



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και
Φυσικών Επιστημών**

ΔΠΜΣ “Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**“Ανάπτυξη και μελέτη επαφής Si με Cu και εφαρμογές
σε φωτοβολταϊκές κυψέλες”.**

**Πανούσης Ι. Νικόλαος
Α.Μ. 09911015**

**Επιβλέπων: Δαβάζογλου Δημήτριος,
Διευθυντής Ερευνών, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος**

**ΑΘΗΝΑ
Μάιος 2013**

“Ανάπτυξη και μελέτη επαφής Si με Cu και εφαρμογές
σε φωτοβολταϊκές κυψέλες”.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η κατασκευή και μελέτη επαφών μετάλλου-ημιαγωγού (επαφών Schottky) χρησιμοποιώντας ως μέταλλα Cu και Al σε μεγάλων κρυστάλλων Si p-τύπου (χρησιμοποιείται για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών) και την παρεμβολή στην διεπιφάνεια ημιαγωγίμων υμενίων οξειδίων μεταβατικών μετάλλων (WO_3 , Ta_2O_5 , MoO_3) και σύγκρισή τους με επαφές απουσίας αυτών. Κατά την επαφή μετάλλου και ημιαγωγού, φορτίο θα ρέει από τον ημιαγωγό στο μέταλλο μιας και οι κατανομές των ηλεκτρονίων διαφέρουν στα μέταλλα και τους ημιαγωγούς επιφέροντας έτσι θερμική ισορροπία ως ενιαίο σύστημα. Έτσι, τα επίπεδα Fermi θα ευθυγραμμιστούν και συγκεκριμένα το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού “χαμηλώνει” (για n-type Si) κατά μία ποσότητα, δημιουργώντας ένα φράγμα (σκαλοπάτι) δυναμικού. Κατά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό μιας τέτοιας επαφής, η χαρακτηριστική I-V παρουσιάζει μια εκθετική αύξηση κατά την αύξηση της τάσης. Σκοπός με την παρεμβολή των παραπάνω οξειδίων είναι η μετατροπή της εκθετικής αύξησης σε όσο το δυνατόν βηματική που θα είναι και το ιδανικό.

Η εργασία αυτή χωρίζεται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το πρώτο μέρος αποτελείται από πέντε κεφάλαια όπου αρχικά παρουσιάζονται γενικά στοιχεία της τεχνολογίας υμενίων. Στη συνέχεια, αναλύεται η απαιτούμενη θεωρία των επαφών M-H όπως αυτή της θερμοϊονικής εκπομπής και παρεμβάλλονται γραφικές παραστάσεις και πίνακες για την καλύτερη κατανόησή της. Στο 3^ο κεφάλαιο δίνονται αρκετά στοιχεία σε ότι αφορά τα στοιχεία Cu και Al και τα οξείδια των μεταβατικών μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια αναλύονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού των επαφών και στο 5^ο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συστήματα και οι τεχνικές που τα διέπουν που χρησιμοποιήθηκαν για τις εναποθέσεις.

Το δεύτερο μέρος που αποτελεί και το πειραματικό, παρουσιάζονται και αναλύονται οι χαρακτηριστικές I-V των επαφών για κάθε δείγμα ξεχωριστά και για όλες τις θερμοκρασίες μετρήσεων, όπως επίσης γίνεται και σύγκριση αυτών για την εξαγωγή συμπερασμάτων σε ότι αφορά τα καλύτερα αποτελέσματα. Επιπροσθέτος παρεμβάλλονται εικόνες SEM των δειγμάτων.

Τέλος, αποτυπώνονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα της όλης πειραματικής διαδικασίας.

ABSTRACT

This diploma thesis is referred to the fabrication and study of Cu and Al contacts on large-crystalline, p-type Si (used for the fabrication of solar cells). Thin films of

transition metal oxides (WO_3 , Ta_2O_5 and MoO_3) were inserted between the metal and the semiconductor and the resulting contacts were compared with those formed without oxides. When metal and semiconductor are allowed to communicate with each other, charge will flow from the semiconductor to the metal due to the different distribution of electrons between them and thermal equilibrium will establish as a single system. The Fermi levels on both sides will line up. Specifically, the Fermi level in the semiconductor will lower (for n-type Si) by an amount, forming a potential barrier. The I-V characteristics of such a contact reveals an exponential shape. Inserted the oxides, we are trying to reform the characteristics into a more stepping form as possible, which will be the ideal.

