο οποίος αναφέρεται σε μεταλλοοργανικές ενώσεις), τα οργανικά σύμπλοκα πρέπει να πληρούν ορισμένα σημαντικά κριτήρια, αναφορικά κυρίως με τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους [17]. Τα κριτήρια αυτά περιλαμβάνουν:

- Ευχερή προετοιμασία σε σημαντικές ποσότητες.
- Υψηλή καθαρότητα και χαμηλή έως μέτρια τοξικότητα.
- Ιδιότητες ασφαλούς διαχείρισης (π.χ. μη αυτοαναφλεγόμενα).
- Υψηλή πτητικότητα ώστε να επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί απόθεσης. Συνήθως, τάσεις ατμών της τάξεως των 100 mTorr είναι επαρκείς.
- Κατάλληλη σταθερότητα, έτσι ώστε ο διαχωρισμός μετάλλου από την οργανική ρίζα να είναι δυνατός.
- Λογική θερμική σταθερότητα σε συνήθεις θερμοκρασίες. Αυτό είναι απαραίτητο αφ' ενός κατά τη σύνθεση της ένωσης και αφ' ετέρου κατά τη μεταφορά της στο θάλαμο σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου, ώστε να εξασφαλίζεται η διάσπασή της μόνο πολύ κοντά στην περιοχή του υποστρώματος.
- Διάσπαση (αποκοπή του μεταλλικού δεσμού από την οργανική ρίζα) σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.
- Δυνατότητα απομάκρυνσης ανεπιθύμητων διασπασθέντων ριζών και αποφυγή του ενδεχομένου ενσωμάτωσής τους στο επίστρωμα ως ακαθαρσίες.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές στην περίπτωση της επιλεκτικής εναπόθεσης και στην περίπτωση που αυτή λαμβάνει χώρα σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα. Επομένως, η αναγκαιότητα ανάπτυξης πρόδρομων υλικών, τα οποία θα έχουν τη δυνατότητα να διασπώνται και να αποθέτουν το επιθυμητό στρώμα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, έχει καταστεί εντονότερη.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παρασκευή των περισσότερων οργανομεταλλικών ενώσεων είναι απλούστερη των ανόργανων ενώσεων και μπορεί σχετικά εύκολα να πραγματοποιηθεί εργαστηριακά.

2.3 Βιβλιογραφία 2ου κεφαλαίου

- [1] K. L. Choy, *Progr. Mater. Sci.*, 48, (2003), 57–170.
- [2] D. L. Smith, “Thin Film Deposition, Principles and Practice”, McGraw-Hill, USA, 1995.
- [3] M. L. Hitchmann, *J. Crys., Growth*, 48, 394, (1980).
- [4] W. Andra and H. Danan, *Phys. Stat. Sol.*, 70, 145, (1982).
- [5] R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 53, (1987).
- [6] M. Murakami, T-S. Kuan and I. A. Blech, “Mechanical Properties of Thin Films on Substrates”, New York, USA, 1982.
- [7] J. M. E. Harper et. al., *J. Vac. Sci. Technol.*, A7, 875, (1989).
- [8] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, *Thin Solid Films*, 171, 5, (1989).
- [9] M. Murakami, *J. Vac. Sci. Technol.*, A9, 2469, (1991).
- [10] K. L. Choy, *Progr. Mater. Sci.*, 48, 57–170 (2003).
- [11] C. H. F. Peden, K. B. Kidd and N. D. Shinn, *J. Vac. Sci. Technol.*, A9, 1518, (1991).
- [12] R. Glang, “Handbook of Thin Film Technology”, McGraw-Hill, USA, 1970.
- [13] T. Kodas, M. Hampden-Smith, “The Chemistry of Metal CVD”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1994.
- [14] N.J. Coville, Lin Cheng, *Journal of Organometallic Chem.* 571 (1998) 149–169.
- [15] J. A. Mattern and S. J. Gill, “*The Chemistry of the Coordination Compounds*”, Reinhold Publishing Co. New York (1956).
- [16] Hugh O. Pierson, “Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Applications”, New Jersey, USA, 1992.
- [17] Διδακτορική Διατριβή Ν.Δ. Παπαδόπουλου «Ανάπτυξη μαλακών Μαγνητικών Υμενίων με ελεγχόμενη ανισοτροπία», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθήνα, Νοέμβριος 2009.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Νανοδιείσδυση

Τρεις παράγοντες υποκινούν τη χρήση της νανοδιείσδυσης για τον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών και αυτοί είναι οι ακόλουθοι [1]:

- Στις δοκιμές νανοδιείσδυσης, το φορτίο και το βάθος διείσδυσης της ακίδας καταγράφονται διαρκώς καθώς η ακίδα διεισδύει στο δείγμα, καθιστώντας τη μέθοδο ιδανική για την ανίχνευση ετερογενειών στα υλικά και για την εξέταση των ιεραρχικών δομών.
- Δεν απαιτείται εκτενής προετοιμασία του δείγματος πριν τη δοκιμή της νανοδιείσδυσης, σε αντίθεση με τις μηχανικές δοκιμές, όπως ο εφελκυσμός, όπου απαιτούνται δοκίμια συγκεκριμένου σχήματος και διαστάσεων.
- Τα περισσότερα όργανα νανοδιείσδυσης παρέχουν πειραματικό έλεγχο ο οποίος επιτρέπει τη μελέτη ποικίλων διαφορετικών τρόπων παραμόρφωσης ενός υλικού αλλάζοντας τις πειραματικές συνθήκες, όπως τις συνθήκες φόρτισης, και τη γεωμετρία της ακίδας.

Με τη νανοδιείσδυση μπορούν να μελετηθούν είτε δομικά χαρακτηριστικά, όπως όταν σκληρομετρούνται μεμβράνες κυττάρων [2], ή ιδιότητες του υλικού.

3.1 Ιστορική Αναδρομή Νανοδιείσδυσης

Τα πειράματα νανοδιείσδυσης έχουν χρησιμοποιηθεί εντατικά από τα μέσα του προηγούμενου αιώνα για τη μέτρηση της σκληρότητας των υλικών [3]. Ωστόσο, τεχνικές για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών στη νανοκλίμακα αναπτύχθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του '80, δίνοντας πληροφορίες για τις επιφανειακές μηχανικές ιδιότητες των υλικών σε βάθη χαμηλότερα του 1 μm . Εργασίες των Pethica et al. [4] παρουσίασαν τα πρώτα αποτελέσματα νανοδιείσδυσης στη νανοκλίμακα. Συγκεκριμένα, ανέπτυξαν μια ηλεκτρομηχανική συσκευή, η οποία μετρούσε τη σκληρότητα στη νανοκλίμακα. Τα επόμενα χρόνια, καθιερώθηκε μια νέα ερευνητική περιοχή για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων της επιφάνειας υλικών. Ο σκοπός του πρωτότυπου εξοπλισμού ήταν η μέτρηση της σκληρότητας στη νανοκλίμακα. Ωστόσο, η νανοδιείσδυση χρησιμοποιείται σήμερα για τον προσδιορισμό διαφορετικών μηχανικών ιδιοτήτων από τα καταγεγραμμένα δεδομένα. Και άλλες ανεξάρτητες εργασίες πραγματοποιήθηκαν την ίδια περίοδο [5] και κατασκευάστηκαν εξοπλισμοί διαφορετικών σχεδίων που χρησιμοποιούνταν για τον ίδιο σκοπό.

Στις συμβατικές μεθόδους σκληρομέτρησης, όπως οι δοκιμές Vickers και Brinell, η σκληρότητα λαμβάνεται από το λόγο του εφαρμοζόμενου φορτίου προς την επιφάνεια της εναπομένουσας στο δείγμα εντύπωσης, η οποία καθορίζεται με οπτικές μεθόδους. Ωστόσο, για τη νανοδιείσδυση, οι οπτικές μέθοδοι απαιτούν αρκετό χρόνο και εξεζητημένες τεχνικές είναι απαραίτητες για τη λήψη της πραγματικής επιφάνειας. Κάποιες φορές είναι δύσκολο, αν όχι

ακατόρθωτο, να ληφθούν καλές εικόνες από τη σκληρομέτρηση όταν εφαρμόζονται πολύ χαμηλά φορτία. Σήμερα, με τη νανοδιείσδυση είναι δυνατή η μέτρηση της σκληρότητας χωρίς οπτική απεικόνιση της εντύπωσης που μελετάται.

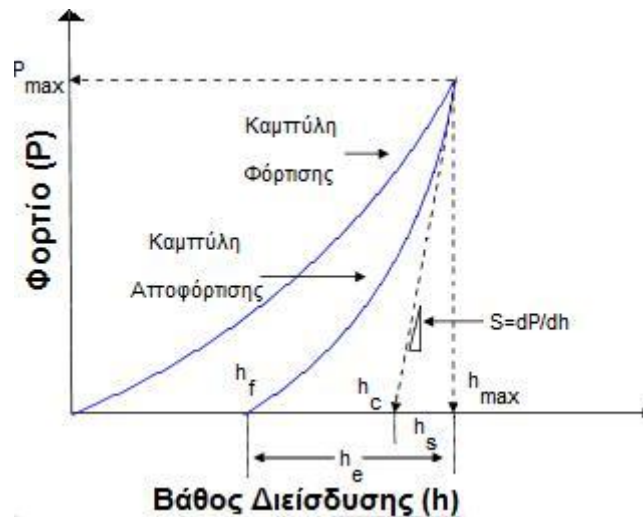
Οι Pethica et al. [4] κατέγραψαν τη χρήση μιας εξίσωσης της επιφάνειας για τον υπολογισμό της επιφάνειας σκληρομέτρησης για ένα καθορισμένο βάθος διείσδυσης. Η μέθοδος βασίζεται στη γνώση του σχήματος της ακίδας εντύπωσης και στο γεγονός ότι το υλικό προσαρμόζεται ανάλογα με το σχήμα της ακίδας εντύπωσης. Η επιφάνεια επαφής ελήφθη από το τελικό βάθος διείσδυσης που προκύπτει μετά την αποφόρτιση. Ωστόσο, αυτή η πρώτη μέθοδος δεν ήταν σωστή καθώς δεν λάμβανε υπόψιν της την ελαστική επαναφορά του δείγματος.

Οι Doerner και Nix [6] αργότερα επεξεργάστηκαν μια μέθοδο για τον προσδιορισμό της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας από τα δεδομένα φορτίου και βάθους διείσδυσης. Στη μέθοδο που ανέπτυξαν, θεωρείται ότι στην καμπύλη αποφόρτισης κυριαρχούν μόνο οι ελαστικές ιδιότητες του υλικού. Επιπλέον, η ελαστική επαναφορά θεωρείται παρόμοια με αυτή που λαμβάνεται από μια κυλινδρική ακίδα με επίπεδο άκρο, όπου η επιφάνεια επαφής παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποφόρτισης. Καθώς η ελαστική επαναφορά από την αποφόρτιση μιας επίπεδης ακίδας είναι γραμμική [7], προέκτειναν γραμμικά το αρχικό κομμάτι της καμπύλης αποφόρτισης ώστε να βρεθεί το βάθος διείσδυσης που δίνει καλύτερα αποτελέσματα από αυτά στο μέγιστο βάθος διείσδυσης ή στο τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης το οποίο μέχρι τότε χρησιμοποιούνταν στις εξισώσεις της επιφάνειας. Η βελτιωμένη αυτή μέθοδος μπορεί να υπολογίσει το μέτρο ελαστικότητας από τα δεδομένα φόρτισης και αποφόρτισης. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση δεν δίνει έγκυρα αποτελέσματα, καθώς οι επιφάνειες που υπολογίζονται με οπτικές μεθόδους δίνουν διαφορετικές τιμές όταν συγκρίνονται με αυτές που υπολογίζει η μέθοδος των Doerner και Nix [6].

Οι Oliver και Pharr [8], το 1992, περιέγραψαν την κατάλληλη προσέγγιση ώστε να κάνουν τη νανοδιείσδυση μια ευρέως αποδεκτή μέθοδος για τον υπολογισμό της σκληρότητας και το μέτρου ελαστικότητας πρακτικά κάθε είδους επιφάνειας.

3.2 Βασικές Αρχές

Κατά την εκτέλεση συμβατικού πειράματος νανοδιείσδυσης λαμβάνονται καμπύλες (Σχήμα 3.1) εφαρμοζόμενου φορτίου (P) συναρτήσεως του βάθους διείσδυσης (h) της ακίδας εντύπωσης στο δείγμα (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης). Με ακόλουθη επεξεργασία αυτών, προσδιορίζονται η ακαμψία (S) των δειγμάτων και στη συνέχεια οι μηχανικές τους ιδιότητες.

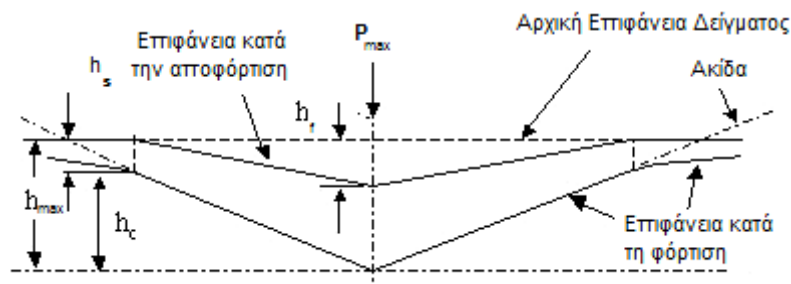


Σχήμα 3.1 Καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοδιείσδυσης.

Στις καμπύλες φόρτισης–αποφόρτισης, διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

- h_{max} : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας εντύπωσης
- P_{max} : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο
- h_f : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση
- h_c : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση
- h_e : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση
- h_s : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

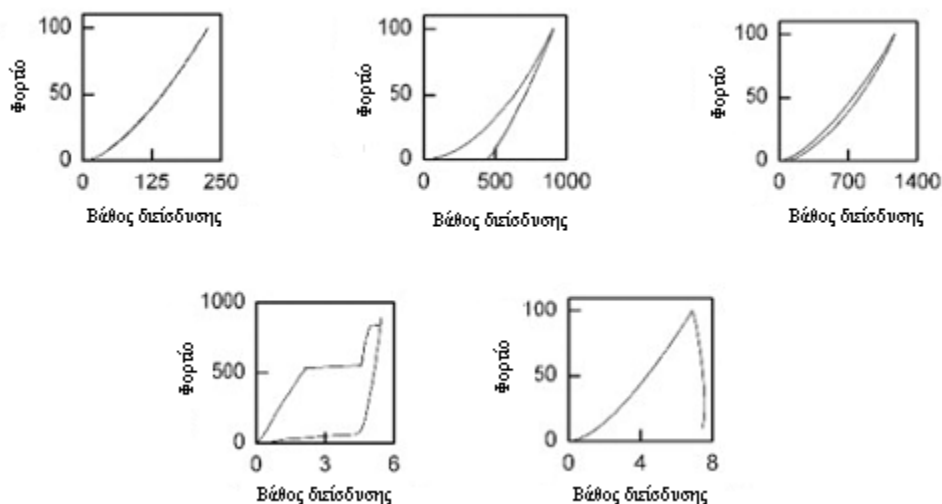
Το μέγεθος h_c δεν είναι μετρήσιμο αλλά είναι απαραίτητο για τον υπολογισμό της σκληρότητας του υλικού και μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα. Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται σχηματικά η διαδικασία της νανοδιείσδυσης και φαίνονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη γεωμετρία της επαφής.



Σχήμα 3.2 Σχηματική απεικόνιση νανοδιείσδυσης, όπου φαίνονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη γεωμετρία της επαφής.

Σε μια καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο παραμορφώνεται ένα υλικό. Τέσσερις τρόποι μηχανικής παραμόρφωσης παρατηρούνται συνήθως κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής νανοδιείσδυσης: η

ελαστική, η πλαστική, η ιξώδης παραμόρφωση και η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση. Η **ελαστική** παραμόρφωση είναι ανεξάρτητη του χρόνου και του ρυθμού φόρτισης, είναι ακαριαία αντιστρεπτή και ακόμα και σε πολύ μικρής έκτασης παραμορφώσεις, υπάρχει έστω και σε μικρό ποσοστό. Το μέτρο ελαστικότητας (E) ενός γραμμικά ελαστικού υλικού είναι η σταθερά αναλογίας μεταξύ τάσης (σ) και παραμόρφωσης (ϵ), σύμφωνα με το νόμο του Hooke: $\sigma = E \cdot \epsilon$. Σε ένα μη γραμμικά ελαστικό υλικό, το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από το την παραμόρφωση. Η **ιξώδης** παραμόρφωση, ή ροή, είναι ισχυρά εξαρτώμενη από το χρόνο, αναντίστρεπτη και δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός για την εκδήλωσή της. Συχνά συνυπάρχει με την ελαστική παραμόρφωση, έτσι ώστε να προκύπτει ιξωδοελαστική απόκριση του υλικού. Η **πλαστική** παραμόρφωση και η παραμόρφωση που οδηγεί στη **θραύση** είναι αναντίστρεπτες και δεν εξαρτώνται ούτε από το χρόνο ούτε από το ρυθμό φόρτισης (ή εξαρτώνται ασθενώς). Η πλαστική παραμόρφωση, σε αντίθεση με την παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση, δεν αλλάζει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση συνδέεται με τη δημιουργία νέων επιφανειών και οι μακροσκοπικές ατέλειες που δημιουργούνται μειώνουν την ακαμψία του δείγματος. Η πλαστική παραμόρφωση προκαλεί πολύ μικρές ατέλειες στο δείγμα και δε μειώνει την ακαμψία του δείγματος. Τόσο η πλαστική παραμόρφωση όσο και η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση του δείγματος προκαλούν ασυνέχειες στην καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης. Οι ασυνέχειες λόγω πλαστικής παραμόρφωσης παρατηρούνται συνήθως σε πολύ χαμηλά φορτία, ενώ οι ασυνέχειες λόγω παραμόρφωσης που οδηγεί σε θραύση παρατηρούνται μόνο σε πολύ μεγάλα φορτία και βάθη διείδυσης [1].



Σχήμα 3.3 Χαρακτηριστικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης από τις οποίες εξακριβώνεται η παραμόρφωση που έχει υποστεί ένα υλικό [1].

Για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων από τα δεδομένα φορτίου-βάθους διεύθυνσης, ακολουθείται η μέθοδος των Oliver και Pharr [8]. Αρχικά, υπολογίζεται η ακαμψία (S) από την κλίση της γραμμικής περιοχής της καμπύλης αποφόρτισης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, σύμφωνα με την Εξίσωση 3.1 [9-11].

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3.1)$$

Η ακαμψία είναι η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο ελαστικότητας (E) όσο και η σκληρότητα (H) των υλικών.

Ακολουθεί ανάλυση πώς από την ακαμψία των υλικών προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητά τους.

Το βάθος επαφής h_c υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.2:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (3.2)$$

Η ελαστική μετατόπιση h_s του δείγματος, χωρίς να είναι σε επαφή το υλικό με την ακίδα εντύπωσης, προκύπτει από τη σχετική θεώρηση του Sneddon [7].

Έτσι έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} h_s &= \frac{\pi-2}{\pi} (h_{max} - h_f) \\ 2\varepsilon &= \frac{\pi-2}{\pi} \\ h_{max} - h_f &= \frac{2P}{S} \end{aligned} \right\} h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3.3)$$

όπου ε συντελεστής εξαρτώμενος από την γεωμετρία της ακίδας (για την ακίδα Berkovich $\varepsilon=0,75$). Επομένως, από την Εξίσωση 3.3 είναι δυνατός ο υπολογισμός του βάθους επαφής h_c και συνεπώς, της επιφάνειας επαφής A μεταξύ ακίδας και δείγματος, η οποία είναι συνάρτηση της μορφής $A=f(h_c)$.

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή για το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος δίνεται από την Εξίσωση 3.4 [8]:

$$S = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad (3.4)$$

όπου S είναι η ακαμψία, A είναι η επιφάνεια επαφής και E_r το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας του συστήματος ακίδα-δείγμα. Η σχέση αυτή προέκυψε από θεωρήση κυλινδρικής ακίδας και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου το αρχικό τμήμα (10%) της αποφόρτισης είναι γραμμικό.

Η Εξίσωση 3.4 συνδέει την ακαμψία με το E_r . Η βασική υπόθεση πάνω στην οποία βασίζεται η εξαγωγή της Εξίσωσης 3.4 είναι ότι κατά την έξοδο της ακίδας από το δείγμα, η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στην ακίδα και το δείγμα παραμένει σταθερή και, επομένως, η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να προσεγγισθεί με την ανάλυση του Sneddon για εγχαράξεις σε ελαστικό δείγμα από κυλινδρική ακίδα.

Η ανάλυση του Sneddon οδηγεί στην εξαγωγή μιας απλής σχέσης ανάμεσα στη φόρτιση P και το βάθος διείσδυσης h , την Εξίσωση 3.5:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1 - \nu} \cdot h \quad (3.5)$$

όπου α : ακτίνα της κυλινδρικής ακίδας

μ : το μέτρο διάτμησης

ν : ο λόγος Poisson

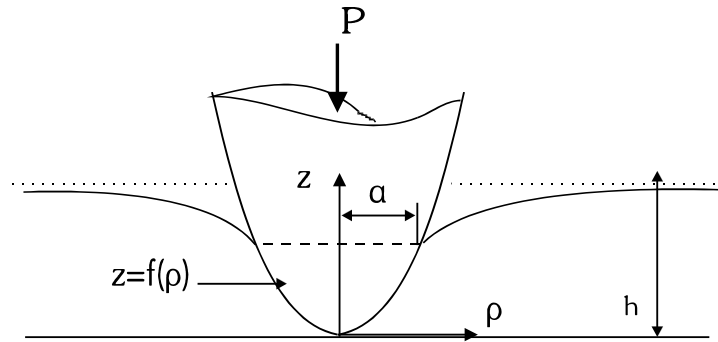
Δεδομένου ότι η επιφάνεια επαφής είναι $\pi\alpha^2$ και ότι το μέτρο διάτμησης συνδέεται με το μέτρο ελαστικότητας μέσω της Εξίσωσης 3.6:

$$E = 2 \mu (1 + \nu) \quad (3.6)$$

διαφορίζοντας τη φόρτιση P ως προς το βάθος διείσδυσης h , προκύπτει η Εξίσωση 3.7:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (3.7)$$

Το επόμενο βήμα είναι να αποδειχθεί ότι η Εξίσωση 3.7 που προέκυψε θεωρώντας ένα κυλινδρική ακίδα, ισχύει γενικότερα για ακίδες με αξονική συμμετρία. Η απόδειξη έγινε από τους G. M. Pharr, W.C. Oliver και F.R. Brotzen [9] και προκύπτει άμεσα από την ανάλυση των εγχαράξεων σε "linear elastic half spaces by rigid punches of arbitrary profile" (Sneddon). Η γεωμετρία της διαδικασίας σκληρομέτρησης για την παραπάνω απόδειξη δίνεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 Ανάλυση των εγχαραξέων σε “linear elastic half spaces by rigid punches of arbitrary profile”.

Η ακίδα περιγράφεται με μια αυθαίρετη συνάρτηση $z=f(\rho)$ που περιστρέφεται γύρω από το άξονα z για την παραγωγή του στερεού. Η συνάρτηση επιλέγεται έτσι ώστε $f(0)=0$ και με μόνο περιορισμό η συνάρτηση να είναι ομαλή.