The thesis is divided into two parts, the theoretical and the experimental. The first part contains five chapters where firstly general information of thin films technology is presented. Thereafter, the thermionic emission theory of m-s contacts is presented. In chapter 3, information is given regarding the elements Cu and Al and the transition metal oxides used for the formation of contact. In the next chapter the characterization techniques are analyzed and in the last one are presented the deposition systems and the fabrication techniques which were used.

In the second part, which consists of the experimental, are reported the I-V characteristics of all kinds of contacts studied for various temperatures. Furthermore, results related to the morphology of contacts, studied with SEM images, are reported. In the last part, the conclusions drawn from this work are summarized.

«Λόγος έργου σκιά»
Δημοκράτης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	xiii
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.2 ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ	3
1.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	4
1.3.1 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό	4
1.3.1.1 Εξάχνωση	4
1.3.1.2 Καθοδική Ιοντοβολή	5
1.3.2 Χημική Εναπόθεση από Ατμό	5
1.3.2.1 Χημική Εναπόθεση από Ατμό Ατμοσφαιρικής Πίεσης (APCVD)	6
1.3.2.2 Χημική Εναπόθεση από Ατμό Χαμηλής Πίεσης (LPCVD)	7
1.3.2.3 Χημική Εναπόθεση από Ατμό Υποβοηθούμενη από Πλάσμα (LPCVD)	8
1.3.3 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων με Χημικές Διαδικασίες Υγρής Φάσης (Liquid Phase Chemical Processes)	8
1.3.3.1 Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση (Electroplating)	8
1.3.3.2 Μη Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση (Electroless Plating)	9
1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	9
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
ΟΙ ΕΠΑΦΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ – ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ	13
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΦΡΑΓΜΑΤΟΣ	13
2.2.1 Ιδανική Κατάσταση	13
2.2.2 Περιοχή Απογύμνωσης	15
2.3 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ SCHOTTKY	17
2.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	20
2.4.1 Θεωρία Θερμιονικής Εκπομπής	21
2.4.2 Ρεύμα Σήραγγος	25
2.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΨΟΥΣ ΦΡΑΓΜΑΤΟΣ	28
2.5.1 Μέτρηση Τάσης – Ρεύματος	28
2.5.2 Μετρημένα Ύψη Φραγμάτων	30
2.6 ΦΡΑΓΜΑ SCHOTTKY ΣΤΑ ΗΛΙΑΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ	31
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΑΛΚΟΥ, ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	35
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	35

3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	35
3.2.1 Χαλκός	35
3.2.2 Αλουμίνιο	35
3.2.3 Σύγκριση Χαλκού-Αλουμινίου	36
3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	39
3.3.1 Οξείδιο του Βολφραμίου (WO_3)	39
3.3.2 Οξείδιο του Τανταλίου (Ta_2O_5)	40
3.3.3 Οξείδιο του Μολυβδαινίου (MoO_3)	41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3 ^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	45
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	45
4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	45
4.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΥΟ ΣΗΜΕΙΩΝ	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 4 ^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	49
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	49
5.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	49
5.2.1 Διαδικασία εναπόθεσης των υμενίων οξειδίων των μετάλλων	49
5.2.2 Ο αντιδραστήρας (reactor) του συστήματος	50
5.2.3 Σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης των δειγμάτων	50
5.2.4 Σύστημα ελέγχου πίεσης	51
5.3 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ	51
5.3.1 Διαδικασία εναπόθεσης υμενίων Χαλκού	52
5.3.2 Ο αντιδραστήρας (reactor) του συστήματος εξάχνωσης	53
5.3.3 Οι αντλίες κενού	53
5.3.4 Το τροφοδοτικό διαφοράς δυναμικού	53
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 5 ^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	54
 <i>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i>	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΑΝΑΛΥΣΗ	55
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	55
6.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ I-V ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ	55
6.2.1 Χωρίς ενδιάμεσο υπόστρωμα	56
6.2.2 Ενδιάμεσο υπόστρωμα WO_3	59
6.2.3 Ενδιάμεσο υπόστρωμα Ta_2O_5	62
6.2.4 Ενδιάμεσο υπόστρωμα MoO_3	65
6.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ I-V ΓΙΑ ΙΔΙΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ	70
6.3.1 Χαρακτηριστικές I-V Al-Al	70
6.3.2 Χαρακτηριστικές I-V Al-Cu	71
6.3.3 Χαρακτηριστικές I-V Cu-Al	72
6.3.4 Χαρακτηριστικές I-V Cu-Cu	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 6 ^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	74

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΘΕΜΑΤΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑΣ

75

77

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στον τομέα Μικροηλεκτρονικής του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα, Δημήτρη Δαβάζογλου, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου, για την επιστημονική καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά του κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη προς το πρόσωπό μου αναθέτοντάς μου το παρόν θέμα. Ευχαριστίες επίσης στην Δρ. Μαρία Βασιλοπούλου για την άψογη συνεργασία κατά τις εναποθέσεις ΑΙ που πραγματοποιήθηκαν υπό την επίβλεψή της. Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στον αφανή ήρωα μεταδιδακτορικό ερευνητή Γιώργο Παπαδημητρόπουλο για τον εγκλιματισμό μου στο εργαστήριο και τα συστήματα που υπήρχαν σε αυτό, για την επίλυση από μέρους του οποιασδήποτε δυσκολίας προέκυπτε τεχνικής φύσεως και για την υπόδειξη του ορθού τρόπου συγγραφής της εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόκληρο το επιστημονικό και τεχνικό προσωπικό του τομέα για το άριστο κλίμα και την άψογη συνεργασία. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Γιάννη και Τριαντάφυλλη που στέκονται πάντα αρωγοί με οποιονδήποτε τρόπο στις επιλογές μου.

Πανούσης Νικόλαος

Αθήνα, Μάιος 2013

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βασικότερο στάδιο της διαδικασίας κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (ΟΚ) είναι η εναπόθεση λεπτών υμενίων. Ως λεπτά υμένια ονομάζονται οι δισδιάστατες δομές που δημιουργούνται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού π.χ. μετάλλου (Au, Al, Ni, Mo, W, Ta κ.α.), ημιαγωγού (Si, Ge κ.α.) και μονωτή (MoSi₂, TiSi₂, κ.α.) και που η μία τους διάσταση είναι τάξεις μεγέθους των άλλων δύο. Τα πάχη τους κυμαίνονται από μερικά Å έως μερικά μm.

Ο ρόλος των λεπτών υμενίων στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων είναι είτε κατασκευαστικός είτε λειτουργικός. Ο κατασκευαστικός ρόλος των λεπτών υμενίων αναφέρεται στο γεγονός ότι η εναπόθεσή τους βοηθά στην κατασκευή του ΟΚ και ύστερα απομακρύνονται με χημικές ή μηχανικές διαδικασίες. Τα «κατασκευαστικά» λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται ως:

- Μάσκες διάχυσης, όπως το SiO₂
- Πηγές διάχυσης για αβαθείς επιφάνειες, όπως το εμπλουτισμένο πολυκρυσταλλικό Si (doped poly-Si).
- Μάσκες οξείδωσης, όπως το Si₃N₄.
- Μάσκες ιοντικής εμφύτευσης.
- Καλύμματα για προεναποτιθέντα εμπλουτισμένα στρώματα.

Ο λειτουργικός ρόλος των λεπτών υμενίων αναφέρεται στο γεγονός πως τα λεπτά υμένια παραμένουν και μετά την εναπόθεσή τους, ύστερα από κατάλληλη μορφοποίηση της γεωμετρίας τους. Τα «λειτουργικά» λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται ως:

- Ηλεκτρόδια πύλης των MOS διατάξεων.
- Μόνωση μεταξύ ημιαγωγίμων περιοχών.
- Ωμικές επαφές και ηλεκτρικές συνδέσεις στο ΟΚ.
- Αντιστάσεις ακριβείας.
- Αδρανοποίηση του κυκλώματος, όπως τα Si₃N₄ και SiO₂-P
- Ελατήρια σε μικρομηχανικές διατάξεις (actuators).
- Στοιχεία αισθητήρων.

- Αντανακλαστικά υμένια σε φωτοβολταϊκά στοιχεία.

Οι προδιαγραφές των λεπτών υμενίων κατά την ανάπτυξή τους είναι:

- Η ακριβής χημική σύνθεσή τους.
- Οι ιδιότητες τους (όπως χημικές, φυσικές, οπτικές, ηλεκτρικές, θερμικές, κ.α.).
- Η πυκνότητά τους.
- Η μορφολογία, η τραχύτητα της επιφάνειας, η δομή και το πάχος τους.
- Ο χρόνος ζωής, η αντοχή και η σταθερότητά τους.

Επιπλέον, οι απαιτήσεις όσον αφορά τη χρήση τους στην κατασκευή ΟΚ είναι οι εξής:

- Η δυνατότητα και η ευκολία ανάπτυξης και ελέγχου της σύστασης, της μορφολογίας και των ιδιοτήτων τους.
- Η μέθοδος ανάπτυξης τους και τα χαρακτηριστικά της όπως ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου, η τυχόν επιβάρυνση του περιβάλλοντος κ.α.
- Η πρόσφυση (adherence), η επιλεκτικότητα (selectivity), η κάλυψη ακμών της επιφάνειας εναπόθεσης (step coverage), οι αναπτυσσόμενες τάσεις (stresses), και ο τρόπος επικάλυψης, ομοιόμορφος ή ανομοιόμορφος.
- Το οικονομικό κόστος.
- Η συμβατότητα με τα υπόλοιπα στοιχεία μιας εφαρμογής.