Με την εφαρμογή μιας φόρτισης P στην ακίδα αυτή μετατοπίζεται ελαστικά στο δείγμα κατά h , ενώ η επιφάνεια επαφής στην επιφάνεια του δείγματος είναι ένας κύκλος ακτίνας a . Ορίζεται μια αδιάστατη μεταβλητή, $x = \frac{\rho}{a}$, ώστε

στη περιοχή επαφής $0 < x < 1$ η μορφή της ακίδας περιγράφεται από τη συνάρτηση $z=f(x)$. Βάση των μετασχηματισμών Hankel, ο Sneddon εξήγαγε εκφράσεις για τα μεγέθη P και h σε όρους ακεραίων της συνάρτησης μορφής της ακίδας.

Η μετατόπιση δίνεται από την Εξίσωση 3.8:

$$h = \int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (3.8)$$

και η φόρτιση από την Εξίσωση 3.9:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \int_{x=0}^{x=1} \frac{x^2 \cdot f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (3.9)$$

όπου $f'(x)$ είναι η παράγωγος του $f(x)$ ως προς x . Για να αποδειχθεί ότι η ακαμψία είναι ανεξάρτητη του γεωμετρικού σχήματος της ακίδας η Εξίσωση 3.9 γράφεται:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \left[\int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} - \int_{x=0}^{x=1} \sqrt{1-x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \right] \quad (3.10)$$

Δεδομένου ότι ο πρώτος όρος στην παρένθεση είναι η μετατόπιση h η Εξίσωση 3.10 μπορεί να γραφεί (με διαφορίση ως προς α):

$$\frac{dP}{d\alpha} = \frac{4 \cdot \alpha \cdot \mu}{1-\nu} \cdot \frac{dh}{d\alpha} + \frac{P}{\alpha} - \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1-\nu} \cdot \frac{d}{d\alpha} \int \sqrt{1-x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \Rightarrow$$

$$\frac{dP}{dh} = \frac{dP/d\alpha}{dh/d\alpha} = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1-\nu} \quad (3.11)$$

Θέτοντας $A=\pi\alpha^2$ και $\mu = \frac{E}{2(1-\nu)}$ στην Εξίσωση 3.11, προκύπτει η Εξίσωση 3.12:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (3.12)$$

Βάσει του τρόπου απόδειξης της Εξίσωσης 3.12, αυτή ισχύει για ακίδες εντύπωσης των οποίων το σχήμα μπορεί να ταυτιστεί με το σχήμα ενός στερεού εκ περιστροφής. Το τελευταίο βήμα, λοιπόν, είναι η απόδειξη της δυνατότητας χρησιμοποίησης της Εξίσωσης 3.9 σε ακίδες εντύπωσης διαφορετικής γεωμετρίας. Ο King έχει αποδείξει την Εξίσωση 3.12:

$$\frac{dP}{dh} = \beta \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad (3.12)$$

όπου β είναι μια σταθερά, η τιμή της οποίας είναι:

$\beta=1.000$ για κυκλική επιφάνεια επαφής

$\beta=1.034$ για τριγωνική επιφάνεια επαφής

$\beta=1.012$ για τετραγωνική επιφάνεια επαφής

Το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας λαμβάνει υπόψιν του ότι η ελαστική παραμόρφωση που εμφανίζεται κατά τηνανοδιείσδυση, εμφανίζεται τόσο στο δοκίμιο με μέτρο ελαστικότητας E και λόγο Poisson ν , όσο και στην ακίδα εντύπωσης με μέτρο ελαστικότητας E_i με λόγο Poisson ν_i και δίνεται από την Εξίσωση 3.13:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.13)$$

Η σκληρότητα H ενός υλικού υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.14:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.14)$$

όπου P_{max} είναι το μέγιστο φορτίο που εφαρμόζεται στο δείγμα και A είναι η προκύπτουσα επιφάνεια επαφής. Η τιμή της σκληρότητας που δίνεται από την Εξίσωση (3.6) βασίζεται στην προβαλλόμενη επιφάνεια επαφής υπό την επίδραση του φορτίου P_{max} και μπορεί να διαφέρει από τη συμβατική σκληρότητα, η οποία υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια του εναπομένοντος αποτυπώματος. Η διαφορά ναοσκληρότητας και συμβατικής σκληρότητας είναι σημαντική για υλικά που παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ελαστική επαναφορά.

3.3 Μέθοδος Oliver–Pharr για ακίδες μη αξονικής συμμετρίας

Στα πειράματα ναοδιείσδυσης κυριαρχεί η χρήση ακίδων μη αξονικής συμμετρίας. Αρχικά, χρησιμοποιούνταν εκτενώς η ακίδα σχήματος τετραγωνικής πυραμίδας (Vickers), λόγω της συμβατότητάς της με τις κλασσικές μεθόδους σκληρομέτρησης (Vickers Hardness). Λόγω, όμως, του γεγονότος ότι τα τέσσερα επίπεδα δε συγκλίνουν σε ένα σημείο, γρήγορα επικράτησε η χρήση της ακίδας σχήματος τριγωνικής πυραμίδας (Berkovich), λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας κατασκευής αιχμηρής ακίδας (μικρότερης καμπυλότητας). Επιπλέον, η ακίδα Berkovich έχει τον ίδιο λόγο επιφάνειας προς βάθος διείσδυσης με την ακίδα Vickers, καθιστώντας έτσι τα αποτελέσματα, στο μέτρο του δυνατού, συγκρίσιμα με αυτά της Vickers [12-15].

Η ισχύς της μεθόδου Oliver–Pharr για ακίδες 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 (Εξίσωση 3.12). Με μια παρόμοια ανάλυση, ο Bilodaev βρήκε μια προσεγγιστική λύση για ακίδες σχήματος πυραμίδας [16]. Οι Vlassak και Nix [17] ακολουθώντας μια παρόμοια μέθοδο με αυτήν του King, αλλά με ανισοτροπική θεώρηση του δείγματος, βρήκαν ότι το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίζεται με τριγωνική ακίδα είναι 5-6% υψηλότερο από το αντίστοιχο για ακίδες με αξονική συμμετρία και μεταβάλλεται ελάχιστα με τον προσανατολισμό της ακίδας στο επίπεδο διείσδυσης. Οι Giannakopoulos et al. [18] σύγκριναν τα αποτελέσματα για την ακαμψία μέσω μιας πολύ ακριβούς ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων για ακίδα Berkovich και βρήκαν ότι η απόκλιση κυμαίνεται μέχρι 5%. Οι Gao και Wu [19] απέδειξαν ότι η ακαμψία επαφής ενός στρωματικού υλικού δεν εξαρτάται ισχυρά από το σχήμα της κάθετης τομής της ακίδας, εάν αυτό δεν αποκλίνει πολύ από κύκλο.

Πίνακας 3.1 Τιμές του διορθωτικού παράγοντα μη αξονικής συμμετρίας για ακίδα τριγωνικού σχήματος κάθετης τομής.

Μέθοδος	Τιμή β	Ακίδες	Αναφορά
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1.034	Flat Punch (επίπεδος)	20
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1.055	Πυραμιδικός (Berkovich)	21
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1.136	Πυραμιδικός (Berkovich)	18
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1.141	Πυραμιδικός	16
Αναλυτικά, Ελαστική Ανισοτροπική θεώρηση	1.058	Flat Punch (επίπεδος)	17
Σταθερή πίεση στην περιοχή επαφής	1.0226	-	22

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.1, η μικρότερη διόρθωση προκύπτει από τη θεώρηση σταθερής πίεσης του Hendrix. 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 ακίδες Berkovich. 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%.

3.4 Βελτιώσεις–Διορθώσεις της τεχνικής Νανοδιείσδυσης

Η σωστή αξιολόγηση των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων που λαμβάνονται με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης εξαρτάται από την ελαχιστοποίηση των αδυναμιών της τεχνικής [23] και την κατανόηση των περιορισμών της. Ωστόσο, ακόμα και στην περίπτωση ενός σωστά βαθμονομημένου συστήματος, δεν λαμβάνονται καλά αποτελέσματα αν το δείγμα παρουσιάζει υψηλή επιφανειακή σκληρότητα ή φαινόμενα συσσώρευσης (pile up), κατά τη διάρκεια της νανοδιείσδυσης. Τα φαινόμενα συσσώρευσης αυξάνουν την επιφάνεια επαφής, η οποία δεν προσδιορίζεται σωστά όταν χρησιμοποιείται το μοντέλο των Oliver & Pharr, οπότε και οι τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας υποεκτιμώνται [24].

Οι αδυναμίες και οι περιορισμοί της νανοδιείσδυσης μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες διαφορετικές κατηγορίες, οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

- Βαθμονόμηση του εξοπλισμού και προσδιορισμός της επιφάνειας επαφής.
- Βαθμονόμηση της εξίσωσης της επιφάνειας της ακίδας.
- Ιδιαιτερότητες των δειγμάτων που υποβάλλονται στη δοκιμή νανοδιείσδυσης.

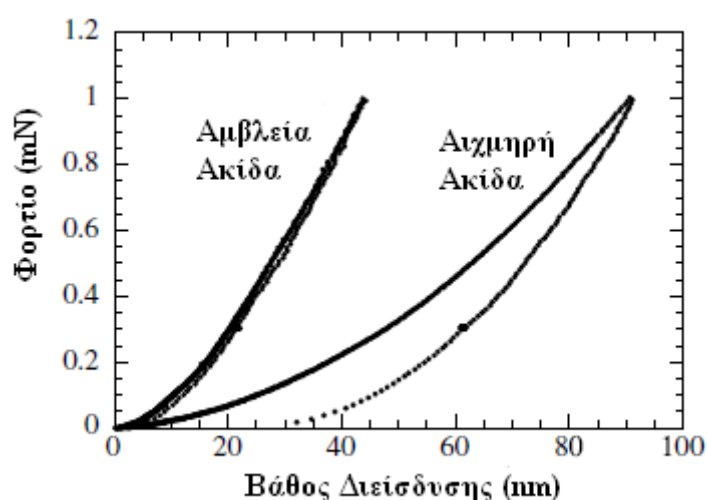
Η σωστή βαθμονόμηση του συστήματος νανοδιείσδυσης είναι πολύ σημαντική. Βαθμονόμηση δύναμης και μετατόπισης πραγματοποιείται μόνο κατά την εγκατάσταση ή τροποποίηση του συστήματος. Η βαθμονόμηση του συστήματος έχει ως στόχο τη λήψη της ενδοτικότητας (compliance) (μέγεθος που ορίζεται ως το αντίστροφο της ακαμψίας) του συστήματος, το οποίο για ένα ιδανικό σύστημα έχει πολύ χαμηλές τιμές. Κάθε σύστημα παρουσιάζει κάποια παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της δοκιμής νανοδιείσδυσης. Κατά συνέπεια, η ενδοτικότητα του συστήματος πρέπει να αφαιρεθεί από τη συνολική ενδοτικότητα που προκύπτει από την καμπύλη φορτίου-βάθους διείσδυσης, ώστε να υπολογιστεί η ελαστική συμπεριφορά του υλικού. Το γεγονός αυτό πραγματοποιείται με νανοδιείσδυση ενός σε πολύ υψηλά φορτία, όπως προτείνεται από τους Oliver & Pharr [8]. Δείγματα με γνωστές μηχανικές ιδιότητες, όπως το αλουμίνιο και το διοξείδιο του πυριτίου, σκληρομετρούνται υπό την επίδραση πολύ υψηλών φορτίων, οπότε και η ακαμψία από την καμπύλη αποφόρτισης προσδιορίζεται με ακρίβεια. Δεδομένου ότι το σύστημα δεν είναι τελείως άκαμπτο, στην ακαμψία συνεισφέρουν οι ελαστικές αποκρίσεις τόσο του υπό εξέταση υλικού όσο και του οργάνου. Μια συνηθισμένη τιμή της ενδοτικότητας του συστήματος είναι περίπου 0,1 nm/mN, που αντιστοιχεί σε ακαμψία 10^7 N/m.

Άλλη μια πηγή που προκαλεί λάθη στον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων είναι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως θερμικές διακυμάνσεις και δονήσεις. Οι δοκιμές νανοδιείσδυσης παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία στις αλλαγές της θερμοκρασίας εξαιτίας των διαφορετικών τιμών των συντελεστών θερμικής διαστολής των διαφορετικών υλικών στη δομή του οργάνου. Συνεπώς, είναι αναγκαίο να περιοριστούν οι θερμικές διακυμάνσεις στο χώρο όπου βρίσκεται το όργανο και πραγματοποιούνται οι δοκιμές νανοδιείσδυσης. Η επίδραση των μηχανικών δονήσεων περιορίζεται με την τοποθέτηση του συστήματος σε αντικραδασμική τράπεζα και την εισαγωγή του σε θάλαμο αποσβέσεων των θορύβων. Ρυθμοί θερμικής μετατόπισης (thermal drift rates) χαμηλότεροι του 0.1 nm/s είναι απαραίτητοι όταν πραγματοποιούνται νανοδιεισδύσεις μικρής κλίμακας. Οι δοκιμές νανοδιείσδυσης πραγματοποιούνται συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς η επίδραση της θερμικής μετατόπισης είναι μεγαλύτερη όταν είναι απαραίτητη η διατήρηση σταθερής υψηλής θερμοκρασίας. Ωστόσο, υπάρχουν στην αγορά συστήματα που λειτουργούν σε θερμοκρασίες περίπου 100°C. Σε τέτοιες περιπτώσεις, όλες οι δομικές μονάδες του οργάνου διατηρούνται στην ίδια υψηλή θερμοκρασία μέσα σε φούρνο, ο οποίος βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία. Αυτή η λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία περιορίζεται από τα ηλεκτρικά εξαρτήματα του φούρνου.

Μια άλλη βαθμονόμηση είναι ο προσδιορισμός της επιφάνειας της ακίδας ως συνάρτηση του βάθους διείσδυσης. Πρακτικά, η ακίδα παρουσιάζει μια καμπυλότητα στο άκρο της και δεν είναι απόλυτα αιχμηρή. Οι Mencik και Swain [23] περιέγραψαν μια σειρά λαθών που προκύπτει στα δεδομένα νανοδιείσδυσης, τα οποία μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες,

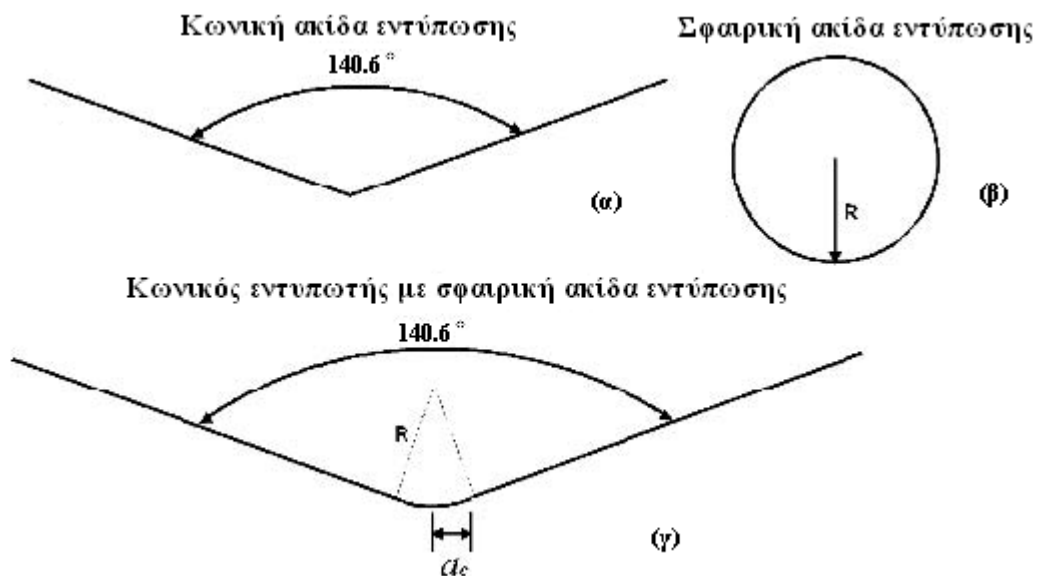
όπως στην επίδραση της οξύτητας της ακίδας και στην τραχύτητα της επιφάνειάς της.

Ο σωστός προσδιορισμός της προβαλλόμενης επιφάνειας επαφής ως συνάρτηση του βάθους διείσδυσης είναι πολύ σημαντικός για τον υπολογισμό της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας. Οι πυραμιδοειδείς ακίδες παρουσιάζουν καμπύλο άκρο, ενώ οι σφαιρικές δεν είναι ποτέ απόλυτα σφαιρικές [25]. Μειώνοντας την οξύτητα της ακίδας, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της διάθεσης του υλικού για πλαστική παραμόρφωση ή θραύση και να επιτρέψει την ελαστική παραμόρφωσή του (Σχήμα 3.5). Έτσι, πρέπει η γεωμετρία της ακίδας να ταιριάζει με τις ιδιότητες του υλικού και τον τρόπο παραμόρφωσής του.



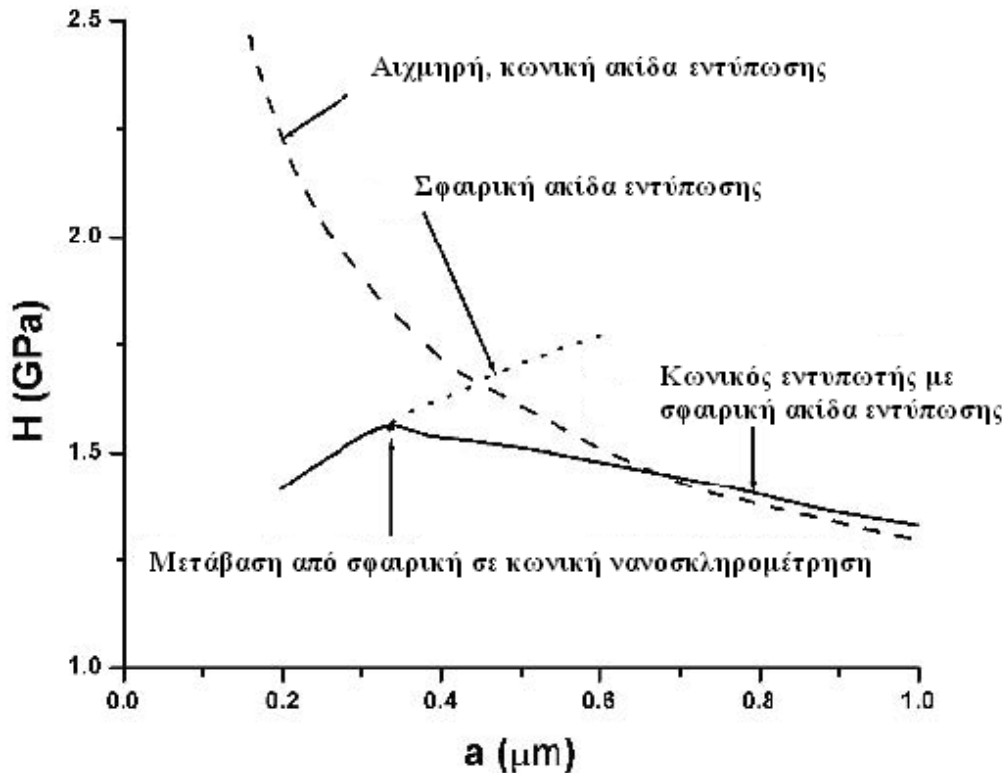
Σχήμα 3.5 Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για επικάλυψη CN_x σε πυρίτιο. Φαίνεται η ελαστική παραμόρφωση κατά τη νανοδιείσδυση με αμβλεία ακίδα και η ελαστοπλαστική με αιχμηρή ακίδα.

Στο Σχήμα 3.6 απεικονίζονται (α) ένας τέλειος κωνικός εντυπωτής με περιεχόμενη γωνία 140.6° , (β) ένας σφαιρικός εντυπωτής ακτίνας R και (γ) ένας κωνικός εντυπωτής με καμπυλότητα στην κορυφή ακτίνας R .



Σχήμα 3.6 Σχηματικό διάγραμμα (α) μιας τέλειας κωνικής ακίδας εντύπωσης με περιεχόμενη γωνία 140.6° (β) μιας σφαιρικής ακίδας εντύπωσης ακτίνας R και (γ) ενός κωνικού εντυπωτή (περιεχόμενη γωνία 140.6°) με καμπυλότητα ακτίνας R.

Στην περίπτωση του κωνικού εντυπωτή με καμπυλότητα R υπάρχει μια κρίσιμη ακτίνα επαφής $a_c = R \cos 70.3^\circ = 0.34R$ η οποία χωρίζει τη διαδικασία της σκληρομέτρησης σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση, για ακτίνα επαφής $a < a_c$, η σκληρομέτρηση διεξάγεται ουσιαστικά με σφαιρικό εντυπωτή, αφού το κωνικό τμήμα του εντυπωτή δεν έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Στη φάση αυτή αναμένεται να ισχύουν όσα και σε μια συμβατική σκληρομέτρηση με σφαιρικό εντυπωτή (σκληρομέτρηση Brinell). Στη δεύτερη φάση, για $a \gg a_c$, το τμήμα του εντυπωτή, όπου παρουσιάζεται η καμπυλότητα, είναι τόσο μικρό σε σχέση με το υπόλοιπο κωνικό τμήμα που ο εντυπωτής συμπεριφέρεται ως τέλειος κωνικός εντυπωτής, σύμφωνα με όσα. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να αναμένεται για μικρά βάθη διείδυσης, όπου $a < a_c$, μια αύξηση της μετρούμενης σκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείδυσης, ενώ για μεγαλύτερα βάθη διείδυσης, όπου $a \gg a_c$, αναμένεται σύμφωνα με τη συμβατική θεωρία της σκληρομέτρησης η σταθεροποίηση της σκληρότητας σε μια συγκεκριμένη τιμή, ανεξάρτητη από κάθε περαιτέρω μεταβολή του βάθους διείδυσης. Αυτό που παρατηρείται όμως σε πειράματα νανοδιείδυσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.7 [26], είναι αρχικά μια αναμενόμενη αύξηση της νανοσκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείδυσης, την οποία όμως ακολουθεί μια πτωτική συμπεριφορά της νανοσκληρότητας, καθώς το βάθος διείδυσης υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή.



Σχήμα 3.7 Επίδραση της καμπυλότητας a της ακίδας εντύπωσης στη μετρούμενη σκληρότητα. Φαίνεται η συμπεριφορά της σκληρότητας με τέλεια κωνική ακίδα εντύπωσης, με σφαιρική και με κωνικό εντυπωτή με καμπυλότητα [26].

Στο σημείο μετάβασης από σφαιρική σε κωνική σκληρομέτρηση συντελείται και μια αναστροφή της συμπεριφοράς της σκληρότητας. Η συμπεριφορά που παρατηρείται στο δεύτερο στάδιο οφείλεται στο φαινόμενο μεγέθους που εμφανίζεται κατά τηνανοδιείσδυση και αποτελεί φαινόμενο το οποίο όπως έχει τεκμηριωθεί τα τελευταία χρόνια [27] δε σχετίζεται με την ύπαρξη ή μη καμπυλότητας στην κορυφή του εντυπωτή.