Τα λεπτά υμένια εναποτίθενται πάνω σε προεπιλεγμένες επιφάνειες εναπόθεσης (υποστρώματα - substrates). Τα υποστρώματα μπορεί να είναι γυαλιά, αλουμίνια, και υποστρώματα με βάση το Si. Τα υποστρώματα, τόσο στις περιπτώσεις ανάπτυξης λεπτών υμενίων με σκοπό το χαρακτηρισμό τους όσο και στα πλαίσια κατασκευής μιας διάταξης, πρέπει να πληρούν ορισμένες προδιαγραφές προκειμένου το υμένιο να αναπτυχθεί ομαλά και αξιόπιστα:

- Να είναι αδρανή, δηλαδή να δρουν απλά ως φορείς του προς εναπόθεση υλικού.
- Να έχουν λεία επιφάνεια, μικρή τραχύτητα (roughness), ικανοποιητικές τιμές κυμάτωσης (waviness) και επιπεδότητας (flatness).
- Να έχουν θερμοκρασιακό συντελεστή όμοιο ή παρόμοιο μ' αυτό του υμενίου, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι μηχανικές καταπονήσεις των υμενίων.
- Να έχουν υψηλή και θερμική αντοχή.
- Να έχουν μεγάλη θερμική αγωγιμότητα για αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας, έτσι ώστε να γίνεται δυνατή η κατασκευή ΟΚ υψηλής πυκνότητας που να λειτουργούν σε υψηλή πυκνότητα ισχύος όταν απαιτείται.
- Να είναι χημικά αδρανή έναντι των ουσιών που χρησιμοποιούνται κατά την κατασκευή ΟΚ.
- Η επιφάνειά τους να μην έχει πόρους.
- Να έχουν υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και μηχανική σταθερότητα.
- Να έχουν χαμηλό οικονομικό κόστος.

1.2 ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα λεπτά υμένια μετάλλων και κραμάτων τους. Τα λεπτά μεταλλικά υμένια χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές και η εναπόθεσή τους ονομάζεται επιμετάλλωση. Σκοπός της επιμετάλλωσης είναι η διασύνδεση των διάφορων στοιχείων των ΟΚ (τρανζίστορ, αντιστάσεις κ.ά.), για να δημιουργηθεί το επιθυμητό κύκλωμα. Η επιμετάλλωση βασίζεται στην εναπόθεση μετάλλου πάνω σε όλη την επιφάνεια του πυριτίου. Στο χώρο της Μικροηλεκτρονικής και των ΟΚ οι επιμεταλλώσεις αφορούν την κατασκευή αγωγών και αντιστάσεων.

Όσον αφορά τους αγωγούς, οι επιμεταλλώσεις διακρίνονται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες:

- 1) Επαφές μετάλλου – ημιαγωγού ωμικού χαρακτήρα (ohmic contact metallization). Μια τέτοια επαφή κατασκευάζεται με εναπόθεση κατάλληλου αγώγιμου υλικού πάνω στον ημιαγωγό έτσι ώστε η αντίσταση επαφής (R_c) να είναι αμελητέα σε σχέση με την ολική αντίσταση της διάταξης.
- 2) Επαφές μετάλλου – ημιαγωγού ανορθωτικού χαρακτήρα (rectifying contact metallization). Πρόκειται δηλαδή για δίοδο Schottky μετάλλου – ημιαγωγού. Ο χαρακτήρας και οι ιδιότητες των επαφών αυτών εξαρτώνται από την διαφορά των έργων εξόδου του μετάλλου (Φ_m) και του ημιαγωγού (Φ_s), όπως επίσης και από τον εμπλουτισμό του ημιαγωγού. Οι επιμεταλλώσεις αυτές εφαρμόζονται κυρίως στην κατασκευή transistors.
- 3) Δομές μετάλλου – μονωτή – ημιαγωγού (metal – insulator – semiconductor, MIS) ή δομές μετάλλου – οξειδίου – ημιαγωγού (metal - oxide – semiconductor, MOS) στην περίπτωση που ο μονωτής είναι οξείδιο. Οι δομές αυτές χρησιμοποιούνται στην κατασκευή της πύλης των transistor εγκάρσιου πεδίου τεχνολογίας MOSFET, στην ανάπτυξη πυκνωτών MOS, στην τεχνολογία κατασκευής μνημών RAM των μικροεπεξεργαστών κ.α.
- 4) Αγώγιμες επαφές μεταξύ περιοχών του ίδιου ΟΚ όπως και μεταξύ διαφορετικών ΟΚ (interconnection metallization). Η αντίσταση των διασυνδέσεων πρέπει να είναι η μικρότερη δυνατή έτσι ώστε να εξασφαλίζεται υψηλή ταχύτητα απόκρισης του κυκλώματος. Επίσης πρέπει να διαθέτουν καλή μηχανική και ηλεκτρική σταθερότητα έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η αξιοπιστία του κυκλώματος.