Για να ληφθεί υπόψιν η καμπυλότητα της ακίδας, οι Oliver και Pharr [8] πρότειναν μια σχέση της προβαλλόμενης επιφάνειας με το βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση και μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση:

$$A(h_c) = 24.5 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{1/2} + C_3 \cdot h_c^{1/4} + \dots + C_8 \cdot h_c^{1/228}$$

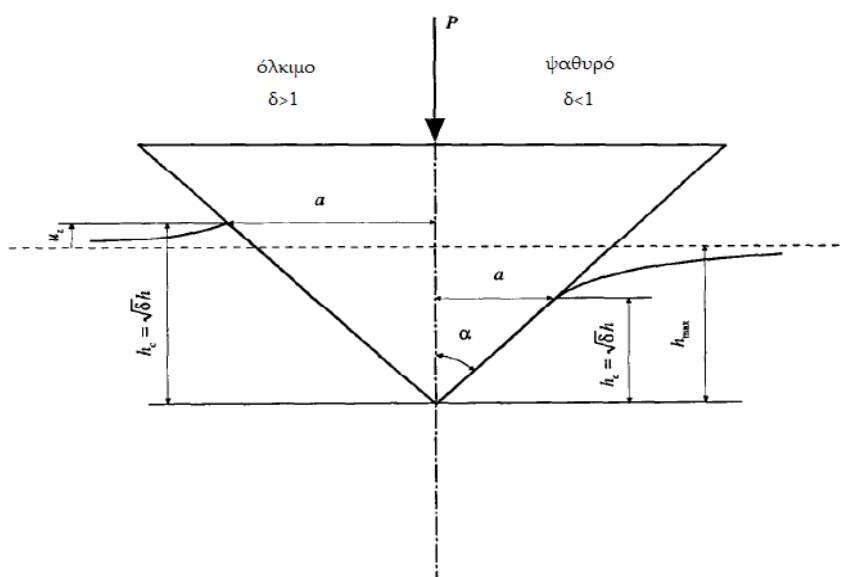
όπου C_1 - C_8 είναι σταθερές και καθορίζονται από μαθηματική προσαρμογή της σκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης υλικών που υποτίθεται ότι παρουσιάζουν σταθερή σκληρότητα σε διαφορετικά βάθη διείσδυσης, όπως στο διοξείδιο του πυριτίου. Η σκληρομέτρηση σε διαφορετικά φορτία πραγματοποιείται και στη συνέχεια η συντελεστές της εξίσωσης της επιφάνειας προσαρμόζονται ώστε να ληφθεί σταθερή σκληρότητα συναρτήσει του βάθους διείσδυσης. Αυτή η διαδικασία είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη διόρθωση της καμπυλότητας της ακίδας Berkovich.

3.5 Βελτιώσεις της μεθόδου Oliver-Pharr

Ακτινική παραμόρφωση: Στη μέθοδο Oliver–Pharr θεωρείται 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 εντυπωτές με αξονική συμμετρία η ακτινική παραμόρφωση μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά με βάση τις σχέσεις από τη θεωρία της ελαστικότητας [28]. Οι Hay et al. πρότειναν έναν διορθωτικό παράγοντα γ που είναι συνάρτηση της γωνίας κεντρικού άξονα του εντυπωτή και του λόγου Poisson του υλικού [13,29]. Ωστόσο, ο λόγος Poisson στις περισσότερες περιπτώσεις νανοδεισδύσεων 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 προσδιορισμού της επιφάνειας επαφής $A_c=f(h_c)$. 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.

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 το Σχήμα 3.8, 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 χρησιμοποιώντας τον παράγοντα δ [30]:

$$h_c = \sqrt{\delta} h_{\max}, \quad \delta < 1: \text{sink-in}, \quad \delta > 1: \text{pile-up} \quad (3.15)$$



Σχήμα 3.8 Επίδραση των φαινομένων βύθισης και συσσώρευσης στο βάθος επαφής [30].

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 πολύ ακρίβεια τις ιδιότητες για υλικά με $h_f / h_{\max} < 0.7$ και για υλικά που ενδοτραχύνονται κατά τη δοκιμή νανοδιείσδυσης. Για μεγαλύτερες τιμές του λόγου τα φαινόμενα συσσώρευσης γίνονται σημαντικά και η ακρίβεια μειώνεται [31]. Ειδικά για νανοδιεισδύσεις με ακίδα Berkovich, ο Larsson μέσω υπολογισμών με πεπερασμένα στοιχεία βρήκε ότι η παραμόρφωση που προκαλείται τείνει να δίνει συσσωρεύσεις στα μέσα των πλευρών και βυθίσεις στις γωνίες, οπότε αλληλοαναιρούνται συνολικά.

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 το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη μια διόρθωση για τη θερμική μετατόπιση. Οι τυπικοί χρόνοι διάρκειας μιας μέτρησης νανοδιείσδυσης (φόρτιση, χρόνος ερπυσμού στο μέγιστο φορτίο, αποφόρτιση) κυμαίνονται από 30 ως 300 s. Στο χρόνο αυτό, 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 [12-15].

Μηδενικό Σημείο (Zero Point): Η μέτρηση της μετατόπισης ξεκινάει από το σημείο πρώτης επαφής της ακίδας με το δείγμα. Ο καθορισμός αυτού του σημείου επηρεάζει όλη την καμπύλη φορτίου–βάθους διεύθυνσης. Η σωστή ανίχνευση της επιφάνειας του δείγματος δεν είναι εύκολη, ειδικά στην ναοκλίμακα. 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 μηδενικού σημείου 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 [12-15].

3.6 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 [32]:

$$\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon} \quad (3.16)$$

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 ακίδας–δείγματος προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_e = -\frac{H}{E}(1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \quad (3.17)$$

ενώ η ολική παραμόρφωση για ακίδα πυραμιδικής γεωμετρίας με γωνία κεντρικού άξονα γ :

$$\varepsilon_t = -\ln \sin \gamma \quad (3.18)$$

Από τις Εξισώσεις 3.16-3.18 προκύπτει ότι:

$$\delta_H = 1 - \frac{H}{E_s \cdot \varepsilon_t}(1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \quad (3.19)$$

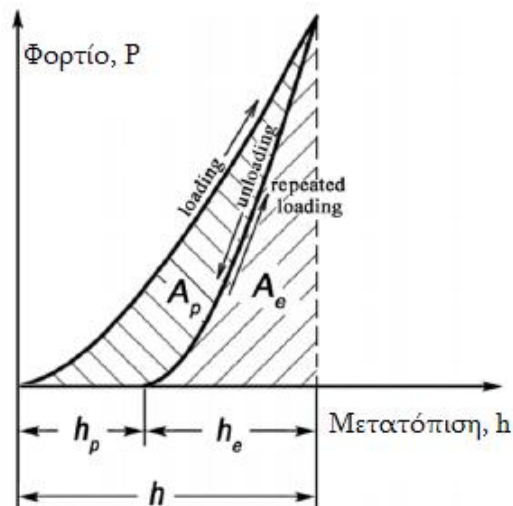
Η Εξίσωση 3.19 δίνει για ακίδα Berkovich:

$$\delta_H = 1 - 10.2(1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \frac{H}{E_s} \quad (3.20)$$

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. Σχήμα 3.9):

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t} \quad (3.21)$$

Η Εξίσωση 3.22 υποθέτει ότι η ενέργεια καταναλώνεται μόνο για την παραμόρφωση του δείγματος, ενώ στην πραγματικότητα παραμορφώνεται και η ακίδα.



Σχήμα 3.9 Υπολογισμός του έργου ελαστικής και πλαστικής παραμόρφωσης [33].

Αντίστοιχα ορίζεται:

$$\delta_h = \frac{h_p}{h_{\max}} = 1 - \frac{h_{\max,e}}{h_{\max}} \quad (3.22)$$

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

$$P = K_1 h^n \quad (3.23)$$

$$P = K_2(h - h_p)^m \quad (3.24)$$

Το συνολικό έργο παραμόρφωσης κατά τη διείδυση της ακίδας στο υλικό θα είναι:

$$A_t = \int_0^{h_{max}} K_1 h^n dh = \frac{K_1 h_{max}^{n+1}}{n+1} = \frac{P_{max} h_{max}}{n+1} \quad (3.25)$$

ενώ το έργο ελαστικής παραμόρφωσης:

$$A_e = \int_0^{h_{max}-h_p} K_2 (h - h_p)^m d(h - h_p) = \frac{K_2 (h_{max}-h_p)^{m+1}}{m+1} = \frac{P_{max} h_{max,e}}{m+1} \quad (3.26)$$

Συνεπώς, από τις παραπάνω εξισώσεις έχουμε:

$$\delta_A = 1 - \frac{1+n}{1+m} \frac{h_{max,e}}{h_{max}} \quad (3.27)$$

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

3.7 Βιβλιογραφία 3ου κεφαλαίου

- [1] Oyen, M. L.; Cook, R. F. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2009, 2, 396.
- [2] Zhao, M. et al. *J. Mater. Res.* 2006, 21, 1906.
- [3] Tabor, D. *The Hardness of Metals*. Clarendon. Oxford U.K. 1951.
- [4] Pethica, J. B.; Hutchings, R.; Oliver, W. C. *Phil. Mag. A* 1983, 48, 593.
- [5] Newey, D.; Wilkens, M. A.; Pollock, H. M. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1982, 15, 119.
- [6] Doerner, M. F.; Nix, W. D. *J. Mater. Res.* 1986, 1, 601.
- [7] Sneddon, I.N. *Int.J.eng.Sci.* 1968, 3, 47.
- [8] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. *J. Mater. Res.* 1992, 7, 1564.
- [9] Pharr, G. M.; Oliver, W. C; Brontzen, F. R. *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 613.
- [10] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation *MRS Bull.* **1992**, 17, 28.
- [11] Tsui, T. Y.; Oliver, W. C.; Pharr G. M. *J. Mater. Res.* **1996**, 11, 752.
- [12] T. Chudoba, 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, 2006, pp.216-260.
- [13] B. Bhushan (Ed.), *Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction*, Springer, Berlin, 2005.
- [14] J.L. Hay and G.M. Pharr, Instrumented Indentation Testing, in *Metals Handbook*, Vol. 8: Mechanical Testing and Evaluation.

- [15] B. Poon, A Critical Appraisal of Nanoindentation with Application to Elastic-Plastic and Soft Materials, PhD Thesis, California Institute of Technology, California, 2009. G. G. Bilodeau, *Regular pyramid punch problem*, Journal of Applied Mechanics, Vol.59, 1992, pp. 519–523.
- [16] J.J. Vlassak and W.D. Nix, *Measuring the Elastic Properties of Anisotropic Materials by Means of Indentation Experiments*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol.42, 1994, p. 1223.
- [17] A.E. Giannakopoulos, P.L. Larsson, E. Soderlund, et al., *Analysis of Berkovich Indentation*, International Journal of Solids Structure, Vol.33, 1996, pp.221-248.
- [18] H. Gao and T.W. Wu, *A note on the elastic contact stiffness of a layered medium*, Journal of Materials Research, Vol.8, 1993, pp. 3229–3233.
- [19] R. B. King, Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, International Journal of Solids Structure, Vol.23, No 12, 1987, pp.1657–1664.
- [20] J.H. Strader 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.
- [21] M. T. Hendrix, The use of shape correction factors for elastic indentation measurements, Journal of Materials Research, Vol.10, 1995, pp. 255–258.
- [22] Menic, J.; Swain, M. V. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 1491.
- [23] Thurn, J; Cook, R. F. *J. Mater. Res.* 2002, *17*, 5.
- [24] Lepienski, C. M.; Foerster, C. E. Nanomechanical Properties by Nanoindentation in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Edited by H.S. Nalwa, Vol. 7
- [25] Qu, S.; Huang, Y.; Nix, W. D.; Jiang, H.; Zhang, F.; Wang, K. C. Indenter Tip Radius Effect on the Nix-Gao Relation in Micro- and Nanoindentation Hardness Experiments. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3423.
- [26] McElhaney, K. W.; Vlassak, J. J.; Nix, W. D. Determination of Indenter Tip Geometry and Indentation Contact Area for Depth-Sensing Indentation Experiments, *J. Mater. Res.* 1998, *10*, 1300.
- [27] A. Bolshakov, W.C. Oliver and G.M. Pharr, 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), 8-12 Apr 1996.
- [28] Hay and G.M. Pharr, 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), 1-5 Dec 1997.
- [29] V. Marx and H. Balke, A Critical Investigation of the Unloading Behavior of Sharp Indentation, *Acta Metallurgica*, Vol.45, No.9, 1997, pp.3791-3800.
- [30] A. Bolshakov, W.C. Oliver and G.M. Pharr, 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), 8-12 Apr 1996.

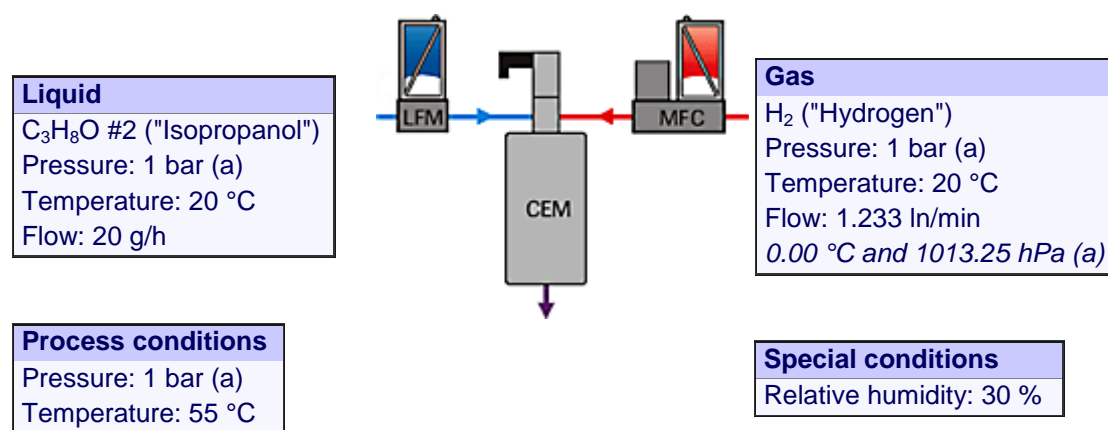
- [31] Y.V. Milman, B.A. Galanov and S.I. Chugunova, Plasticity Characteristic Obtained Through Hardness Measurement, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.41, No.9, 1993, pp. 2523-2532.
- [32] Y.V. Milman, Plasticity Characteristic Obtained by Indentation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.41, 2008, p.074013.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Πειραματικό Μέρος

4.1 Η διάταξη MOCVD

Τα λεπτά υμένια Co και Co₃O₄ αναπτύχθηκαν σε έναν κάθετο, κυλινδρικό αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα, ειδικά σχεδιασμένο για την εναπόθεση μαγνητικών υμενίων. Το σύστημα έχει τη δυνατότητα μέσω ηλεκτρονικά ελεγχόμενης μονάδας να μεταβαίνει ακαριαία από αέριο σε αέριο κατά τη διάρκεια πολυστρωματικών δομών. Περιλαμβάνει ακόμα 2 ανεξάρτητες γραμμές μεταφοράς πρόδρομων υλικών και τέσσερις ξεχωριστές γραμμές τροφοδοσίας για τη διατήρηση, αδρανούς ή αναγωγικής ατμόσφαιρας. Προ της εισόδου στον αντιδραστήρα, η γραμμή μεταφοράς είναι επενδεδυμένη από θερμομανδύα.

Για την τροφοδοσία υλικού, υγρής φάσεως, χρησιμοποιήθηκε καινοτόμο σύστημα παραγωγής αερολύματος. Το σύστημα αυτό (Σχ. 4.1) ανεμίγνυε το φέρον αέριο και ελεγχόμενης ροής υγρό, υπό υπερπίεση αδρανούς αερίου, τα οποία εν συνεχεία τα εξάτμιζε υπό ελεγχόμενη στοιχειομετρία, ώστε να προκύψει αερόλυμα με το επιθυμητό ποσοστό υγρής φάσεως. Με τον τρόπο αυτό, το σύστημα λειτουργούσε είτε υπό το κλασικό καθεστώς χημικής απόθεσης ατμών, είτε υπό καθεστώς απόθεσης τη βοήθεια αερολύματος (aerosol-assisted CVD) [1].



Σχήμα 4.1 Ελεγχόμενη εξάτμιση και ανάμιξη.

Τα υποστρώματα τοποθετούνταν σε μπλοκ ανοξείδωτου χάλυβα, το οποίο έφερε, πλανητικά τοποθετημένες, τρεις αντίστοιχες θέσεις διαμέτρου 4'. Η θέρμανση πραγματοποιείτο μέσω αντίστασης Cr-Ni τριών ζωνών και ελέγχεται από θερμοστοιχεία Ch-Al (βυθισμένων στη μάζα του υποβάθρου) με ελεγκτές σήματος PID. Ένας διανομέας ανοξείδωτου χάλυβα, υπερυψηλής πυκνότητας οπών εξομάλυνε τη ροή κατά τα γνωστά του νόμου Poiseuille. Δύο αντλίες κενού ήταν συνδεδεμένες εν σειρά για την επίτευξη πιέσεως βάσης 10⁻⁴ mbar,

αλλά και για λόγους άντλησης κατά τη διεργασία, μέσω κατάλληλης μηχανικής βαλβίδας.

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων λάμβανε χώρα πλύση του θαλάμου με ροή 0.75 l/h. Κατά τη διεργασία και προκειμένου να περιοριστεί η ασύμμετρη ροή, ο θάλαμος τροφοδοτείται από περιφερειακά τοποθετημένους δακτυλίους (μεταξύ υποβάθρου-τοιχωμάτων) με ήλιο σε ροή 200 ml/min. Η διάταξη απεικονίζεται στα Σχήματα 4.2 και 4.3.



Σχήμα 4.2 Η διάταξη MOCVD.



Σχήμα 4.3 Αντιδραστήρας MOCVD.

4.2 Υποστρώματα

Η απόθεση πραγματοποιήθηκε σε υποστρώματα Si (για το λεπτό υμένιο Co_3O_4) ή SiO_2 (για το λεπτό υμένιο Co). Τα δεύτερα προέκυψαν με ξηρή θερμική οξειδωση (σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υπό θερμοκρασία $1000\text{ }^\circ\text{C}$), η οποία εγγυάται τα βέλτιστα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά, σε πάχος της τάξεως των 200nm.

Πριν τη χρήση τους, τα υποστρώματα Si υφίσταντο χημική διάβρωση σε αραιό διάλυμα HF 10 % v/v για 1 min, ώστε να απομακρυνθεί το φυσικό οξείδιο (native oxide) της επιφανείας SiO_x , το οποίο έχει πάχος, συνήθως μεταξύ 1 και 3 nm. Εν συνεχεία, ακολουθούσε έκπλυση με δις-απεσταγμένο ύδωρ και εμβάπτιση για 5 min σε λουτρό Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) αναλογίας 4:1 v/v και προθερμασμένο στους $70\text{ }^\circ\text{C}$, ώστε να ενισχυθεί η οξειδωτική ισχύς του. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονταν οργανικές ακαθαρσίες. Ακολούθως, τα υποστρώματα εκπλένονταν διαδοχικά με μεθανόλη, ακετόνη και δις-απεσταγμένο ύδωρ. Τελικά, ξηραίνονταν σε ατμόσφαιρα Ar. Η ίδια διαδικασία ακολουθείτο και στην περίπτωση των θερμικά οξειδωμένων δισκίων, εκτός από το πρώτο στάδιο της χημικής διάβρωσης σε HF [1].

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά δισκίων πυριτίου.

Διάμετρος	100 cm
Τύπος/Στοιχείο νόθευσης	P/Boron
Προσανατολισμός	<100>
Μέθοδος ανάπτυξης	CZ
Ειδική αντίσταση	1-10 ohmcm
Πάχος	525 +/- 25 μm
Ολική μεταβλητότητα πάχους (TTV)	< 5 μm
Εμπρός επιφάνεια	Γυαλισμένη
Πίσω επιφάνεια	Ματ
Flats	2 SEMI

4.3 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων

Τα λεπτά υμένια Co αποτέθηκαν από πρόδρομη ένωση καρβονυλικού κοβαλτίου σε υπόστρωμα SiO_2 . Η πρόδρομη ένωση καρβονυλικού κοβαλτίου εισήχθη στον αντιδραστήρα με τη μορφή αερολύματος, που σχηματίστηκε από διάλυση καρβονυλικού κοβαλτίου σε διχλωρομεθάνιο συγκέντρωσης 0,1 M. Η θερμοκρασία ανάμιξης ορίστηκε στους $27\text{ }^\circ\text{C}$, υπό ροή αέριου υδρογόνου 0.05 l/min και ροή διαλύματος 7 g/h. Το μίγμα (αερόλυμα) στη συνέχεια εισήχθη στον αντιδραστήρα, η θερμοκρασία του οποίου είχε καθοριστεί στους $140\text{ }^\circ\text{C}$.

Σχετικά με την απόθεση του Co_3O_4 , το υπόστρωμα (Si) τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα, ο οποίος είχε καθαριστεί με αργό, ροής 0,75 l/h, ενώ ο υποδοχέας θερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία (450 °C). Στη συνέχεια, ένα στερεό σύμπλοκα εγκλεισμού β-κυκλοδεξτρίνη με ιωδιούχο κοβάλτιο εξαχνώθηκε στους 115 °C, και οι ατμοί εισήχθησαν στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια O_2 , ροής 50 ml/min.

Το πάχος των υμενίων που αναπτύχθηκαν ήταν ~150 nm. Το πάχος των υμενίων υπολογίστηκε με δύο διαφορετικές τεχνικές. Καταρχήν με ζύγιση του υποστρώματος πριν και μετά την απόθεση, αφ' ετέρου με μέτρηση του ύψους του σχηματιζόμενου βήματος που προέκυπτε κατά τη διάρκεια της απόθεσης στην επιφάνεια του υποστρώματος, όταν αυτή ήταν κατά το ήμισυ επικαλυμμένη από δεύτερο υπόστρωμα Si (masking). Η τελευταία μέτρηση κατέστη δυνατή με σάρωση των δύο επιφανειών του υποστρώματος (επικαλυμμένης και μη) από προφیلόμετρο του τύπου Dektak II [1].

Παρήχθησαν επίσης λεπτά υμένια νιτριδίου, βοριδίου και καρβιδίου του κοβαλτίου. Η εναζώτωση, η βορίωση και η ενανθράκωση πραγματοποιήθηκαν μέσω ενός σταδίου μετα-επεξεργασίας μέσω θερμικής διάχυσης στα λεπτά υμένια Co, η σύνθεση των οποίων περιγράφηκε παραπάνω.

Στη συνέχεια, περιγράφεται η εναζώτωση, η βορίωση και η ενανθράκωση των λεπτών υμενίων Co.

➤ Εναζώτωση

Η σύνθεση του νιτριδίου του κοβαλτίου πραγματοποιήθηκε με θερμική διάχυση με τη βοήθεια σταθερής ροής υδραζίνης (N_2H_4). Η εναζώτωση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί και με εξάτμιση υγρής αμμωνίας. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή απαιτούνται πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (1200 °C) για την αποσύνθεση του ατμού.