Τα λεπτά υμένια μεταλλικών οξειδίων χρησιμοποιούνται ως:

- Προστατευτικά περιβλήματα έναντι των εξωτερικών συνθηκών.
- Επαφές σύνδεσης του ΟΚ με το εξωτερικό περιβάλλον.
- Φράγματα διάχυσης (diffusion barriers) μεταξύ άλλων υμενίων.

Οι εφαρμογές λεπτών υμενίων μεταλλικών οξειδίων δεν περιορίζονται μόνο στο χώρο των Ο.Κ., αλλά επεκτείνονται και σε άλλους τεχνολογικούς χώρους, όπως για παράδειγμα στην Μικρομηχανική.

Μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως λεπτά υμένια είναι το αλουμίνιο (Al), το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni). Η πλατίνα (Pt), το τιτάνιο (Ti), το μολυβδαίνιο (Mo), το βολφράμιο (W), μέταλλα ιδιαίτερα δύστηκτα (refractory metals), χρησιμοποιούνται

σε δομές VLSI, καθώς εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλή αντοχή και σταθερότητα σε σχέση με το Al και παράλληλα αρκετά χαμηλή ειδική αντίσταση.

Τέλος τα λεπτά υμένια μεταλλικών οξειδίων θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από:

- Χαμηλό οικονομικό κόστος ανάπτυξης.
- Πολύ καλή πρόσφυση.
- Ευκολία στη μορφοποίησή τους.
- Χαμηλή ειδική ηλεκτρική αντίσταση.
- Εύκολη απομάκρυνση με διαδικασία εγχάραξης.
- Σταθερότητα σε οξειδωτικό περιβάλλον.
- Μηχανική σταθερότητα.
- Λεία επιφάνεια.
- Υψηλό χρόνο ζωής.

1.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Οι τεχνικές αυτές είναι είτε καθαρώς φυσικές όπως οι μέθοδοι εξάχνωσης ή καθοδικής ιοντοβολής (sputtering) όπου λαμβάνουν χώρα μόνο μετατροπές φάσης ή καθαρά χημικές όπου λαμβάνει χώρα κάποια μορφής χημική αντίδραση από ατμό. Εάν το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που τελικά εναποτίθεται στο υπόστρωμα, τότε αναφερόμαστε στη Φυσική Εναπόθεση από Ατμό, ΦΕΑ (Physical Vapor Deposition, PVD). Αντίθετα, εάν το πρόδρομο υλικό (precursor) που χρησιμοποιείται ως πηγή εναπόθεσης είναι διαφορετικό από το τελικά εναποτιθέμενο υλικό, έγινε δηλαδή χημική αντίδραση, τότε αναφερόμαστε στη Χημική Εναπόθεση από Ατμό, ΧΕΑ (Chemical Vapor Deposition, CVD) [1,14]. Στην κατηγορία των χημικών εναποθέσεων ανήκει η χημική εναπόθεση από υγρή φάση, που χρησιμοποιείται ευρύτατα.

1.3.1 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό

Οι δύο βασικότερες τεχνικές της Φυσικής Εναπόθεσης από Ατμό (PVD) είναι η εξάχνωση (evaporation) και η καθοδική ιοντοβολή (sputtering).