Πιο συγκεκριμένα, η υδραζίνη (σημείο βρασμού 114 °C) τοποθετήθηκε σε ένα φυσαλιδοδείκτη (bubbler) χαλαζία μέσα σε μανδύα θέρμανσης, ο οποίος χρησιμοποιείται για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας (40 °C). Στη θερμοκρασία αυτή, η υδραζίνη είναι εξαιρετικά πτητική και, έτσι, οι ατμοί της μπορούν να μεταφερθούν εύκολα στη ζώνη αντίδρασης χωρίς να είναι απαραίτητο ένα φέρον αέριο. Ωστόσο, διατηρήθηκε σταθερή ροή αργού 20 ml/min μέσα στο φυσαλιδοδείκτη (bubbler) για την αραίωση της υγρής πρόδρομης ένωσης ελαχιστοποιώντας έτσι τον κίνδυνο έκρηξης. Οι ατμοί μεταφέρθηκαν στον ίδιον σωληνοειδή αντιδραστήρα από χαλαζία, που χρησιμοποιήθηκε και για τη σύνθεση του καρβιδίου του κοβαλτίου, στο εσωτερικό του οποίου το λεπτό υμένιο Co είχε τοποθετηθεί πάνω σε ένα ελαφρά κεκλιμένο θερμαντήρα χαλαζία. Η θερμοκρασία του φούρνου διατηρήθηκε στους 400 °C με τη διεργασία θερμικής διάχυσης να διαρκεί 1h. Στη θερμοκρασία αυτή, η υδραζίνη αποσυντίθεται ενδόθερμα σε υδρογόνο και άζωτο.

Ο σχηματισμός του νιτριδίου οφείλεται στην κατανάλωση των πρώτων ατομικών στρωμάτων της επιφάνειας του λεπτού υμενίου Co από μοριακό άζωτο.

➤ Βορίωση

Το αρχικό στάδιο της βορίωσης ήταν η παρασκευή του μίγματος κόνεων βορίου για τη θερμική επεξεργασία. Το μίγμα της σκόνης βορίου αποτελείται από τις ακόλουθες ενώσεις:

- 9 g καρβίδιο του βορίου (B_4C)-παράγοντας βορίωσης
- 0,8 g οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3)-δε συμμετέχει στην αντίδραση, αλλά εμποδίζει τη συσσωμάτωση του παράγοντα βορίωσης
- 0,2 g Na_2CO_3 -ενεργοποιητής (ενεργοποιεί τα άτομα βορίου σε υψηλές θερμοκρασίες επιτρέποντάς τους έτσι να διαχυθούν μέσα στο μέταλλο).

Αρχικά, τα Al_2O_3 και Na_2CO_3 αναμίχθηκαν, έτσι ώστε το μίγμα να είναι λεπτόκοκκο και να εξαλειφθούν τυχόν συμπλέγματα σε αυτό. Στη συνέχεια, σταδιακά, προστέθηκε στο μίγμα το καρβίδιο του βορίου, ενώ όλο το μίγμα αλέστηκε σε ένα ομοιογενές μίγμα των τριών ενώσεων και αναμίχθηκε. Το χωνευτήριο που περιείχε το λεπτό υμένιο Co ενσωματωμένο στο μίγμα σκόνης βορίου καλύφθηκε με ένα καπάκι και τοποθετήθηκε στο φούρνο σε θερμοκρασία 950 °C. Στο φούρνο διατηρήθηκε αδρανής ατμόσφαιρα με άντληση αερίου αργού. Ύστερα από περίπου 4 ώρες, ο φούρνος αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Το καπάκι του χωνευτηρίου απομακρύνθηκε και το δείγμα απομακρύνθηκε από το μίγμα της σκόνης. Το δείγμα στη συνέχεια καθαρίστηκε σε υπερηχητικό λουτρό.

➤ Ενανθράκωση

Όσον αφορά στο καρβίδιο του κοβαλτίου, η σύνθεσή του βασίστηκε στην αρχή ότι τα απορροφούμενα άτομα άνθρακα μπορούν να θαφτούν κάτω από την επιφάνεια υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες. Το καρβίδιο του κοβαλτίου σχηματίστηκε αρχικά με την έγχυση 10 ml αέριας ασετυλίνης σε διάστημα 10 min και στους 50 °C μέσα σε στήλη αντίστροφης αέριας χρωματογραφίας, όπου είχε τοποθετηθεί το δείγμα Co. Με αυτόν τον τρόπο, η ασετυλίνη απορροφήθηκε απευθείας από την επιφάνεια του υμενίου. Έπειτα, το δείγμα τοποθετήθηκε σε σωληνοειδή φούρνο χαλαζία και θερμάνθηκε για 1 h στους 400 °C με την παρουσία σταθερής ροής Ar (30 ml/min). Σε αυτή τη θερμοκρασία, η ασετυλίνη αφυδρογονώθηκε εντελώς, ευνοώντας έτσι τη δημιουργία καρβιδίων, τα οποία διαχύθηκαν στη συνέχεια στη μήτρα Co οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό καρβιδίου του Co.

4.4 Πειραματική Διάταξη Νανοδιείσδυσης-Νανοεγχάραξης

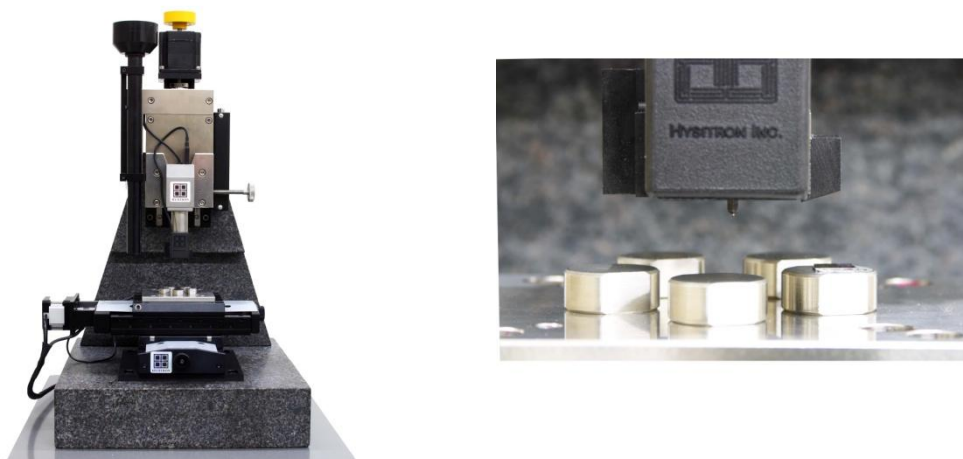
Η διάταξη νανοδιείσδυσης της Hysitron (Σχήμα 4.4) είναι ένα σύγχρονο όργανο εκτέλεσης πειραμάτων νανοδιείσδυσης. Βασικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα στη μετατόπιση της ακίδας εντύπωσης

(0.04 nm), ενώ το μέγιστο βάθος διείσδυσης είναι 5 μm και το εφαρμοζόμενο φορτίο (1 nN) με μέγιστη τιμή φορτίου 10 mN.



Σχήμα 4.4 Σύστημα νανοδιείσδυσης.

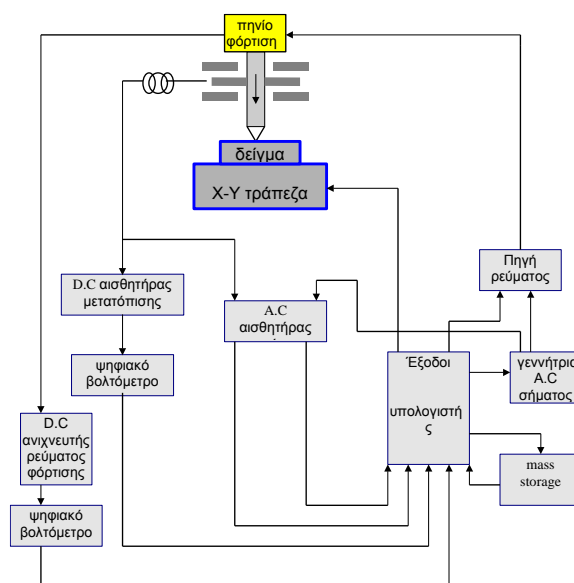
Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές θέσεις (Σχήμα 4.5) πάνω στην X-Y τράπεζα, η κίνηση της οποίας ελέγχεται από υπολογιστή.



Σχήμα 4.5 Η διάταξη και ο δειγματοφορέας της διάταξης.

Μετακινώντας το δειγματοφορέα φέρεται επάνω από το δείγμα η στήλη, στην οποία στηρίζεται η ακίδα εντύπωσης. Εποπτεύεται η επιφάνεια του υλικού με Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Probe Microscopy-SPM) (περιοχή σάρωσης 10-20 μm , ρυθμός σάρωσης 1-2 Hz) και επιλέγονται οι θέσεις στις

οποίες θα πραγματοποιηθεί η νανοδιείσδυση. Οι επιμέρους μονάδες της διάταξης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.6.



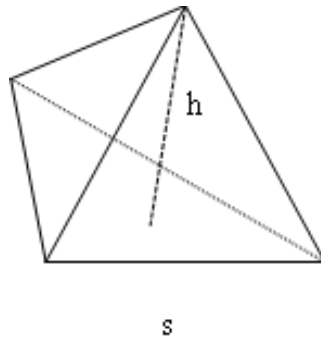
Σχήμα 4.6 Διάγραμμα του συστήματος νανοδιείσδυσης.

Η κίνηση της ακίδας ελέγχεται από πηνίο, το οποίο ενεργοποιείται μέσω μεταβλητής πηγής ρεύματος. Όταν η ακίδα έρθει πάνω από την προεπιλεγμένη περιοχή του δείγματος, τότε εφαρμόζεται σε αυτή φορτίο, το οποίο μεταβάλλεται σύμφωνα με το ρεύμα φόρτισης του πηνίου, ακολουθώντας τις προεπιλεγμένες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. Το βάθος διείσδυσης της ακίδας 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 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 τη σειρά του συνδέεται σε είσοδο του υπολογιστή. Τα δεδομένα που αναφέρθηκαν παραπάνω, μετρήσεις και συνθήκες πειράματος, εισέρχονται στον υπολογιστή. Τα στοιχεία αυτά αξιοποιούνται στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων [2].

Η ακίδα (Σχήμα 4.7) είναι ένα διαμάντι με γεωμετρία Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων). Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά είναι τα ακόλουθα:

- $S/h = 7.5315$
- Προβαλλόμενη Επιφάνεια A: $A=f(h)$
- Γωνία Κεντρικού Άξονα: $65,3^\circ$
- Ισοδύναμη Κωνική Γωνία: $70,32^\circ$
- Ακτίνα Επαφής: 100 nm



Σχήμα 4.7 Ακίδα εντύπωσης γεωμετρίας Berkovich.

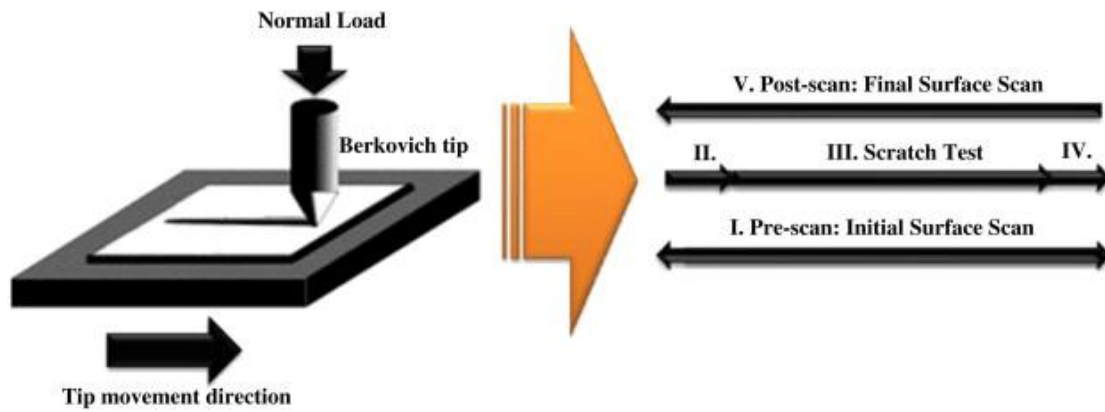
Πρέπει να αναφερθεί ότι είναι δυνατή η τοποθέτηση και ακίδας διαφορετικής γεωμετρίας από εκείνη της Berkovich, όπως Vickers, σφαιρική κλπ. ανάλογα με το είδος του προς μέτρηση υλικού. Επίσης, το όργανο υπολογίζει τη μετατόπιση που οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Παράλληλα, υπάρχει η δυνατότητα διεξαγωγής πειραμάτων νανοεγχάραξης με τη διάταξη TriboLab® (nanoscratch test). Η νανοεγχάραξη είναι ένα ευπροσάρμοστο εργαλείο για την ανάλυση των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων και υλικών όγκου. Με τη νανοεγχάραξη παρέχεται η δυνατότητα μελέτης των μηχανισμών παραμόρφωσης και θραύσης, οι οποίοι δεν είναι δυνατό να παρατηρηθούν με τις κλασικές τεχνικές διείδυσης. Η νανοεγχάραξη πραγματοποιείται με εφαρμογή κάθετου φορτίου (normal load) με ελεγχόμενο τρόπο, καθώς μετράται η δύναμη που απαιτείται για να κινηθεί η ακίδα πλάγια στο δείγμα. Με επιλογή κατάλληλου κάθετου φορτίου και πρότυπης πλάγιας μετατόπισης (scratch path), μπορούν να πραγματοποιηθούν διαφορετικού τύπου πειράματα. Το μέγιστο μήκος της πλάγιας διαδρομής της ακίδας για τη συγκεκριμένη διάταξη είναι 70 μm . Η φθορά που προκαλείται από αυτού του είδους τα πειράματα παρατηρείται μέσω του ενσωματωμένου SPM της διάταξης.

Αρκετά πειράματα μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη χρήση της νανοεγχάραξης, αλλά απαιτείται η δημιουργία κατάλληλων συναρτήσεων φορτίου. Με το λειτουργικό λογισμικό μπορεί να προσδιοριστεί το εφαρμοζόμενο φορτίο και η πλάγια μετατόπιση κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος. Με ένα πείραμα εγχάραξης, με καθορισμένο το κάθετο φορτίο, μπορεί να προσδιοριστεί το κρίσιμο φορτίο, η συνάφεια του υμενίου με το υπόστρωμα κ.ά.. Εναλλακτικά, με το λογισμικό μπορούν να παραχθούν

επαναλαμβανόμενα περάσματα εγχάραξης πάνω από την επιφάνεια του δείγματος με καθορισμένο το κάθετο φορτίο, ώστε να προσομοιαστούν με πειράματα φθοράς. Τα δεδομένα νανοεγχάραξης, σε συνδυασμό με την επιτόπου απεικόνιση, παρέχουν ένα πλούτο πληροφοριών που αφορούν στη συμπεριφορά των υπό μελέτη υλικών, κάτω από ταυτόχρονες κάθετες και πλάγιες τάσεις.

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται τα στάδια που λαμβάνουν χώρα σε ένα πείραμα νανοεγχάραξης.



Σχήμα 4.8 Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων που λαμβάνουν χώρα σε ένα πείραμα νανοεγχάραξης.

4.5 Βιβλιογραφία 4ου Κεφαλαίου

- [1] Διδακτορική Διατριβή Ν.Δ. Παπαδόπουλου «Ανάπτυξη μαλακών Μαγνητικών Υμενίων με ελεγχόμενη ανισοτροπία», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθήνα, Νοέμβριος 2009.
- [2] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation MRS Bull. 1992, 17, 28.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων

5.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Για τη μελέτη της χημικής σύστασης των μελετώμενων υμενίων και του προσανατολισμού των κρυσταλλινών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με περιθλασιόμετρο Siemens D5000 με ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha_1$ (μήκους κύματος 1.5405 Å) στα 40 kV και 30 mA. Το φάσμα αποκτήθηκε στην περιοχή 20 έως 80° με βήμα 0,03.

Η καταλληλότητα της τεχνικής για την ανάλυση των υμενίων οφείλεται κυρίως σε δύο λόγους:

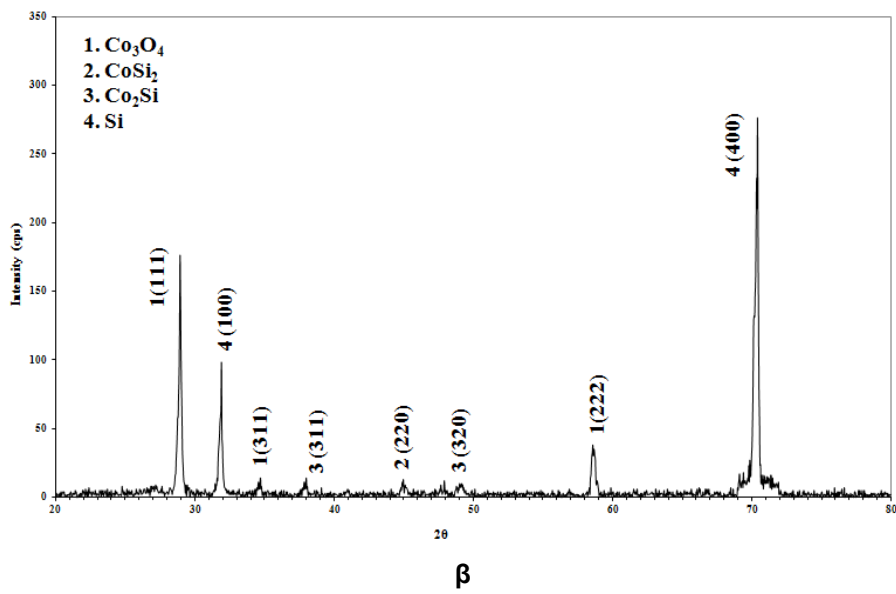
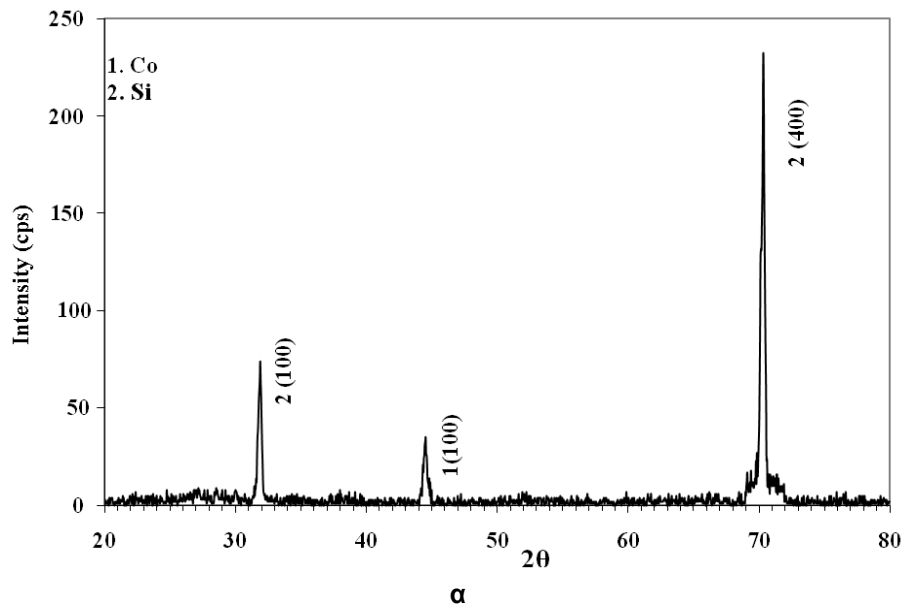
1. Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ είναι της τάξης των ατομικών διαστάσεων των μορίων που αποτελούν τη συμπαγή ύλη, που συνίστανται στο δομικό χαρακτηρισμό,
2. Οι τεχνικές διασπειρόμενων ακτίνων-Χ είναι μη καταστρεπτικές, αφήνοντας το δείγμα ή το παραγόμενο σύστημα-συσκευή ανέπαφο.

Από την περίθλαση ακτίνων-Χ λαμβάνονται πληροφορίες για την κρυσταλλική σταθερά(ές) του πλέγματος, για τη χημική σύσταση του μελετώμενου υλικού, δεδομένα για τη μικροδομή του υλικού από την ανάλυση των κορυφών περίθλασης, για τον προτιμώμενο προσανατολισμό των κρυσταλλινών και τις παραμένουσες τάσεις στα υμένια που αναπτύσσονται στην επιφάνεια υλικών.

Η μελέτη αυτή είναι πολύ σημαντική εφόσον η συσχέτιση της δομής των υμενίων με το πάχος και το μέγεθος των κρυσταλλινών επιδρούν στην αντίσταση του συνολικού συστήματος στην μετακίνηση των εξαρμόσεων και τελικά την σκληρότητα των υμενίων.

Το διάγραμμα περίθλασης για το λεπτό υμένιο Co έδειξε διακριτές κορυφές που αντιστοιχούν στις τυπικές γωνίες περίθλασης του Si (Σχ. 5.1α). Το γεγονός αυτό αποδίδεται, ως ένα βαθμό, στο μικρό πάχος του υμενίου. Η παρουσία των κορυφών που αντιστοιχούν στις γωνίες περίθλασης του Si μπορεί να αποδοθεί στην ελεύθερη επιφάνεια του υποστρώματος, στην οποία δεν έχει πραγματοποιηθεί απόθεση, και η οποία έμεινε ελεύθερη για πολλούς λόγους, ένας εκ των οποίων ήταν για την απευθείας μέτρηση του πάχους του λεπτού υμενίου.

Στο διάγραμμα περίθλασης του λεπτού υμενίου Co_3O_4 , δεν παρατηρήθηκαν φάσεις που να αποδίδονται σε οξειδίο του δισθενούς κοβαλτίου (Σχ. 5.1β). Ανιχνεύτηκαν ενδιάμεσες πυριτιούχες φάσεις, πιθανόν λόγω της σχετικά υψηλής θερμοκρασίας απόθεσης, η οποία επέτρεψε τη διάχυση του Si από το υπόστρωμα.



Σχήμα 5.1. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ λεπτών υμενίων Co (α) και Co_3O_4 (β), αντίστοιχα.

5.2 Μικροδομή

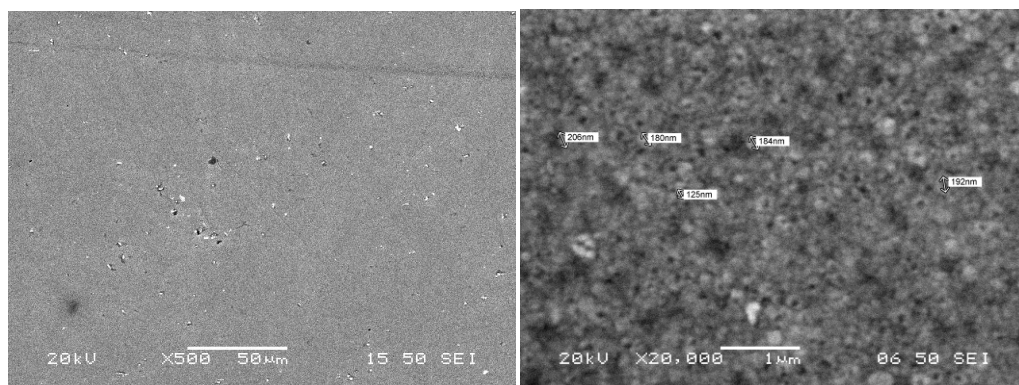
Η ανάλυση της μορφολογίας των λεπτών υμενίων πραγματοποιήθηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το JEOL JSM-6380LV. Σε συνδυασμό με αυτό, χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός αναλυτής διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) INCAx-sight της εταιρείας Oxford Instruments. Το σύστημα ανάλυσης των δυο παραπάνω οργάνων, μαζί με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή για την επεξεργασία των δεδομένων παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.1.