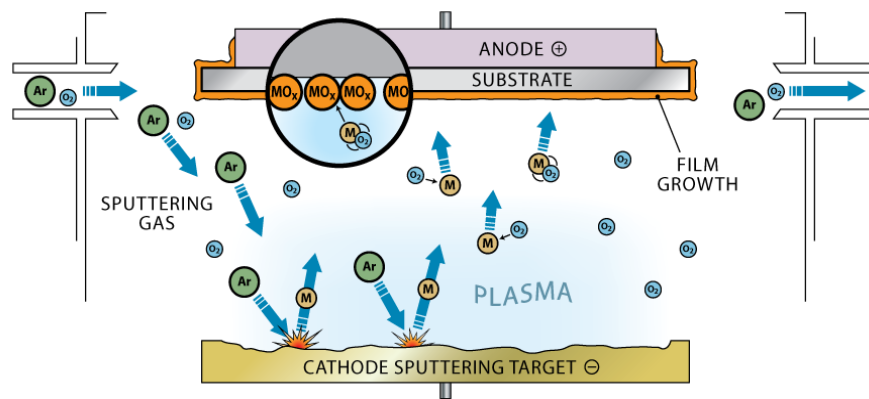
1.3.1.1 Εξάχνωση

Η εξάχνωση υπό κενό είναι η πιο κοινή μέθοδος επιμετάλλωσης κατά την οποία θερμαίνουμε το υλικό υπό συνθήκες υψηλού κενού ($<10^{-6}$ mTorr) [2, 3-4, 14]. Η υψηλή θερμοκρασία και το υψηλό κενό δημιουργούν μεγάλη κινητικότητα στα μόρια με αποτέλεσμα να δημιουργείται ατμός από το υπό εναπόθεση υλικό. Ο ατμός έχει την τάση να κατευθύνεται προς ψυχρότερες περιοχές. Επομένως ψύχοντας το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση πετυχαίνουμε την ανάπτυξη του υμενίου. Η εξάχνωση πραγματοποιείται είτε με θέρμανση του προς

εξάχνωση υλικού με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, είτε με τον βομβαρδισμό του υλικού με ηλεκτρόνια, από μια κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (electron gun). Η εξάχνωση υπό κενό είναι μια εύκολη τεχνική εναπόθεσης αγώγιμων υλικών. Αντιθέτως η εξάχνωση κραμάτων είναι πιο δύσκολη λόγω των διαφορετικών ρυθμών εξάχνωσης των συστατικών τους.

1.3.1.2 Καθοδική Ιοντοβολή

Η τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής συνίσταται και πάλι στη δημιουργία ατμού από το υπό εναπόθεση υλικό και την εναπόθεσή του στο ψυχρό υπόστρωμα [3, 5, 14]. Στον χώρο μεταξύ ανόδου (υπόστρωμα) και στόχου (υλικό εναπόθεσης) δημιουργείται πλάσμα αδρανούς αερίου, συνήθως αργό, το οποίο μέσω συγκρούσεων του με το στόχο αποκολλά τα άτομα ή τα μόρια του στόχου, τα οποία με τη σειρά τους κατευθύνονται προς το υπόστρωμα (Σχήμα 1.1).



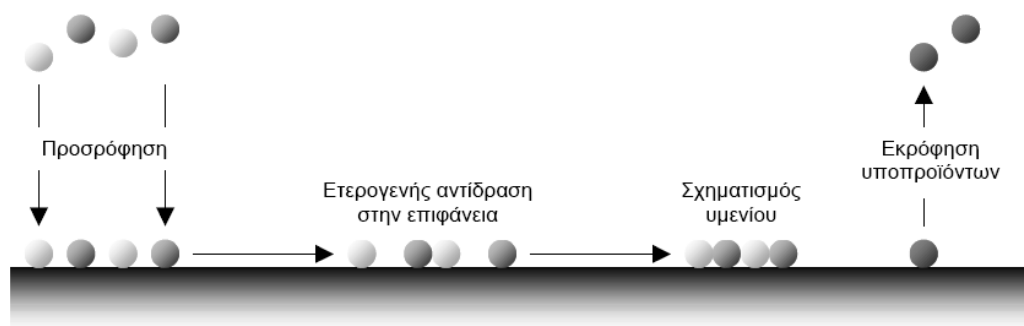
Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση sputtering για εναπόθεση μεταλλικών οξειδίων [7].

Στο dc-sputtering χρησιμοποιούμε dc τροφοδοσία υψηλής τάσης για τη δημιουργία της εκκένωσης και συνήθως χρησιμοποιείται στην εναπόθεση μετάλλων. Στο rf-sputtering χρησιμοποιούμε εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας για περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου και χρησιμοποιείται κυρίως στην εναπόθεση διηλεκτρικών. Τέλος στο magnetron - sputtering χρησιμοποιούνται μαγνητικά πεδία από μόνιμους μαγνήτες με σκοπό τον περιορισμό του πλάσματος σε συγκεκριμένο χώρο για αύξηση της ομοιομορφίας του και συνεπώς και του υμενίου [6, 14].