Εικόνα 5.1. Διάταξη ανάλυσης SEM-EDS.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ρυθμίστηκε έτσι ώστε η διαφορά δυναμικού με την οποία επιταχύνονται τα ηλεκτρόνια της δέσμης να είναι 15 kV, υπό συνθήκες χαμηλού κενού (30 Pa).

Η μελέτη της μικροδομής των λεπτών υμενίων Co έδειξε ομοιόμορφη απόθεση ισοαξονικών κόκκων μέσου μεγέθους 150 nm (Σχ. 5.2).



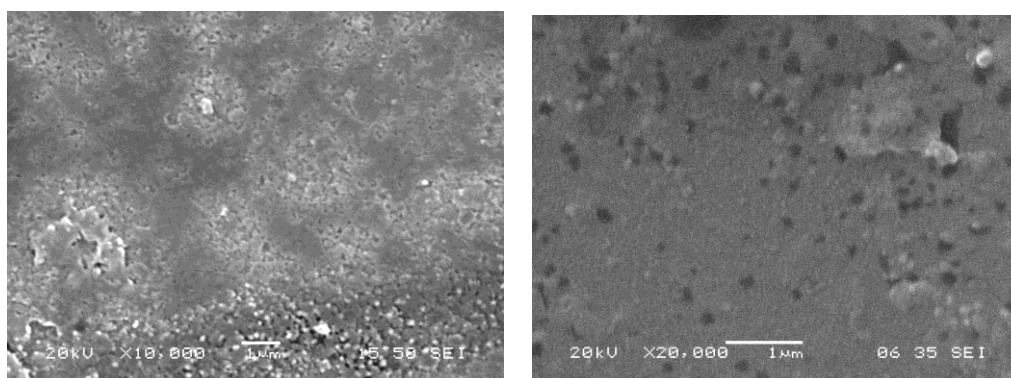
Σχήμα 5.2. Επιφανειακή μορφολογία και μέσο μέγεθος κόκκων λεπτών υμενίων Co σε υπόστρωμα SiO₂.

Από τη μελέτη της σύστασης των λεπτών υμενίων Co, μέσω στοιχειακής ανάλυσης EDS, (Πίνακας 5.1) αποκαλύφθηκαν σημαντικά ποσοστά οξυγόνου (τα οποία ενδεχομένως οφείλονται σε κάποιο ποσοστό και στο είδος του υποστρώματος).

Πίνακας 5.1. Στοιχειακή ανάλυση λεπτών υμενίων Co σε υπόστρωμα SiO₂.

Στοιχείο	%	% at.
Si	59,67	64,26
Co	26,25	15,32
O	14,08	20,42
Σύνολο	100	100

Η τοπογραφία των λεπτών υμενίων Co₃O₄ αποκάλυψε αυξημένες τιμές μέσης επιφανειακής τραχύτητας, η οποία πιθανότατα να οφείλεται και σε συσσωμάτωση των αρχικών ευμεγέθων κόκκων σε νέους μεγαλύτερους με μέση διάμετρο, περίπου 250 nm.



Σχήμα 5.3. Επιφανειακή μορφολογία λεπτών υμενίων Co₃O₄ σε υπόστρωμα Si.

Στον Πίνακα 5.2, παρουσιάζεται η σύσταση των λεπτών υμενίων Co₃O₄ μέσω στοιχειακής ανάλυσης EDS.

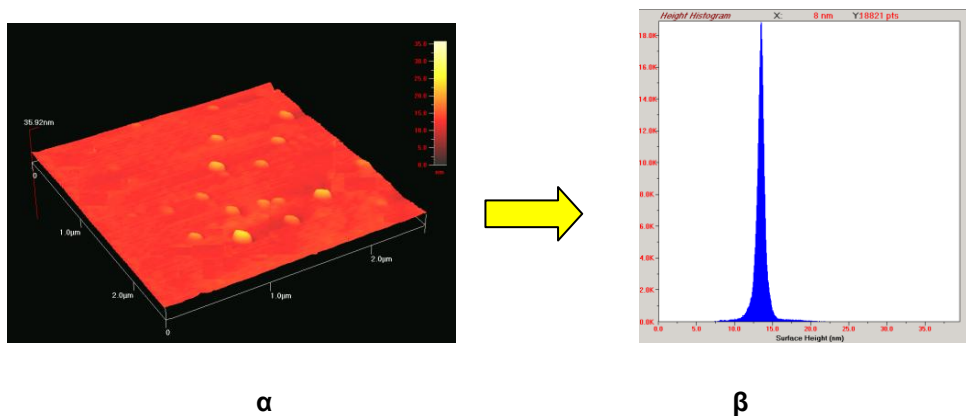
Πίνακας 5.2. Στοιχειακή ανάλυση λεπτού υμενίου Co_3O_4 .

Στοιχείο	%	% at.
Si	29,76	31,50
Co	23,84	11,35
O	37,54	47,75
C	8,86	9,40
Σύνολο	100	100

5.3 Επιφανειακή Τοπογραφία

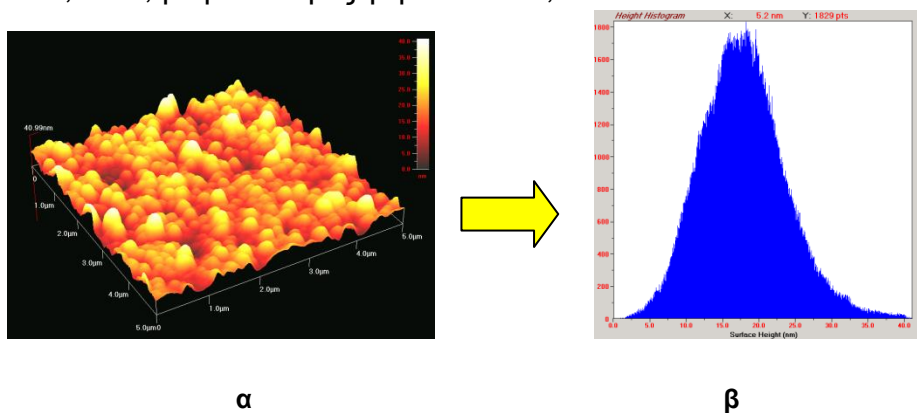
Η επιφανειακή τοπογραφία των υμενίων μελετήθηκε με Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM), με τη χρήση οργάνου 'Quesant–Qscope 250'. Ελήφθησαν εικόνες υψηλής ανάλυσης 600x600 pixels σε διαφορετικές περιοχές των υμενίων με μέγιστο ρυθμό σάρωσης 6 Hz. Όλες οι εικόνες AFM ελήφθησαν σε συνθήκες περιβάλλοντος με συνεχή επαφή ακίδας-δείγματος (contact mode). Ελήφθησαν επίσης ιστογράμματα τραχύτητας της επιφάνειας των περιοχών που σαρώθηκαν.

Η ανάλυση με μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) έδειξε ότι τα λεπτά υμένια Co παρουσιάζουν μια εξαιρετικά λεία επιφάνεια (Σχ. 5.4α) με μέση επιφανειακή τραχύτητα περίπου στα 2 nm και μέσο ύψος περίπου 12,5 nm, όπως αποκαλύπτεται με ανάλυση ιστογράμματος (Σχ. 5.4β).



Σχήμα 5.4. Εικόνα AFM (α) και ανάλυση ιστογράμματος (β) λεπτού υμενίου Co, αντίστοιχα.

Όσον αφορά στα λεπτά υμένια Co_3O_4 , παρατηρήθηκε η ομοιόμορφη κατανομή κόκκων με σχετικά μεγάλο μέγεθος κόκκων (Σχ. 5.5α), πιθανόν εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας απόθεσης. Όπως αποδείχθηκε από ανάλυση ιστογράμματος (Σχ. 5.5β), η μέση επιφανειακή τραχύτητα ήταν της τάξης των 5,5 nm, με μέσο ύψος γύρω στα 17,5 nm.



Σχήμα 5.5. Εικόνα AFM (α) και ανάλυση ιστογράμματος (β) λεπτού υμενίου Co_3O_4 , αντίστοιχα.

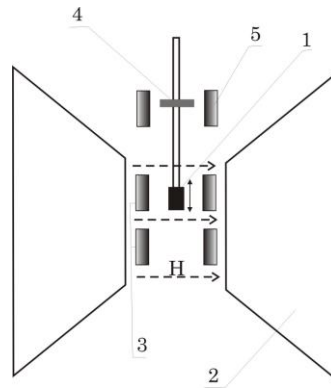
5.4 Μαγνητικές Ιδιότητες

Οι μετρήσεις των μαγνητικών ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η μαγνητική απόκριση των δειγμάτων μετρήθηκε με μαγνητομετρία δόνησης, με τη χρήση οργάνου VSM 155 Princeton Applied Research (2T) (Εικόνα 5.2). Εφαρμόστηκε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είτε παράλληλο είτε κάθετο στην επιφάνεια των υμενίων.



Εικόνα 5.2. Διάταξη μαγνητομετρίας δόνησης.

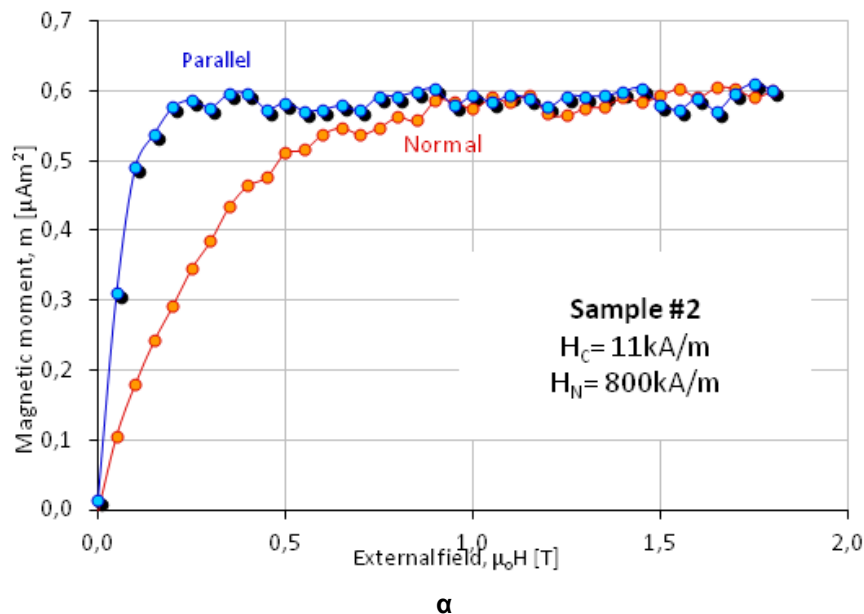
Η λειτουργία του μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος στηρίζεται στην ταλάντωση του υπό μέτρηση δείγματος (1) στα όρια της ομοιογενούς περιοχής πεδίου που προσφέρουν δύο μαγνητικοί πόλοι (2) οι οποίοι μαγνητίζονται μέσω πηνίων διέγερσης (Εικόνα 5.3) και στη λήψη της διαφορικής μαγνήτισης από δύο ζεύγη Helmholtz (3) τα οποία είναι πολωμένα αντίστροφα. Το δείγμα δονείται είτε με την χρήση υπερηχητικής διέγερσης πιεζοκρυστάλλων είτε με την χρήση ζεύγους μόνιμου μαγνήτη (4) και πηνίων πόλωσης (5) χαμηλής συχνότητας (όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.3) εντός των ορίων του ομογενούς πεδίου, που ορίζονται από τις ακρότατες διακεκομμένες γραμμές του πεδίου H . Η επαγόμενη τάση εξόδου στα πηνία Helmholtz είναι ανάλογη της μαγνήτισης M του υπό δοκιμή δείγματος.

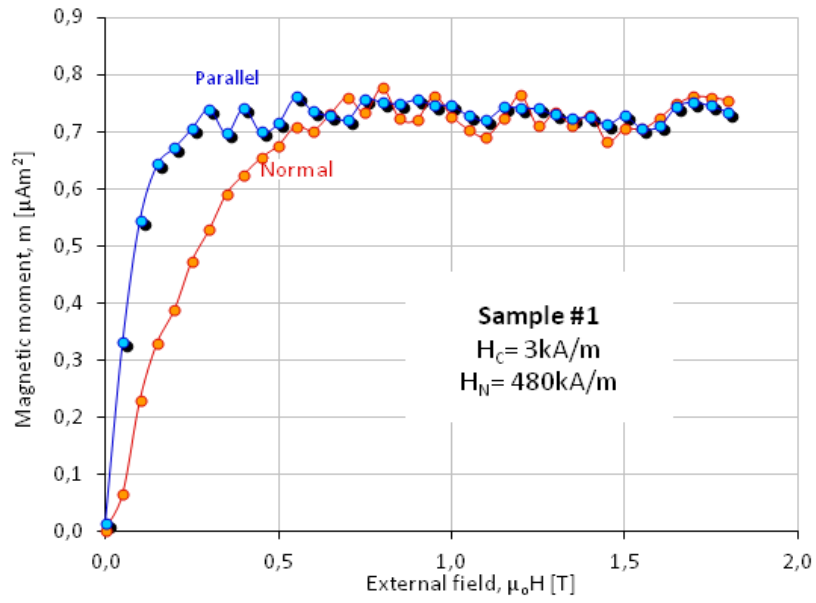


Εικόνα 5.3. Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος.

- (1) Δείγμα, (2) Πόλοι ηλεκτρομαγνήτη, (3) Ζεύγη Helmholtz (4) Μόνιμος Μαγνήτης (5) Πηγίο Πόλωσης για την ταλάντωση του δείγματος.

Η μαγνητική απόκριση των λεπτών υμενίων Co και Co_3O_4 υπό την επίδραση εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6 (α-β). Οι πειραματικές συνθήκες περιελάμβαναν τη μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσεϊ του επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου με το δοκίμιο κάθετο και παράλληλο προς αυτό. Ο εύκολος άξονας μαγνήτισης (easy axis of magnetization) των υμενίων ήταν το επίπεδο απόθεσης των υμενίων. Καταγράφηκε υψηλό πεδίο ανισοτροπίας, ειδικά για το λεπτό υμένιο Co . Το πεδίο ανισοτροπίας βρέθηκε περίπου 800 kA/m και 480 kA/m , αντίστοιχα. Το συνεκτικό πεδίο στη μαγνήτιση κατά μήκος στο σκληρό άξονα (hard axis of magnetization) ήταν κάτω από τα όρια ευαισθησίας του μαγνητόμετρου.





β

Σχήμα 5.6. Μαγνητικές αποκρίσεις των λεπτών υμενίων Co (α) και Co₃O₄ (β), αντίστοιχα.

5.5 Μελέτη Νανομηχανικών Ιδιοτήτων

Η νανοδιείσδυση αποτελεί μια εξελιγμένη τεχνική μελέτης των νανομηχανικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων. Βασίζεται στην παραμόρφωση στη νανοκλίμακα που προκαλείται στην επιφάνεια του υπό εξέταση υλικού μέσω της επαφής του με μια ακίδα (διαμάντι) στην οποία ασκείται κάποιο φορτίο της τάξης των nN-μN. Η διάταξη νανοδιείσδυσης παρέχει τη δυνατότητα μελέτης σε διάφορα σημεία της επιφάνειας παρέχοντας έτσι την τοπολογία (imaging) των μηχανικών ιδιοτήτων (σκληρότητα, μέτρο ελαστικότητας, ακαμψία, κ.α.). Στην Εικόνα 5.4, το σύστημα με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στην παρούσα εργασία.

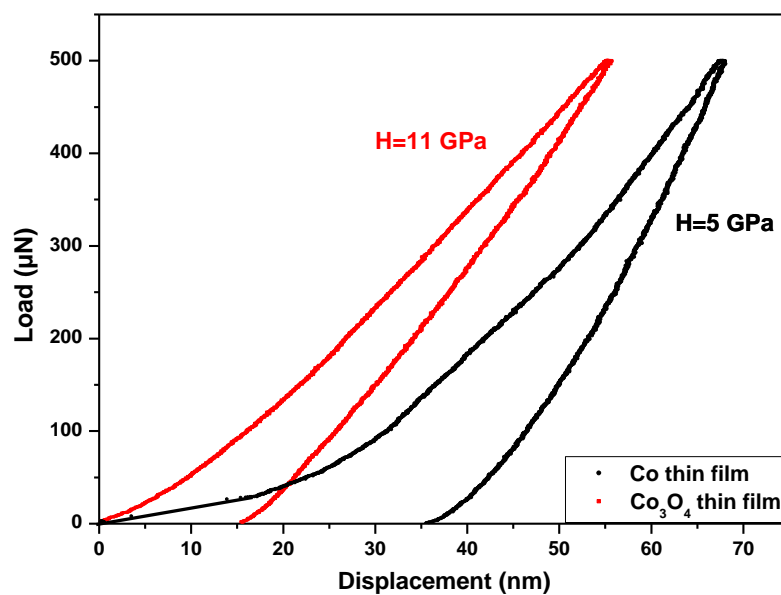


Εικόνα 5.4. Σύστημα μέτρησης νανομηχανικών ιδιοτήτων.

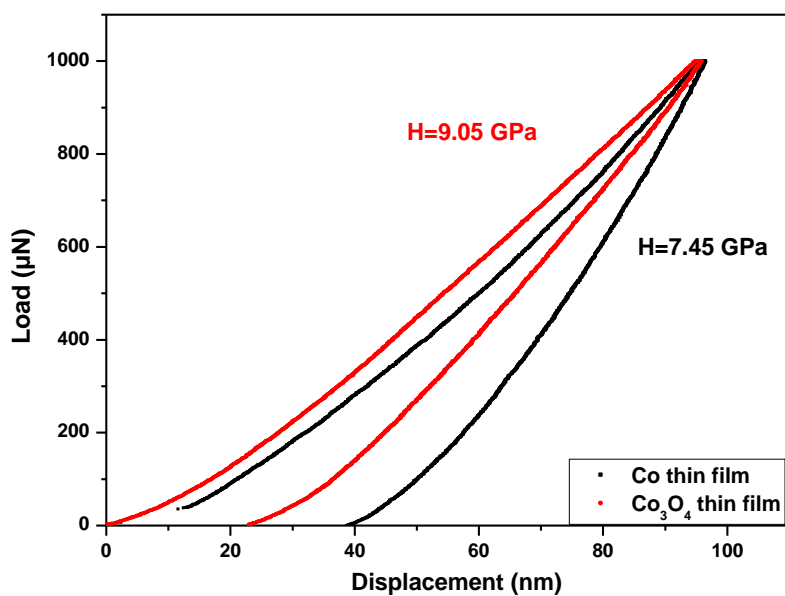
5.5.1 Καμπύλες Φόρτισης-Αποφόρτισης

Ελήφθησαν καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των λεπτών υμενίων, οι οποίες και παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7 (σύγκριση για εφαρμοζόμενα φορτία 500 και 1000 μN).

Το λεπτό υμένιο Co_3O_4 παρουσιάζει αυξημένη αντίσταση στο εφαρμοζόμενο φορτίο, δηλαδή απαιτούνται υψηλότερες τιμές εφαρμοζόμενου φορτίου, ώστε η ακίδα να φτάσει την ίδια τιμή βάθους διείσδυσης σε σχέση με το υμένιο Co. Το λεπτό υμένιο Co_3O_4 παρουσιάζει δηλαδή υψηλότερες τιμές σκληρότητας. Στην περίπτωση του Co, παρατηρείται αυξημένη πλαστικότητα, δηλαδή αποθηκεύεται μεγαλύτερη ενέργεια στο υλικό μετά το τέλος της νανοδιείσδυσης. Η αποθηκευμένη ενέργεια στο υλικό μετά το τέλος της νανοδιείσδυσης υπολογίζεται από την ολοκλήρωση της επιφάνειας που περικλείεται ανάμεσα στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης.



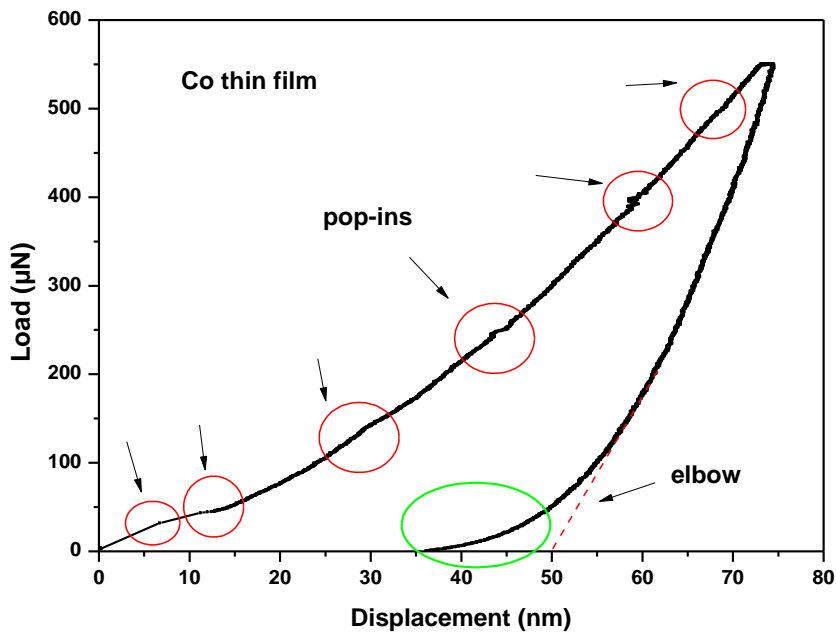
α



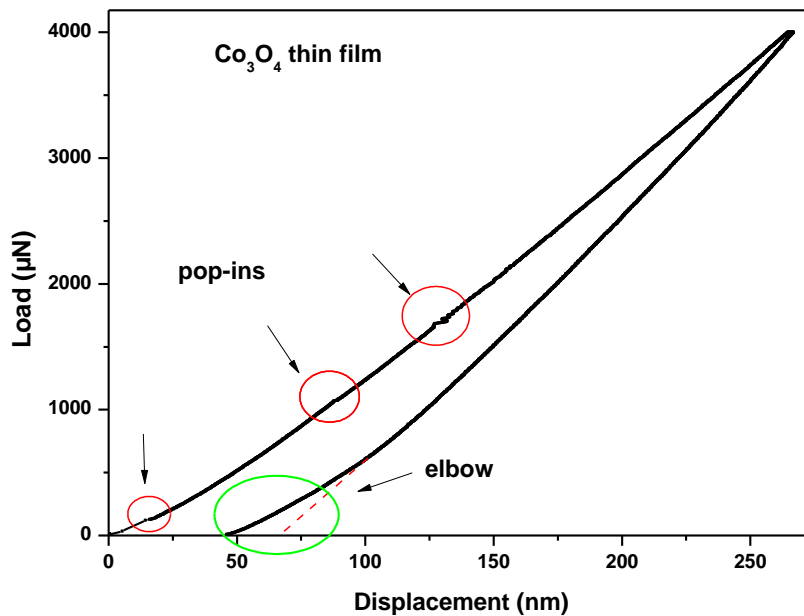
β

Σχήμα 5.7. Τυπικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των λεπτών υμενίων Co και Co₃O₄ (εφαρμοζόμενα φορτία 500(α) & 1000(β) μN).

Στο Σχήμα 5.8 (α-β), παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των λεπτών υμενίων Co και Co₃O₄, οι οποίες παρουσιάζουν τοπικές αλλαγές (ασυνέχειες), δηλαδή αλλαγές στην κλίση, που είναι γνωστές ως *pop-ins* και *elbows* στην καμπύλη φόρτισης και αποφόρτισης, αντίστοιχα.



α



β

Σχήμα 5.8. Τυπικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των λεπτών υμενίων Co (α) και Co_3O_4 (β) που παρουσιάζουν pop-ins και elbow.

Κατά τη διάρκεια του pop-in, ο εντυπωτής διεισδύει στο δείγμα χωρίς αύξηση στο εφαρμοζόμενο φορτίο. Το πρώτο pop-in σε κάθε δείγμα αποκαλύπτει την έναρξη της πλαστικότητας. Η έναρξη της πλαστικότητας σε κάθε λεπτό υμένιο παρατηρείται στα ~10 nm. Στο στάδιο αυτό, η γεωμετρία του νανοεντυπωτή μπορεί να θεωρηθεί ως σφαιρικός, ενώ τα πειραματικά δεδομένα αποκλείουν

από την πλήρως ελαστική καμπύλη. Για χαμηλότερα φορτία από το φορτίο στο οποίο παρατηρείται η έναρξη της πλαστικότητας, παρατηρείται αναστρεψιμότητα των νανοδιεισδύσεων που πραγματοποιήθηκαν. Οι ασυνέχειες στην καμπύλη φόρτισης (pop-ins) δείχνουν μια ανακατανομή του υλικού γύρω από την περιοχή νανοδιείσδυσης (δραστηριότητα των ατόμων κάτω από τον εντυπωτή). Η ανακατανομή αυτή παρατηρείται όταν ενεργοποιείται μια πηγή διαταραχών (πρώτο pop-in), κινείται και πολλαπλασιάζεται (για pop-ins που παρατηρούνται σε υψηλότερα φορτία) [1]. Ποικίλες μελέτες [2] προτείνουν ότι αλλαγές φάσεων και σχηματισμός ρωγμών στη διεπιφάνεια μεταξύ του λεπτού υμενίου και του υποστρώματος μπορεί επίσης να συνεισφέρουν στα pop-ins. Όπως είναι φανερό από τις αντιπροσωπευτικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης που παρουσιάστηκαν Σχήμα 5.8 (α-β), περισσότερα pop-ins δημιουργούνται κατά τη νανοδιείσδυση του λεπτού υμενίου του Co.

Εκτός από τις ασυνέχειες στην καμπύλη φόρτισης (pop-ins), μπορεί επίσης να παρατηρηθεί αλλαγή στην κλίση των καμπυλών αποφόρτισης (“elbow”) του Σχήματος 5.8 (α-β) (πράσινοι κύκλοι). Αυτή η γραμμική αποφόρτιση που παρατηρείται ως elbow μπορεί να δείχνει το λυγισμό του λεπτού υμενίου, με σκοπό την «εκτόνωσή» του από το επιβαλλόμενο θλιπτικό φορτίο. Για το λόγο αυτό, το υλικό μπορεί να ανασηκώνεται και να ωθείται προς τον εντυπωτή [3]. Το φαινόμενο αυτό (elbow) μπορεί επίσης να συνδέεται με μετασχηματισμούς φάσης [4].

5.5.2 Νανομηχανικές Ιδιότητες

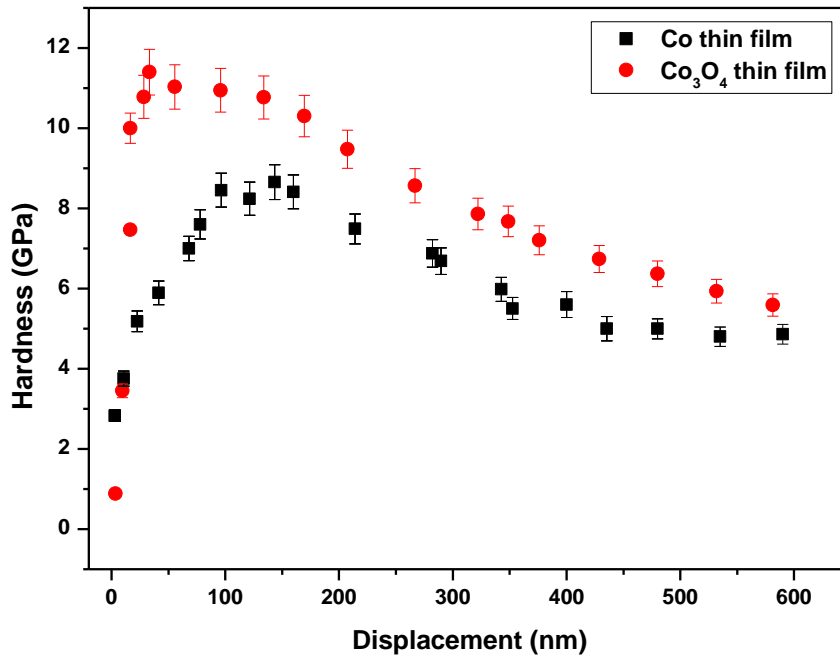
Σε κάθε επιβαλλόμενο φορτίο, οι πραγματικές τιμές σκληρότητας (H) και μέτρου ελαστικότητας (E) μπορούν να εξαχθούν από το μοντέλο των Oliver & Pharr (O&P) [5], το οποίο υπολογίζει την επιφάνεια επαφής μεταξύ της ακίδας του εντυπωτή και του δείγματος χρησιμοποιώντας την επαπτομένη του άνω τμήματος (30%) της καμπύλης αποφόρτισης, το οποίο θεωρείται γραμμικό, μαζί με τη γνωστή εξίσωση της επιφάνειας. Στο μοντέλο O&P, οι προκύπτουσες εξισώσεις για τον υπολογισμό του E από πειράματα νανοδιείσδυσης βασίζονται στην ελαστική θεωρία επαφής του Sneddon [5] (Εξίσωση 5.1):

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (5.1)$$

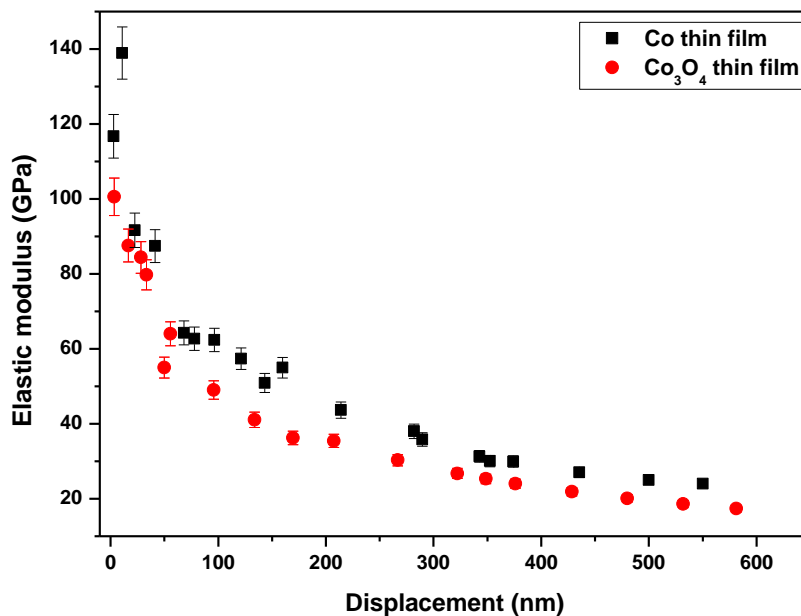
όπου S είναι η ακαμψία (αρχική κλίση της καμπύλης αποφόρτισης στο μέγιστο βάθος διείσδυσης), A_c είναι η προβλεπόμενη επιφάνεια επαφής μεταξύ της ακίδας και του δείγματος και β είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τη γεωμετρία του εντυπωτή ($\beta = 1.167$ για την ακίδα Berkovich). Η σκληρότητα που προκύπτει από τη νανοδιείσδυση αναφέρεται ως η μέση πίεση επαφής, η οποία εξαρτάται από τη γεωμετρία του εντυπωτή (Εξ. 5.2):

$$H_c = \frac{F}{A} \quad (5.2)$$

Στα Σχήματα 5.9α & 5.9β, παρουσιάζονται οι τιμές H και E συναρτήσει του βάθους διείσδυσης της ακίδας του εντυπωτή για τα λεπτά υμένια Co και Co_3O_4 .



α



β

Σχήμα 5.9. Σκληρότητα (α) και μέτρο ελαστικότητας (β) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης της ακίδας του εντυπωτή.

Όσο το βάθος διείσδυσης της ακίδας του εντυπωτή αυξάνεται κάτω από τα 100 nm, παρατηρείται μια μικρή αύξηση των τιμών H (Σχ. 5.9α). Αυτή η αύξηση είναι πιθανόν ένας συνδυασμός των νανομηχανικών ιδιοτήτων του λεπτού υμενίου, της επίδρασης της παρουσίας οξειδίου στην επιφάνεια του λεπτού υμενίου και της επίδρασης της αιχμηρής ακίδας του εντυπωτή για χαμηλές τιμές βάθους διείσδυσης [7-9]. Όσον αφορά στις τιμές E (Σχ. 5.9β), αυτές είναι παρόμοιες για τα δυο λεπτά υμένια. Οι τιμές H και E που ελήφθησαν, είναι σε καλή συμφωνία με παρόμοιες μετρήσεις της βιβλιογραφίας, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας του λεπτού υμενίου Co όπως παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία και στην παρούσα μελέτη.

H (GPa)	E (GPa)	Βάθος Διείσδυσης (nm)	Αναφορά
μεταξύ 8 και 10	-	~150	[10]
4,25	85,15	-	[11]
8,65	54,97	150	Παρούσα μελέτη

5.5.3 Indentation Size Effect (ISE)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η νανοδιείσδυση για τη διερεύνηση των αιτιών εμφάνισης υψηλότερης σκληρότητας σε μικρά εφαρμοζόμενα φορτία ή σε μικρά βάθη διείσδυσης. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ως indentation size effect (ISE) [12-14]. Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί εκτενώς για διάφορα είδη υλικών. Αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει για την εξακρίβωση της επίδρασης του φορτίου, αλλά και για την ανάπτυξη πιο ρεαλιστικών μοντέλων για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των δοκιμών νανοδιείσδυσης [15-18].

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την περιγραφή του ISE είναι ο νόμος του Meyer [19,20], ο οποίος χρησιμοποιεί μια εμπειρική σχέση μεταξύ του φορτίου και του μεγέθους του αποτυπώματος που προκύπτει από τη νανοδιείσδυση, σύμφωνα με τον εκθετικό νόμο:

$$P_{\max} = Ch_c^n, \quad (5.3)$$

όπου C και n είναι σταθερές που προκύπτουν από τη μαθηματική προσαρμογή της καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα. Ειδικότερα, ο εκθέτης n αναφέρεται ως δείκτης Meyer και συχνά θεωρείται ως μέτρο του ISE. Το φαινόμενο ISE δεν παρατηρείται για $n=2$.

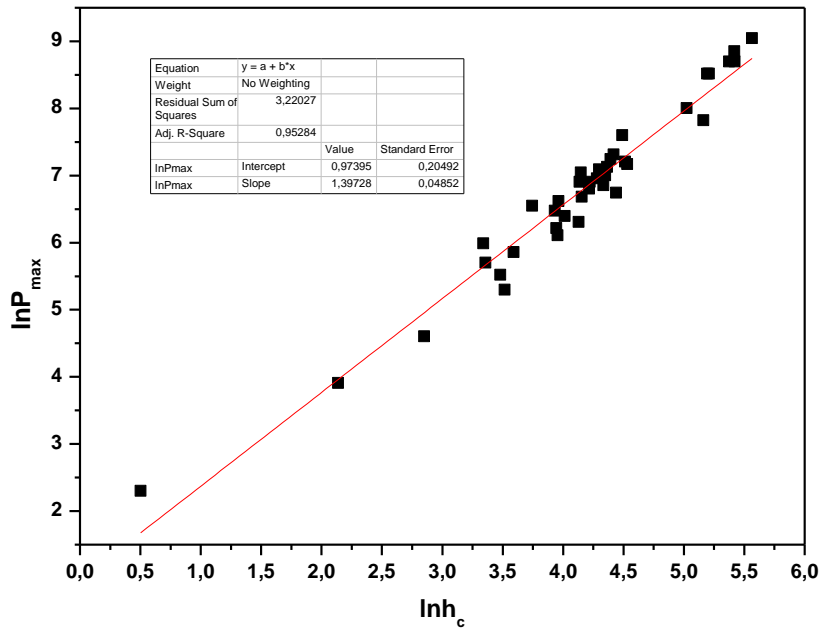
Τα δεδομένα νανοδιείσδυσης για τα λεπτά υμένια Co και Co_3O_4 παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.10 σύμφωνα με το νόμο του Meyer.

Από το Σχήμα 5.10, φαίνεται η γραμμική σχέση μεταξύ των δεδομένων, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ο νόμος του Meyer είναι κατάλληλος για την περιγραφή των δεδομένων νανοδιείσδυσης. Μέσω γραμμικής προσαρμογής

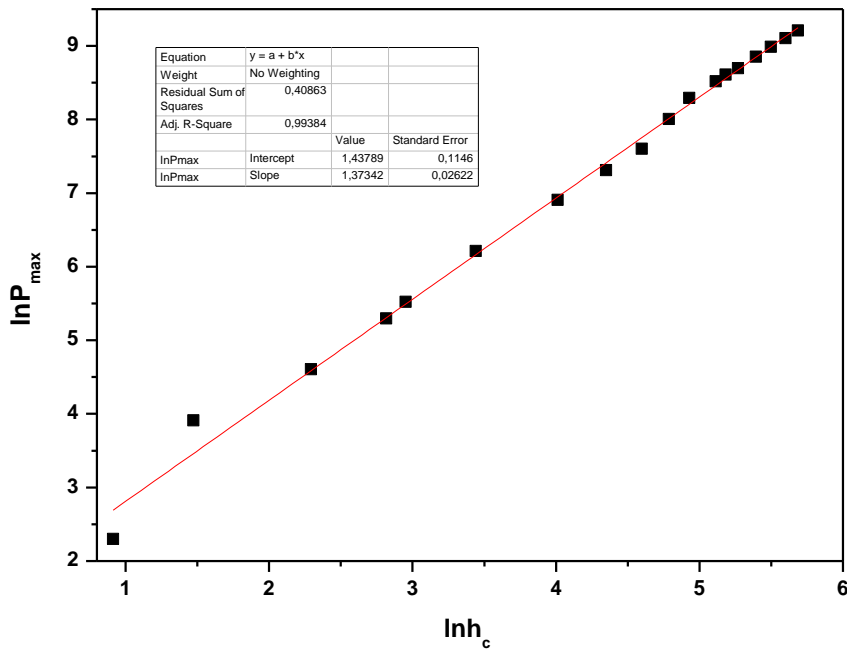
εξάγονται οι παράμετροι C και n για τα δύο υλικά και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2

Πίνακας 5.2 Αποτελέσματα γραμμικής προσαρμογής πειραματικών δεδομένων σύμφωνα με την Εξ. 5.3.

	n	C ($\mu\text{N}/\text{nm}^n$)	r^2
Λεπτό υμένιο Co	1,397	0,974	0,953
Λεπτό υμένιο Co_3O_4	1,373	1,438	0,994



α



β

Σχήμα 5.10. Γραφική παράσταση $\ln P_{\max}$ ως προς $\ln h_c$ σύμφωνα με το νόμο του Meyer (α) για το λεπτό υμένιο Co και (β) για το λεπτό υμένιο Co_3O_4 .

Παρόλα αυτά, ορισμένες μελέτες [21,22] έχουν δείξει ότι ο κλασικός νόμος του Meyer αποτυγχάνει να περιγράψει την προέλευση του ISE. Χρειάστηκαν, λοιπόν, νέες μέθοδοι για την κατανόηση αυτού του φαινομένου.

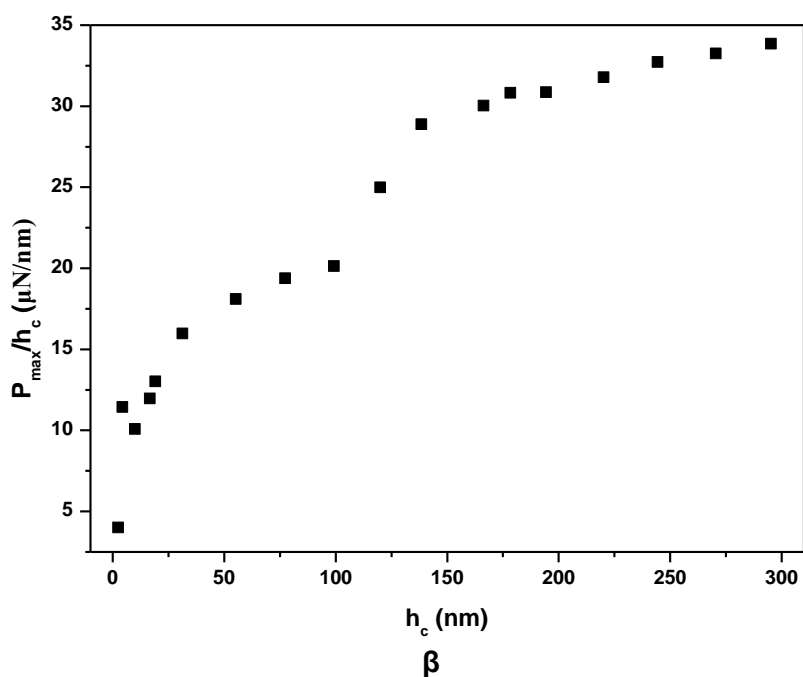
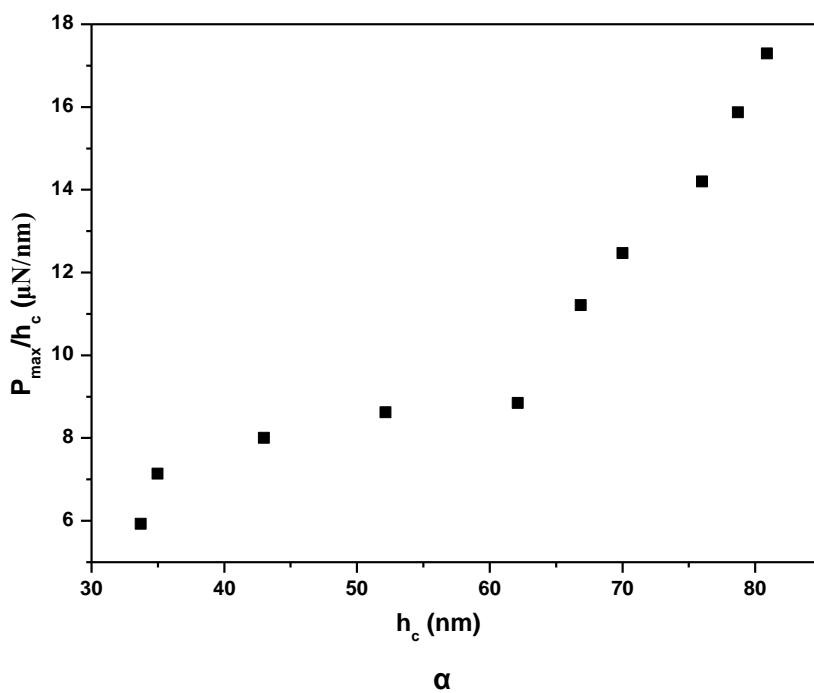
Οι Li και Bradt [23] προσπάθησαν να εξηγήσουν το ISE με τη βοήθεια του μοντέλου «Proportional Specimen Resistance» (PSR). Σύμφωνα με το μοντέλο PSR, δύο παράγοντες είναι υπεύθυνοι για τη μείωση της νανοσκληρότητας με την αύξηση του φορτίου. Στο μοντέλο αυτό, το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο P_{\max} συσχετίζεται με το βάθος επαφής h_c μέσω της Εξίσωσης 5.4:

$$\frac{P_{\max}}{h_c} = a_1 + a_2 h_c, \quad (5.4)$$

όπου οι παράμετροι a_1 και a_2 είναι σταθερές για ένα υλικό. Σύμφωνα με την ανάλυση των Li και Bradt [23] οι παράμετροι a_1 και a_2 μπορούν να συσχετιστούν με τις ελαστικές και πλαστικές ιδιότητες του υπό μελέτη υλικού, αντίστοιχα. Ειδικά η παράμετρος a_2 προτείνεται ως ένα μέτρο της λεγόμενης «πραγματικής σκληρότητας H_{PSR} ». Για μια δοκιμή νανοδιείσδυσης με ακίδα Berkovich, η πραγματικής σκληρότητας H_{PSR} μπορεί να προσδιοριστεί απευθείας από την παράμετρο a_2 μέσω της Εξίσωσης 5.5:

$$H_{PSR} = \frac{P_{\max} - a_1 h_c}{24,5 h_c^2} = \frac{a_2}{24,5}, \quad (5.5)$$

Η γραφική παράσταση $\frac{P_{\max}}{h_c}$ ως προς h_c για τα λεπτά υμένια Co και Co_3O_4 παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.11. Γραφική παράσταση P_{\max} / h_c ως προς h_c σύμφωνα με το μοντέλο PSR (α) για το λεπτό υμένιο Co και (β) για το λεπτό υμένιο Co_3O_4 .

Σύμφωνα με την Εξ. 5.4, η γραφική παράσταση αυτή θα έπρεπε να είναι μια ευθεία γραμμή, μέσω της οποίας οι παράμετροι α_1 και α_2 θα μπορούν εύκολα να υπολογιστούν από την αποτέμνουσα και την κλίση της καμπύλης, αντίστοιχα. Όμως, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.11, η σχέση μεταξύ $\frac{P_{\max}}{h_c}$ και h_c δεν είναι γραμμική. Συνεπώς το μοντέλο PSR, δεν περιγράφει με ακρίβεια το ISE στην περίπτωση των λεπτών υμενίων Co και Co_3O_4 , καθώς

λόγω των αλλαγών κλίσης που παρατηρούνται στα διαγράμματα του Σχήματος 5.11, και μέσω γραμμικής προσαρμογής, μπορούν να ληφθούν περισσότερες της μιας τιμές για την παράμετρο a_2 και συνεπώς περισσότερες τιμές για την «πραγματικής σκληρότητας H_{PSR} ». Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί για διάφορα κεραμικά [15,22], κάποια κράματα κοβαλτίου [18] και μονοκρυστάλλους [12].