1.3.2 Χημική Εναπόθεση από Ατμό

Η Χημική Εναπόθεση από Ατμό (CVD) [8-9, 14] είναι μια διαδικασία χημικής σύνθεσης υλικών στην οποία τα συστατικά της αέριας φάσης αντιδρούν χημικά κοντά ή πάνω στην επιφάνεια ενός υποστρώματος σχηματίζοντας ένα στερεό προϊόν. Τα βήματα που λαμβάνουν χώρα σε μια διαδικασία ΧΕΑ είναι τα εξής (Σχήμα 1.2):

1. Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων πάνω από την περιοχή εναπόθεσης.
2. Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων με διάχυση από την κύρια ροή των αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος διαμέσου ενός οριακού στρώματος.
3. Προσρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
4. Επιφανειακή διάχυση και αντίδραση των αντιδρώντων με τη στερεά επιφάνεια και σχηματισμός του υμενίου.
5. Εκρόφηση από την επιφάνεια του υποστρώματος των υποπροϊόντων της αντίδρασης.
6. Μεταφορά των υποπροϊόντων με διάχυση διαμέσου του οριακού στρώματος στην κύρια ροή των αερίων.
7. Μεταφορά των υποπροϊόντων με μεταγωγή μακριά από την περιοχή εναπόθεσης.



Σχήμα 1.2: Η ακολουθία των επιμέρους βημάτων μιας αντίδρασης ΧΕΑ [14].

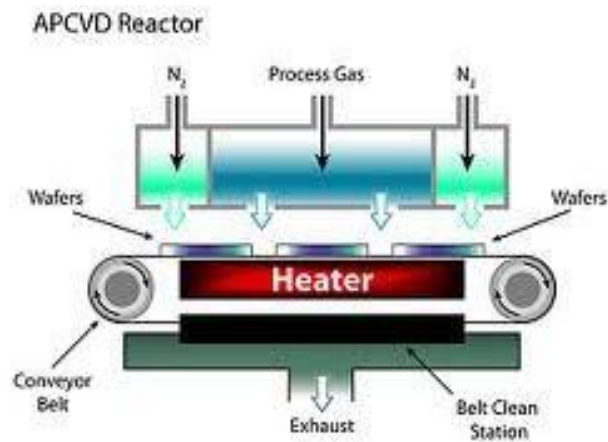
Ως οριακό στρώμα ορίζεται το στρώμα που δημιουργείται από την ιξώδη φύση των πραγματικών αερίων που έχει ως αποτέλεσμα την επιβράδυνσή τους από τις σταθερές περιοχές του αντιδραστήρα, όπως τα τοιχώματά του και τα δισκίδια.

Η Χημική Εναπόθεση από Ατμό χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες, την Χημική Εναπόθεση από Ατμό Ατμοσφαιρικής Πίεσης (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, APCVD), την Χημική Εναπόθεση από Ατμό Χαμηλής Πίεσης (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD) και την Χημική Εναπόθεση από Ατμό υποβοηθούμενη με πλάσμα (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD).

1.3.2.1 Χημική Εναπόθεση από Ατμό Ατμοσφαιρικής Πίεσης (APCVD)

Η Χημική Εναπόθεση από Ατμό Ατμοσφαιρικής Πίεσης [8] είναι η πιο απλή διαδικασία ΧΕΑ στην οποία χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας ατμοσφαιρικής πίεσης (Σχήμα 1.3). Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα ψυχρού τοιχώματος. Αντίθετα, τα δισκίδια ζεσταίνονται χρησιμοποιώντας μια θερμαινόμενη βάση από γραφίτη στην οποία τοποθετούνται τα υποστρώματα. Η διαδικασία της Χημικής Εναπόθεσης από

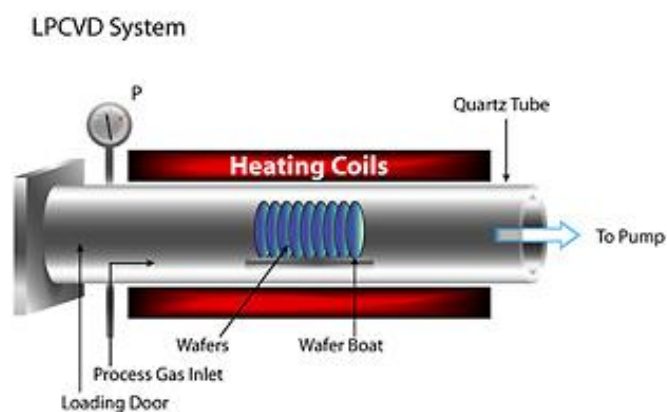
Ατμό ατμοσφαιρικής Πίεσης χρησιμοποιείται κυρίως στην εναπόθεση επιταξιακού Si (epitaxial silicon) και διοξειδίου του πυριτίου (dioxide silicon).