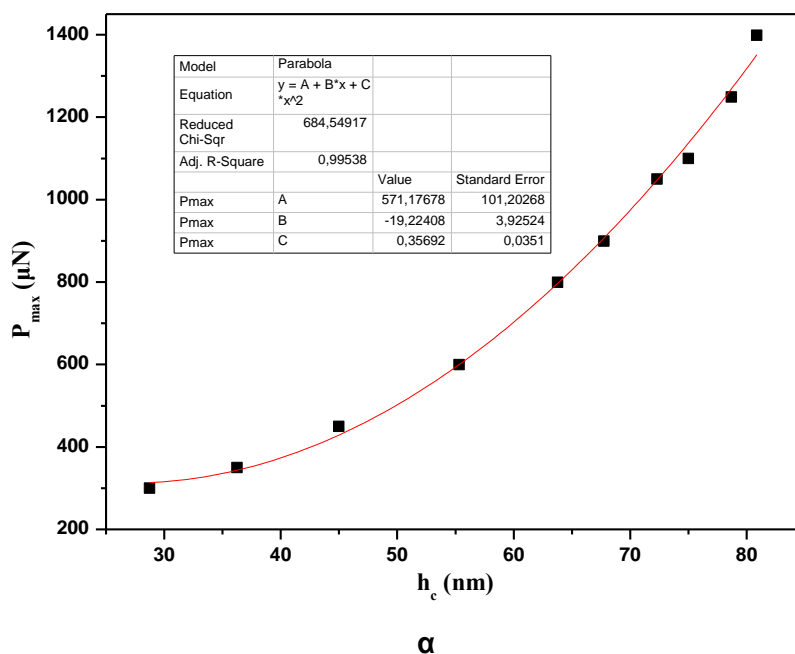
Οι Gong et al. [15] πρότειναν ένα τροποποιημένο μοντέλο PSR (modified PSR, MPSR), το οποίο δίνεται από την Εξίσωση 5.6.

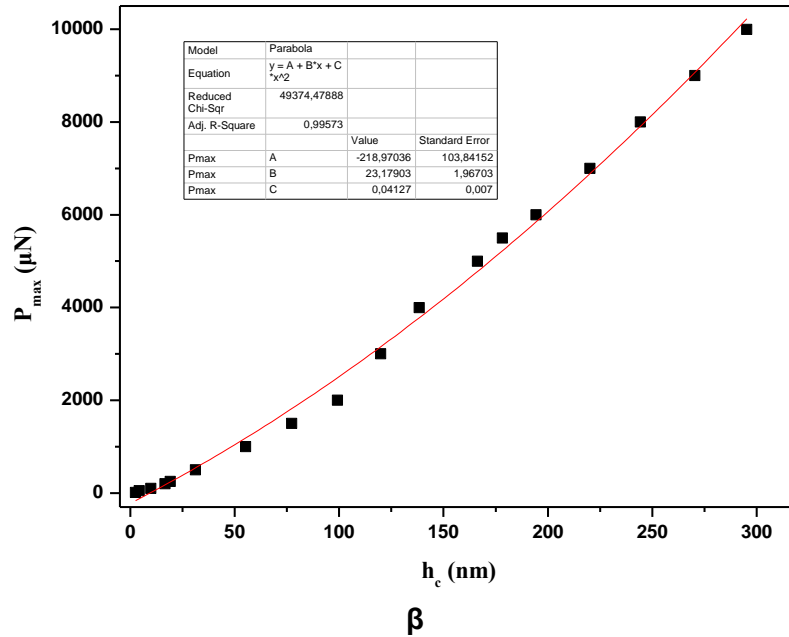
$$P_{\max} = a_0 + a_1 h_c + a_2 h_c^2, \quad (5.5)$$

όπου η παράμετρος a_0 σχετίζεται με τις παραμένουσες τάσεις στην επιφάνεια του υλικού λόγω της επιφανειακής κατεργασίας που έχει υποστεί και a_1 και a_2 οι ίδιες παράμετροι με το μοντέλο PSR. Όμοια με το μοντέλο PSR, η H_{MPSR} μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση 5.7.

$$H_{MPSR} = \frac{P_{\max} - a_0 - a_1 h_c}{24,5 h_c^2} = \frac{a_2}{24,5}, \quad (5.7)$$

Η γραφική παράσταση P_{\max} ως προς h_c για τα λεπτά υμένια Co και Co_3O_4 παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.12.





Σχήμα 5.12 Γραφική παράσταση P_{\max} ως προς h_c σύμφωνα με το μοντέλο MPSR (α) για το λεπτό υμένιο Co και (β) για το λεπτό υμένιο Co_3O_4 .

Οι παράμετροι α_0 , α_1 και α_2 που υπολογίστηκαν με μαθηματική προσαρμογή παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα μαθηματικής προσαρμογής πειραματικών δεδομένων σύμφωνα με την Εξ. 5.6.

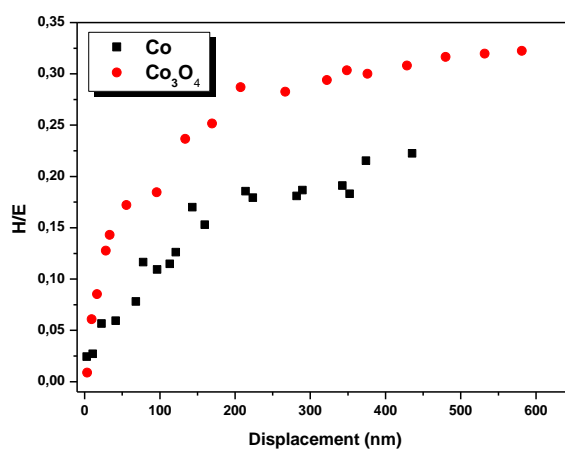
	α_0 (μN)	α_1 ($\mu\text{N}/\text{nm}$)	α_2 ($\mu\text{N}/\text{nm}^2$)	H_{MPSR} (GPa)
Λεπτό υμένιο Co	571,177	-19,224	0,357	14,6
Λεπτό υμένιο Co_3O_4	-218,97	23,179	0,0412	1,68

Η παράμετρος α_0 είναι περισσότερο μια σταθερά του εκάστοτε δείγματος, παρά μια σταθερά του υλικού. Δεν εξαρτάται, δηλαδή, μόνο από τις ιδιότητες του υλικού, αλλά και από την επεξεργασία που έχουν υποστεί τα δείγματα πριν τη νανοδιείσδυση. Το γεγονός ότι η παράμετρος α_0 είναι θετική για το λεπτό υμένιο Co και αρνητική για το λεπτό υμένιο Co_3O_4 δείχνει ότι οι παραμένουσες τάσεις μπορεί να είναι εφελκυστικές (λεπτό υμένιο Co) ή θλιπτικές (λεπτό υμένιο Co_3O_4).

Η παράμετρος α_1 δείχνει τη συνεισφορά της επιφάνειας στη νανοσκληρότητα και ποικίλλει των κρυστάλλων διαφορετικού προσανατολισμού [13,24,25].

5.5.4 Ανάλυση φθοράς με βάση το λόγο σκληρότητας προς μέτρο ελαστικότητας (H/E)

Ο λόγος H/E είναι ιδιαίτερα σημαντικός στην τριβολογία, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος κατηγοριοποίησης των υλικών σε όρους φθοράς. Ο λόγος αυτός, αν πολλαπλασιαστεί με ένα γεωμετρικό παράγοντα, ορίζει το «δείκτη πλαστικότητας», ο οποίος είναι ένα πολύτιμο μέτρο για τον καθορισμό του ορίου του ελαστικού χαρακτήρα στην επαφή επιφανειών (περιγράφει τις ιδιότητες παραμόρφωσης τραχιών επιφανειών) [26]. Το Σχήμα 5.13 παρουσιάζει το λόγο H/E συναρτήσει του βάθους διείσδυσης του εντυπωτή. Το λεπτό υμένιο Co₃O₄ παρουσιάζει υψηλότερη αντίσταση στη φθορά σε σύγκριση με το λεπτό υμένιο Co.



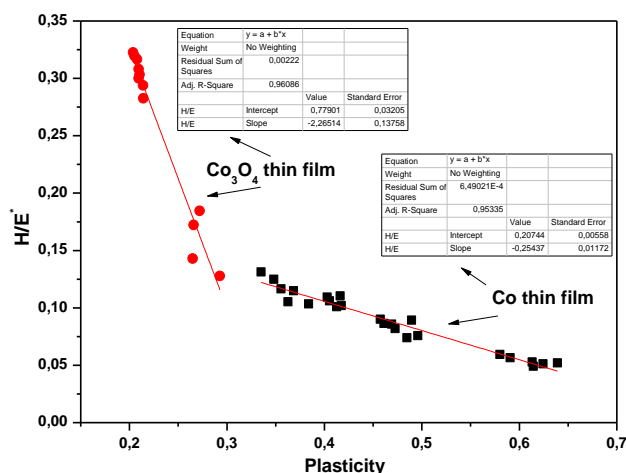
Σχήμα 5.13. Λόγος σκληρότητας προς μέτρο ελαστικότητας (αντίσταση στη φθορά) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης του εντυπωτή για τα δυο λεπτά υμένια.

Υπολογίστηκαν, επίσης, το ολικό έργο που αναπτύσσεται από τον εντυπωτή (W_{tot}), το οποίο προκαλεί ελαστοπλαστική παραμόρφωση σε μέγιστο βάθος διείσδυσης, και το έργο που μεταφέρεται από το δείγμα στον εντυπωτή κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης (W_u). Βρέθηκε ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του λόγου του αναντίστρεπτου έργου προς το ολικό έργο για μια πλήρη διαδικασία φόρτισης-αποφόρτισης, $(W_{tot}-W_u)/W_{tot}$, και του λόγου σκληρότητας προς μέτρο ελαστικότητας (H/E) [27]. Η σχέση αυτή δίνεται παρακάτω (Εξ. 5.8):

$$\frac{H}{E} = \Pi_{\theta} \frac{W_{tot} - W_u}{W_{tot}}, \quad (5.8)$$

Ο δείκτης, θ , δηλώνει πιθανή εξάρτηση από τη γωνία του εντυπωτή. Το Σχήμα 5.14 παρουσιάζει, για συγκεκριμένο εντυπωτή, τη γραμμική σχέση μεταξύ H/E και $(W_{tot}-W_u)/W_{tot}$. Τα W_u και W_{tot} μπορούν να υπολογιστούν από απλή αριθμητική ολοκλήρωση που βασίζεται σε μετρήσεις φορτίου-βάθους διείσδυσης.

Η Εξ. 5.8 παρέχει μια εναλλακτική μέθοδο για τη μέτρηση του λόγου H/E στη μικρο- και νανο- κλίμακα τόσο για μέταλλα όσο και για κεραμικά. Επιπλέον, είναι δυνατό να ληφθούν τόσο οι τιμές H όσο και οι τιμές E χρησιμοποιώντας την παραπάνω συσχέτιση σε συνδυασμό με γνωστές σχέσεις μεταξύ του E , της επιφάνειας επαφής και της κλίσης του άνω τμήματος της καμπύλης αποφόρτισης (ακαμψία) [27,28].



Σχήμα 5.14. Γραμμική σχέση H/E και $(W_{tot}-W_u)/W_{tot}$ για τα λεπτά υμένια Co_3O_4 και Co .

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.14, το λεπτό υμένιο Co_3O_4 παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά σε σχέση με το λεπτό υμένιο Co .

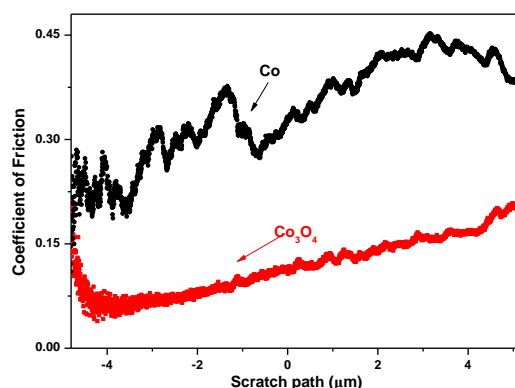
5.6 Ανάλυση νανοεγχάραξης

Οι τριβολογικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων και ο τρόπος παραμόρφωσής τους (ελαστική ή/και πλαστική παραμόρφωση), τα οποία είναι χαρακτηριστικά της επιφάνειας και όχι του υλικού όγκου, διερευνήθηκαν και μελετήθηκαν με την τεχνική της νανοεγχάραξης (μέτρηση πλευρικών δυνάμεων).

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σάρωση (pre-scratch) με πολύ μικρό φορτίο (0,2 μN). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εγχάραξη της επιφάνειας από ένα αρχικό φορτίο 0,2 μN μέχρι μια μέγιστη τιμή 500 μN στο τέλος της εγχάραξης. Η διαδρομή εγχάραξης ήταν 10 μm και η ταχύτητα της ακίδας 0,2 $\mu m/s$. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μια ακόμα σάρωση (post-scratch) με μικρό φορτίο (2 μN). Το εφαρμοζόμενο φορτίο κατά την αρχική και τελική σάρωση ήταν πολύ μικρό για την αποφυγή καταστροφής ή μόνιμης παραμόρφωσης των υμενίων.

Στο Σχήμα 5.15, παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής των δυο λεπτών υμενίων συναρτήσει της διαδρομής εγχάραξης. Ο συντελεστής τριβής είναι ο λόγος των πλευρικών δυνάμεων προς τις κάθετες δυνάμεις και μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα των συντελεστών τριβής πρόσφυσης και «οργώματος».

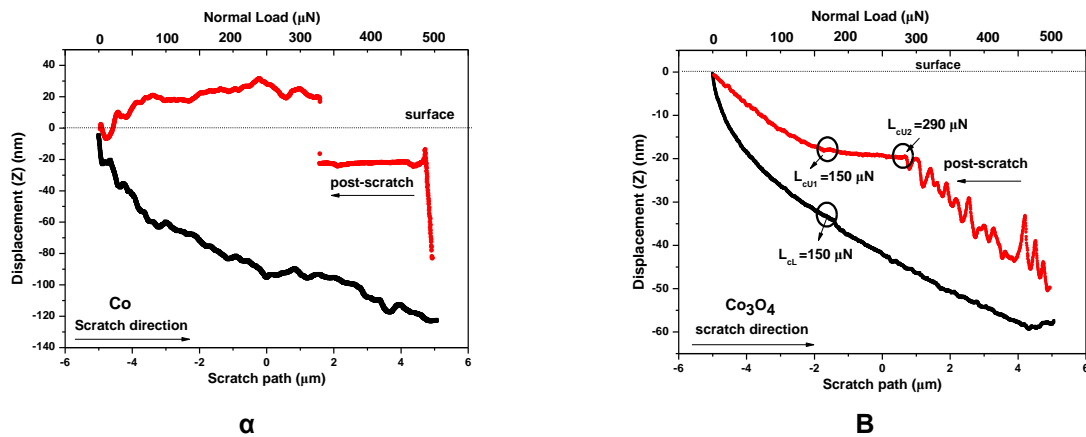
Το λεπτό υμένιο Co_3O_4 παρουσιάζει χαμηλότερο συντελεστή τριβής σε σύγκριση με το λεπτό υμένιο Co.



Σχήμα 5.15. Συντελεστής τριβής για τα λεπτά υμένια Co και Co_3O_4 .

Οι μετρήσεις νανοεγχάραξης επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι το λεπτό υμένιο Co_3O_4 παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά (χαμηλότερο συντελεστή τριβής) που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα.

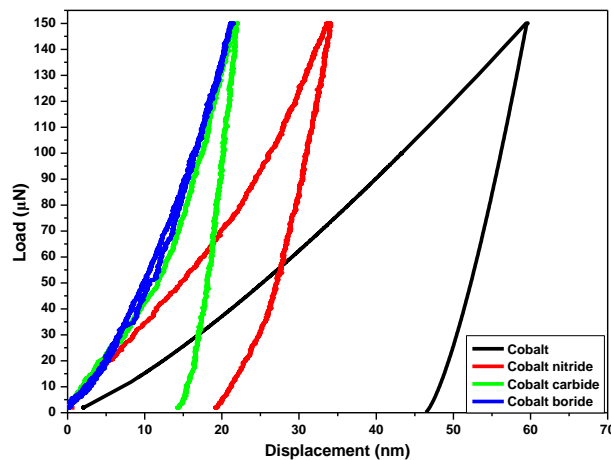
Στο Σχήμα 5.16, παρουσιάζονται τα προφίλ βάρους διείσδυσης κατά τη νανοεγχάραξη για τα δυο λεπτά υμένια για μέγιστο εφαρμοζόμενο κάθετο φορτίο 500 μN . Η καμπύλη νανοεγχάραξης (scratch curve) αντιστοιχεί σε διείσδυση της ακίδας στο δείγμα, ενώ η καμπύλη σάρωσης με μικρό φορτίο μετά τη νανοεγχάραξη (post-scratch curve) παρουσιάζει το τελικό προφίλ της επιφάνειας μετά την εγχάραξη (δηλαδή την πλαστική παραμόρφωση του εξεταζόμενου υλικού). Η διαφορά μεταξύ των καμπυλών νανοεγχάραξης (scratch curve) και σάρωσης με μικρό φορτίο μετά τη νανοεγχάραξη (post-scratch curve) ορίζει την ελαστική επαναφορά των λεπτών υμενίων. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16, η παραμόρφωση των λεπτών υμενίων είναι κυρίως πλαστική κατά μήκος της διαδρομής εγχάραξης. Όσον αφορά στο λεπτό υμένιο Co, παρατηρούνται διακυμάνσεις κατά την εγχάραξη, οι οποίες δείχνουν πιθανή θραύση του υμενίου. Η αύξηση στο βάθος διείσδυσης κατά τη διάρκεια της σάρωσης με μικρό φορτίο μετά την εγχάραξη (post-scratch) μπορεί να αποδοθεί σε καθυστερημένη ανάκτηση της παραμόρφωσης του λεπτού υμενίου σε σύγκριση με το υπόστρωμα, γεγονός το οποίο προκαλεί τάσεις διάτμησης κατά μήκος της διεπιφάνειας προκαλώντας αποκόλληση τμημάτων του υμενίου [29]. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις στην καμπύλη εγχάραξης του λεπτού υμενίου Co_3O_4 . Συνεπώς, το λεπτό υμένιο δεν αποκολλήθηκε από το υπόστρωμα κατά την εγχάραξη. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μικρή αύξηση στο βάθος διείσδυσης της παραμόρφωσης, γεγονός που δείχνει ένα κρίσιμο φορτίο ($L_{cL} = 150 \mu\text{N}$) για την αποκόλληση του υμενίου, που προκαλείται από υψηλά θλιπτικά φορτία. Οι τιμές φορτίου που αντιστοιχούν στο σημείο όπου το λεπτό υμένιο Co_3O_4 αστοχεί κατά τη σάρωση μετά την εγχάραξη (post-scratch) είναι ίσες με 150 & 290 μN .



Σχήμα 5.16. Προφίλ βάθους διείδυσης κατά τη νανοεγχάραξη υπό μεταβαλλόμενο κάθετο φορτίο 0,2-500 μN για τα λεπτά υμένια Co (α) και Co_3O_4 (β).

5.7 Νανομηχανικές Ιδιότητες Λεπτών Υμενίων Βοριδίου, Νιτριδίου και Καρβιδίου του κοβαλτίου

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές νανοδιείδυσης στα παραγόμενα λεπτά υμένια βοριδίου, νιτριδίου και καρβιδίου του κοβαλτίου. Στο Σχήμα 5.17, παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των λεπτών υμενίων.



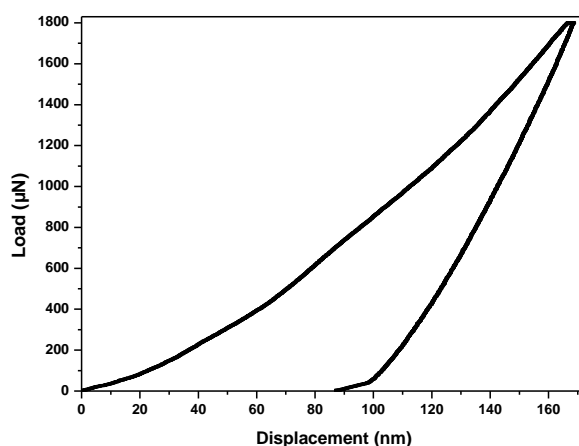
Σχήμα 5.17 Τυπικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των λεπτών υμενίων.

Από το Σχήμα 5.17, παρατηρείται ότι το βορίδιο του κοβαλτίου παρουσιάζει υψηλότερη αντίσταση στο εφαρμοζόμενο φορτίο, δηλαδή απαιτούνται υψηλότερες τιμές εφαρμοζόμενου φορτίου, ώστε η ακίδα να φτάσει την ίδια τιμή βάθους διείδυσης σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα (παρουσιάζει συνεπώς υψηλότερες τιμές σκληρότητας). Ακολουθεί το καρβίδιο του κοβαλτίου και στη συνέχεια το νιτρίδιο του κοβαλτίου, ενώ το λεπτό υμένιο του κοβαλτίου εμφανίζεται το μαλακότερο όλων.

Η παρουσία του βορίου είναι συνδεδεμένη με την εισαγωγή ομοιοπολικών δεσμών [30-31] και με μια προοδευτική αμορφοποίηση της στερεάς δομής του

καθαρά κρυσταλλικού κοβαλτίου [31-35], παράγοντες που συντελούν στην εμφάνιση υψηλότερης σκληρότητας για το βορίδιο του κοβαλτίου. Στην περίπτωση του Co, παρατηρείται αυξημένη πλαστικότητα, δηλαδή αποθηκεύεται μεγαλύτερη ενέργεια στο υλικό μετά το τέλος της νανοδιείσδυσης.

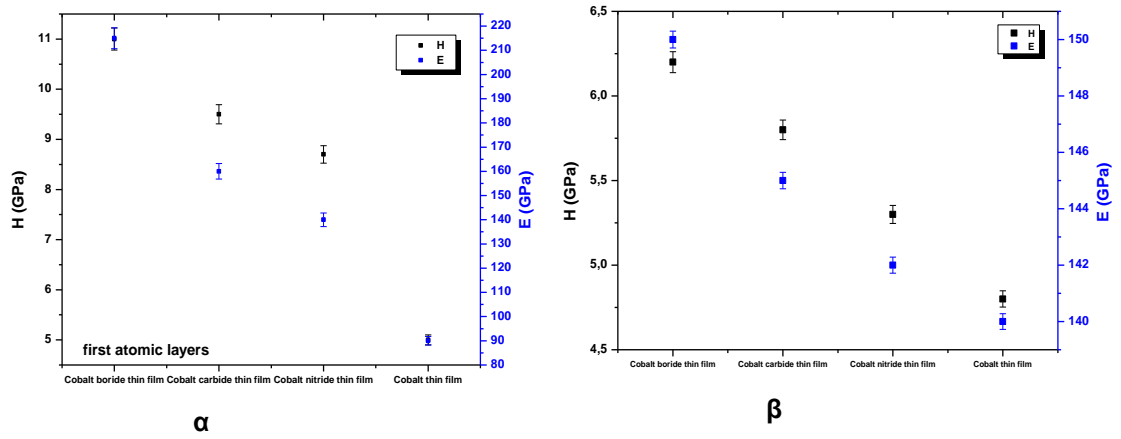
Λόγω του μικρού πάχους των λεπτών υμενίων βοριδίου, καρβιδίου και νιτριδίου του κοβαλτίου (μόλις μερικά ατομικά στρώματα, ~30 nm), σε υψηλότερα βάθη διείσδυσης, οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με το λεπτό υμένιο του καθαρού κοβαλτίου, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.18.



Σχήμα 5.18 Τυπική καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης υλικών σε υψηλότερα βάθη διείσδυσης.

Στο Σχήμα 5.19, παρουσιάζονται οι τιμές H και E για κάθε δείγμα. Στο Σχήμα 5.19 α παρουσιάζονται οι νανομηχανικές ιδιότητες κάθε λεπτού υμενίου στα πρώτα ατομικά στρώματα (~30 nm), όπου και έχει υπάρξει ενσωμάτωση του βορίου, του άνθρακα και του αζώτου. Είναι φανερό από το Σχήμα 5.19 β, ότι οι νανομηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων σε μεγαλύτερο βάθος πλησιάζουν τις τιμές των νανομηχανικών ιδιοτήτων του κοβαλτίου.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν είναι σε καλή συμφωνία με παρόμοιες μετρήσεις στη βιβλιογραφία [36-37].



Σχήμα 5.19 Νανομηχανικές ιδιότητες λεπτών υμενίων στα πρώτα ατομικά στρώματα (α) και σε μεγαλύτερα βάρη διείδυσης (β).

5.8 Βιβλιογραφία 5ου Κεφαλαίου

- [1] C.A. Schuh: *Materials Today* Vol. 9 (2006), p. 32.
- [2] T.H. Fang, W.J. Chang and C.M. Lin: *Microelectron. Eng.* Vol. 77 (2005), p. 389.
- [3] S.J. Bull: *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 38 (2005), p. R393.
- [4] V. Domnich and Y. Gogotsi: *Rev. Adv. Mater. Sci.* Vol 3 (2002), p. 1.
- [5] W.C. Oliver and G.M. Pharr: *J. Mater. Res.* Vol. 7 (1992). p. 1564.
- [6] I.N. Sneddon: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* Vol 44 (1948), p. 492.
- [7] E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, N.M. Daniolos and D.I. Pantelis: *Mater Sci Eng B* (2011), 176 (19), 1585-1589
- [8] Y. Liu and A.H.W. Ngan: *Scripta Mater.* Vol. 44 (2001), p. 237.
- [9] S. Lucas and J. Chevallier: *Surf. Coat. Tech.* Vol. 65 (1994), p. 128.
- [10] S. Graça, R. Colaço and R. Vilar: *Surf. Coat. Tech.* Vol. 202 (2007), p. 538.
- [11] Y.-T. Chen and S.R. Jian: *J. Alloy Compd.* Vol. 481 (2009), p. 365.
- [12] O. Sahin, O. Uzun, U. Kolemen, B. Düzgün, N. Ucar: *Chin. Phys. Lett.* Vol. 22 (2005) p. 3137.
- [13] O. Sahin, O. Uzun, U. Kolemen, N. Ucar: *Mater. Charact.* Vol. 58 (2007) p.197.
- [14] U. Kölemen, O. Uzun, M.A. Aksan, N. Güçlü, E. Yakinci: *J. Alloys Compd.* Vol. 415 (2006) p. 294.
- [15] Gong J, Wu J, Guan Z. *J Eur Ceram Soc* 1999;19(15):2625–31.
- [16] Gong J, Zhao Z, Guan Z, Miao H. *J Eur Ceram Soc* 2000;20 (12):1895–900.
- [17] Sangwall K, Surowska B, Blaziak P. *Mater Chem Phys* 2002;77(2):511–20.
- [18] Sangwall K, Surowska B, Blaziak P. *Mater Chem Phys* 2003;80(2):428–37.
- [19] Meyer E. Untersuchungen über Harteprüfung und Harte. *Phys Z* 1908:66–74.
- [20] Kölemen U. *J Alloy Compd* 2006;425:429–35.
- [21] Armstrong RW, Ferranti Jr L, Thadhani Naresh N. *Int J Refract Met Hard Mater* 2006;24(1–2):11–6.
- [22] Gong J, Zhao Z, Guan Z, Miao H. *J Eur Ceram Soc* 2000;20 (12):1895–900.
- [23] Li H, Bradt RC. *J Mater Sci* 1993;28(4):917–26.
- [24] Kaji M, Stevenson ME, Bradt RC. *J Eur Ceram Soc* 2002;85(2):415–22.
- [25] Stevenson ME, Kaji M, Bradt RC. *J Eur Ceram Soc* 2002;22(7):1137–48.
- [26] A. Leyland and A. Matthews: *Wear* Vol. 246 (2000), p. 1.
- [27] Y.-T. Chen and C.-M. Cheng: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 73 (1998), p. 614.
- [28] C.-M. Cheng and Y.-T. Chen: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 71 (1997), p. 2623.
- [29] S.J. Bull: *Tribol. Int.* Vol. 30 (1997), p. 491; C. Charitidis, S. Logothetidis and M. Gioti: *Surf. Coat. Technol.* Vol. 125 (2000), p. 201.
- [30] Takagi K, Yamasaki Y, Komai M. *J Solid State Chem* 1997;133:243–8.

- [31] Levine JB, Tolbert SH, Kaner RB. *Adv Funct Mater* 2009;19:3519–33.
- [32] Faria MIST, Leonardi T, Coelho GC, Nunes CA, Avillez RR. *Mater Character* 2007;58:358–62.
- [33] Corrias A, Ennas G, Marongiu G, Musinu A, Paschina G. *J NonCryst Solid* 1992;150:487–90.
- [34] Li HX, Chen XF, Wang MH, Xu YP. *Appl Catal A: Genet* 2002;225:117–30.
- [35] Burgess T, Ferry M. *Mater Today* 2009;12:24.
- [36] A. Rinaldi et al. *Acta Mater* 2010;58:6474.
- [37] X. Nie, J.C. Jiang, L.D. Tung, L. Spinu, E.I Meletis: *Thin Solid Films* 415 (2002) 211-218.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκαν με την τεχνική MOCVD και χαρακτηρίστηκαν ως προς τη χημική τους σύσταση, τη μικροδομή, την επιφανειακή τοπογραφία, τις μαγνητικές ιδιότητες και τις νανομηχανικές τους ιδιότητες λεπτά υμένια κοβαλτίου και οξειδίου του κοβαλτίου. Τα λεπτά υμένια αυτά, αποτελούν μια ενδιαφέρουσα προοπτική αναφορικά με την εφαρμογή τους σε διατάξεις αισθητήρων και μαγνητικής εγγραφής, καθώς το κοβάλτιο εμφανίζει την υψηλότερη τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας μεταξύ των στοιχείων μετάπτωσης.

- Το διάγραμμα περίθλασης για το λεπτό υμένιο Co έδειξε διακριτές κορυφές που αντιστοιχούν στις τυπικές γωνίες περίθλασης του Si. Στο διάγραμμα περίθλασης του λεπτού υμενίου Co_3O_4 , δεν παρατηρήθηκαν φάσεις που να αποδίδονται σε οξείδιο του δισθενούς κοβαλτίου. Ανιχνεύτηκαν ενδιάμεσες πυριτιούχες φάσεις, πιθανόν λόγω της σχετικά υψηλής θερμοκρασίας απόθεσης.
- Η μελέτη της μικροδομής των λεπτών υμενίων Co έδειξε ομοιόμορφη απόθεση ισοαξονικών κόκκων μέσου μεγέθους 150 nm, ενώ μέσω στοιχειακής ανάλυσης, ενώ η μικροδομή των λεπτών υμενίων Co_3O_4 αποκάλυψε αυξημένες τιμές μέσης επιφανειακής τραχύτητας.
- Η ανάλυση με μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) έδειξε ότι τα λεπτά υμένια Co παρουσιάζουν μια εξαιρετικά λεία επιφάνεια με μέση επιφανειακή τραχύτητα περίπου στα 2 nm και μέσο ύψος περίπου 12,5 nm, ενώ τα λεπτά υμένια Co_3O_4 μια ομοιόμορφη κατανομή κόκκων με σχετικά μεγάλο μέγεθος κόκκων με μέση επιφανειακή τραχύτητα της τάξης των 5,5 nm και μέσο ύψος γύρω στα 17,5 nm.
- Η μαγνητική απόκριση των λεπτών υμενίων Co και Co_3O_4 υπό την επίδραση εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου έδειξε ότι ο εύκολος άξονας μαγνήτισης των υμενίων ήταν το επίπεδο απόθεσης των υμενίων. Καταγράφηκε υψηλό πεδίο ανισοτροπίας, ειδικά για το λεπτό υμένιο Co. Το συνεκτικό πεδίο στη μαγνήτιση κατά μήκος στο σκληρό άξονα (hard axis of magnetization) ήταν κάτω από τα όρια ευαισθησίας του μαγνητόμετρου.
- Όσον αφορά στις νανομηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων, το λεπτό υμένιο Co_3O_4 παρουσιάζει αυξημένη αντίσταση στο εφαρμοζόμενο φορτίο (υψηλότερες τιμές σκληρότητας), δηλαδή απαιτούνται υψηλότερες τιμές εφαρμοζόμενου φορτίου, ώστε η ακίδα να φτάσει την ίδια τιμή βάθους διείσδυσης σε σχέση με το υμένιο Co. Το λεπτό υμένιο Co είναι πιο πλαστικό αποθηκεύει μεγαλύτερη ενέργεια μετά το τέλος της νανοδιείσδυσης.

- Οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης των λεπτών υμενίων Co και Co₃O₄ παρουσιάζουν τοπικές αλλαγές (ασυνέχειες) στην κλίση (pop-ins και elbows στην καμπύλη φόρτισης και αποφόρτισης, αντίστοιχα), που συνδέονται με μετασχηματισμούς φάσης.
- Η έναρξη της πλαστικότητας σε κάθε λεπτό υμένιο παρατηρείται στα ~10 nm.
- Όσο το βάθος διείσδυσης της ακίδας του εντυπωτή αυξάνεται κάτω από τα 100 nm, παρατηρείται μια μικρή αύξηση των τιμών *H* λόγω της επίδρασης της παρουσίας οξειδίου στην επιφάνεια του λεπτού υμενίου και της επίδρασης της αιχμηρής ακίδας του εντυπωτή για χαμηλές τιμές βάθους διείσδυσης. Οι τιμές *E* είναι παρόμοιες για τα δυο λεπτά υμένια.
- Μέσω του νόμου του Meyer επιβεβαιώθηκε η εμφάνιση του φαινομένου indentation size effect.
- Η ανάλυση φθοράς με βάση το λόγο σκληρότητας προς μέτρο ελαστικότητας (*H/E*) έδειξε ότι το λεπτό υμένιο Co₃O₄ παρουσιάζει υψηλότερη αντίσταση στη φθορά σε σύγκριση με το λεπτό υμένιο Co, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις νανοεγχάραξης.

Παρήχθησαν επίσης και λεπτά υμένια βοριδίου, καρβιδίου και νιτριδίου του κοβαλτίου, τα οποία και χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Το βορίδιο του κοβαλτίου παρουσιάζει συνεπώς υψηλότερες τιμές σκληρότητας λόγω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών και αμορφοποίησης του κρυσταλλικού κοβαλτίου εξαιτίας της παρουσίας του βορίου. Ακολουθεί το καρβίδιο του κοβαλτίου και στη συνέχεια το νιτρίδιο του κοβαλτίου, ενώ το λεπτό υμένιο του κοβαλτίου εμφανίζεται το μαλακότερο όλων.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Είναι σημαντική η προσομοίωση της νανοδιείσδυσης με κάποια αριθμητική μέθοδο, όπως είναι η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων, καθώς οι αριθμητικές προσομοιώσεις δίνουν πληροφορίες για το πώς εξελίσσεται η παραμόρφωση κάτω από την ακίδα εντύπωσης κάτι που δε γίνεται κατανοητό με την πειραματική τεχνική της νανοδιείσδυσης.

Επίσης, είναι απαραίτητος ο περαιτέρω χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων βοριδίου, νιτριδίου και καρβιδίου του κοβαλτίου, για την εύρεση της ακριβούς κρυσταλλικής τους δομής αλλά και της σύνδεσης των ιδιοτήτων τους με τη δομή τους.

Αναλυτικό Βιογραφικό Σημείωμα
της
Βασιλικής Τσικουρκιτούδη
του Παναγιώτη

Χημικός Μηχανικός
Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο
Πολυτεχνείο

Αναλυτικό Βιογραφικό Σημείωμα
της
Βασιλικής Τσικουρκιτούδη
του Παναγιώτη

Χημικός Μηχανικός

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Προσωπικά Στοιχεία

Οικογενειακή κατάσταση: Άγαμη **Διεύθυνση:** Σουλίου 30, Νέο Ηράκλειο, Αθήνα
E-mail : vasiatsik@yahoo.gr **Τηλ.:** +30 210 2823711, +30 6932229863
Εθνικότητα : Ελληνική **Ημερομηνία γέννησης:** 28/08/1987, Μαρούσι Αττικής

Σπουδές

Οκτώβριος 2011-σήμερα: Υποψήφια Διδάκτωρ στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Τομέας ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Γνωστική περιοχή: Επιστήμη και Τεχνολογία Νανοδομημένων Υλικών και Συστημάτων

Θέμα: Σύνθεση και Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων Νανοδομημένων Υλικών

2010-σήμερα: Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Μεταπτυχιακή Εργασία με θέμα: “Ανάπτυξη & Χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων κοβαλτίου και οξειδίου του κοβαλτίου με τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών” (**Αναμένεται**)

Ιούλιος 2010: Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Βαθμός πτυχίου **8.37/10**).

Κατεύθυνση ειδίκευσης: Υλικά

Διπλωματική Εργασία με θέμα: «Ανάπτυξη Πειραματικού Πρωτοκόλλου Ακριβούς Μέτρησης Νανομηχανικών Ιδιοτήτων Μαλακής Ύλης: Η περίπτωση της Πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS)» (Βαθμός 10/10).

2005: Αποφοίτησα από το 1^ο Ενιαίο Λύκειο Ν. Ηρακλείου Αττικής (Βαθμός: 19/20)

Ξένες Γλώσσες

Ελληνικά: μητρική γλώσσα

Αγγλικά (Γ2): Άριστη γνώση (Certificate of Proficiency in English–University of Michigan)

Ισπανικά (Γ1): Πολύ καλή γνώση (Κρατικό Πιστοποιητικό γλωσσομάθειας επίπεδο Γ1, DELE Intermedio 2008)

Γαλλικά (B2): Καλή γνώση (Diplôme d'Études en Langue Française 1^{er} Degré: Unités A1, A2, A3 & A4)

Γνώσεις Υπολογιστών

Λειτουργικό σύστημα: Windows

- Πιστοποιητικό Microsoft Office Specialist (Word, Excel, Powerpoint, Outlook, Access)

Υπολογιστικά πακέτα: Origin, Matlab, Mathcad

Υποτροφίες/Βραβεία

2011-2012 Υποτροφία Κοινωφελούς Ιδρύματος Α. Ωνάσης για την πραγματοποίηση των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

2006-2007 Βραβείο Χρήστου Παπακυριακόπουλου για άριστη επίδοση στα Μαθηματικά.

Εργασιακή Εμπειρία

1. Επικουρικό έργο στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα προπτυχιακά μαθήματα:

- Φυσικοχημεία ΙΙ (Δομή - Καταστάσεις Ύλης) (3^ο Εξάμηνο)
Εργαστηριακή Άσκηση: Ιξώδες.
- Μεταλλικά Υλικά (8^ο Εξάμηνο-Κατεύθυνση Ειδίκευσης: Υλικά)
Εργαστηριακές Ασκήσεις: Αναγνώριση φάσεων μεταλλικών υλικών & κραμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο & Μηχανικές ιδιότητες μεταλλικών υλικών (Μικροσκληρότητα & Νανοσκληρότητα)

και στο μεταπτυχιακό μάθημα του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» Κατεργασίες Υλικών με Δέσμες Μεγάλης Ενέργειας

- 2.** Συμμετοχή ως Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια στο Πρόγραμμα Ενίσχυσης Βασικής Έρευνας Π.Ε.Β.Ε-Ε.Μ.Π. 2010 «Ανάπτυξη λεπτών μεταλλικών και κεραμικών υμενίων (10-500nm) σε 3-διάστατα υποστρώματα με τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών»
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Συγκλητική Επιτροπή Βασικής Έρευνας (ΣΕΒΕ)
- 3.** Πρακτική άσκηση στην Κεντρική Διεύθυνση Ευρωπαϊκών Υποθέσεων της εταιρείας KONKAT ATE του Ομίλου Βαρδινογιάννη (Οκτώβριος-Νοέμβριος 2009)

Διοργάνωση ημερίδων

- 1.** Διοργάνωση Ημερίδας για τη Διαμόρφωση των Ζητημάτων Δεοντολογίας της Έρευνας στο Πρόγραμμα Πλαίσιο HORIZON 2020 και του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Έρευνας Τεχνολογικής Ανάπτυξης και Καινοτομίας (ΕΣΠΕΚ), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2-3 Απριλίου 2012.

Μέλος Οργανισμών

Μέλος ΤΕΕ (2010)

Μέλος Πανελληνίου Συλλόγου Χημικών Μηχανικών

**Αναλυτική Κατάσταση Δημοσιεύσεων σε Βιβλία, Διεθνή Περιοδικά
με κριτές και Διεθνή Συνέδρια**

Δημοσιεύσεις σε Κεφάλαια Βιβλίων

1. **Nanomechanical properties of Physically-aged Polydimethylsiloxane**, E.P. Koumoulos, **V.P. Tsikourkitoudi**, C.A. Charitidis, P.N. Eleni, M.K. Krokida and I.C. Ziomas, In: "MoDeSt2010, Athens, Greece, Proceedings" Publisher: MoDeSt Hellenic Organizing Committee, Editors: Constantine D. Papaspyrides, Stamatina N. Vouyiouka, ISBN: 978-960-99362-0-0

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

1. **Growth, Structural and Mechanical Characterization and Reliability of Chemical Vapor Deposited Co and Co₃O₄ Thin Films as Candidate Materials for Sensing Applications**, **V.P. Tsikourkitoudi**, E.P. Koumoulos, N. Papadopoulos, E. Hristoforou and C.A. Charitidis, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 14(1), 169-175(7) (2012).
2. **Growth, Structural and Mechanical Characterization and Reliability of Chemical Vapor Deposited Co and Co₃O₄ Thin Films as Candidate Materials for Sensing Applications**, **V.P. Tsikourkitoudi**, E.P. Koumoulos, N. Papadopoulos and C.A. Charitidis, Key Engineering Materials 495, 108-111(4) (2012).
3. **Influence of accelerated ageing on nanomechanical properties, creep behavior and adhesive forces of PDMS**, C.A. Charitidis, E.P. Koumoulos, **V.P. Tsikourkitoudi**, D.A. Dragatogiannis and G. Lolas, Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering 41(2), 94-99(6) (2012).
4. **Analysis of nanoindentation creep of polydimethylsiloxane** D.A. Dragatogiannis, **V.P. Tsikourkitoudi** and C.A. Charitidis, Accepted for publication to: Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering (2011).
5. **Mechanical behaviour of PDMS silicone elastomer after outdoor weathering in two different weathering locations**, P.N. Eleni, M.K. Krokida, G.L. Polyzois, C.A. Charitidis, E.P. Koumoulos, **V.P. Tsikourkitoudi** and I.C. Ziomas, Polymer Degradation and Stability 96(4), 470-476(7) (2011).
6. **Adhesive forces and time dependent behaviour (creep and loading rate effects) on nanomechanical properties of polydimethylsiloxane (PDMS)**, C.A. Charitidis, E.P. Koumoulos, **V.P. Tsikourkitoudi**, S.P. Vasilakos and P.A. Tarantili, Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites 7(1), 32-42(11) (2011).

Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Συνεδρίων

1. **Nanomechanical characterization of electrodeposited nickel containing silicon carbide nanodispersions**
A. Sohrabi, A. Dolati, M. Ghorbani, **V.P. Tsikourkitoudi**, E.P. Koumoulos, I. Kartsonakis, C.A. Charitidis and P. Stroeve
Proceedings of the 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN12), July, 3-6, 2012, Thessaloniki, Greece.

2. **Structural investigation and mechanical integrity of metal and metal oxide thin films for sensing applications: A comparative study through nanoindentation**
V.P. Tsikourkitoudi, E.P. Koumoulos, I. Kartsonakis and C.A. Charitidis
 Proceedings of the 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN12), July, 3-6, 2012, Thessaloniki, Greece.
3. **Nanomechanical properties of FINEMET-type thin films deposited by HiPIMS for sensing applications**
 E.P. Koumoulos, I.L. Velicu, V.P. Tsikourkitoudi, C.A. Charitidis, M. Neagu and V. Tiron
 Proceedings of the 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN12), July, 3-6, 2012, Thessaloniki, Greece.
4. **Nanocomposite NiO:Au hydrogen sensors with a few ppm sensitivity and low operating temperatures**
 M. Kandyla, C. Chatzimanolis, V. Tsikourkitoudi, I.A. Kartsonakis, I. Hotovy, C. Charitidis and M. Kompitsas
 Proceedings of the European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting 2012, May, 14-17, 2012, Strasbourg, France (Symposium Q).
5. **Tribological Characterization of Chemical Vapor Deposited Co and Co₃O₄ Thin Films for Sensing Reliability in Engineering Applications**
V.P. Tsikourkitoudi, E.P. Koumoulos, N. Papadopoulos, E. Hristoforou and C.A. Charitidis
 Proceedings of the 20th International Conference on Soft Magnetic Materials, September, 18-22, 2011, Kos, Greece.
6. **Growth, Structural and Mechanical Characterization and Reliability of Chemical Vapor Deposited Co and Co₃O₄ Thin Films as Candidate Materials for Sensing Applications**
V.P. Tsikourkitoudi, E.P. Koumoulos, N. Papadopoulos and C.A. Charitidis
 Proceedings of the International Conference for Materials and Applications for Sensors and Transducers, May, 13-17, 2011, Kos, Greece.
7. **Finite Element Modeling on Nanoindentation and Time Dependent Properties of Soft Matter** V.P. Tsikourkitoudi, D.A. Dragatogiannis and C. A. Charitidis
 Proceedings of the 8th Panhellenic Scientific Chemical Engineering Congress, May, 26-28, 2011, Thessaloniki, Greece.
8. **Investigation of the Nanomechanical Properties of Physically-aged Polydimethylsiloxane (PDMS)**
 E.P. Koumoulos, V.P. Tsikourkitoudi, C.A. Charitidis, P.N. Eleni, M.K. Krokida and I.C. Ziomas
 Proceedings of the XXVI Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, September, 26–29, 2010, Ioannina, Greece.
9. **Nanomechanical properties of Physically-aged Polydimethylsiloxane**
 E.P. Koumoulos, V.P. Tsikourkitoudi, C.A. Charitidis, P.N. Eleni, M.K. Krokida and I.C. Ziomas

Proceedings of the 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, September, 5–9, 2010, Athens, Publisher: MoDeSt Hellenic Organizing Committee, Editors: Constantine D. Papaspyrides, Stamatina N. Vouyiouka, ISBN: 978-960-99362-0-0.

10. Nanoscale deformation and Nanomechanical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS)

V.P. Tsikourkitoudi and C.A. Charitidis

Proceedings of the Symposium on "New Frontiers in Chemical and Biochemical Engineering", November, 26-27, 2009, CERTH, Thessaloniki, Greece.