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος APCVD [10].

1.3.2.2 Χημική Εναπόθεση από Ατμό Χαμηλής Πίεσης (LPCVD)

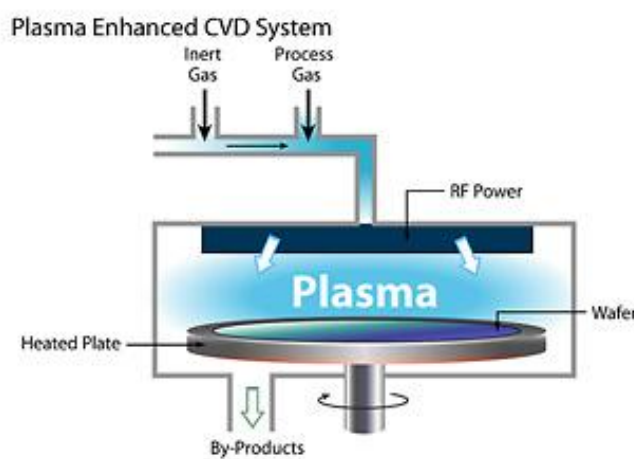
Στη Χημική Εναπόθεση από Ατμό Χαμηλής Πίεσης [8] χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας χαμηλής πίεσης (Σχήμα 1.4). Μειώνοντας την συνολική πίεση της κύριας ροής των αερίων αυξάνεται η διάχυση των αερίων και επεκτείνεται το καθεστώς ελεγχόμενης αντίδρασης σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος LPCVD [10].

1.3.2.3 Χημική Εναπόθεση από Ατμό Υποβοηθούμενη από Πλάσμα (LPCVD)

Αρκετές φορές τίθενται περιορισμοί στην υψηλότερη θερμοκρασία που μπορεί να αναπτυχθεί εντός του θαλάμου λόγω της αδυναμίας έκθεσης κάποιων υποστρωμάτων σε αυτές τις θερμοκρασίες (πολυμερικά υποστρώματα, υποστρώματα Al) [8]. Έτσι, για την αποφυγή της θερμικής πηγής για την παροχή της απαιτούμενης ενέργειας για τις χημικές αντιδράσεις, χρησιμοποιείται μια πηγή πλάσματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η απαιτούμενη ενέργεια να παρέχεται μέσω του πλάσματος και ασφαλώς σε μικρότερες θερμοκρασίες που είναι και απαραίτητο.



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος PECVD [10].

1.3.3 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων με Χημικές Διαδικασίες Υγρής Φάσης (Liquid Phase Chemical Processes)

Η ανάπτυξη ανόργανων λεπτών υμενίων από υγρές φάσεις με χημικές αντιδράσεις επιτυγχάνεται με ηλεκτρολυτικές και μη ηλεκτρολυτικές διαδικασίες εναπόθεσης.

1.3.3.1 Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση (Electroplating)

Στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση [11, 14] ένα μεταλλικό στρώμα ηλεκτροεναποτίθεται στην κάθοδο μιας ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, η οποία αποτελείται από ένα θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δηλαδή διάλυμα που περιέχει ιόντα, διαμέσου του οποίου περνά ηλεκτρικό ρεύμα.

Τα πιο χρήσιμα ηλεκτρολυτικά εναποτιθέμενα μέταλλα είναι το χρώμιο (Cr), το ρόδιο (Rh), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), ο άργυρος (Ag) και ο χρυσός (Au). Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση είναι ευρέως διαδεδομένη στη βιομηχανία και παράγει από λεπτά μέχρι πολύ παχιά υμένια.

1.3.3.2 Μη Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση (Electroless Plating)

Η μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση ή αυτοκαταλυτική επιμετάλλωση [12, 14] είναι μια διαδικασία επιμετάλλωσης επιλεκτικής εναπόθεσης στην οποία μεταλλικά ιόντα ανάγονται σε ένα μεταλλικό ή μονωτικό υπόστρωμα με έναν αναγωγικό παράγοντα στο διάλυμα. Τα πλεονεκτήματα της μη ηλεκτρολυτικής (χωρίς ηλεκτρόδια) επιμετάλλωσης είναι η εναπόθεση πάνω σε πλαστικά και η επιλεκτική εναπόθεση η οποία περιορίζεται σε μερικά μέταλλα και ορισμένα κράματα. Τα πιο διαδεδομένα είναι το νικέλιο (Ni) και τα κράματά του και ο χαλκός (Cu).

1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Λαμβάνοντας υπόψη τις διάφορες εφαρμογές των εναποτιθέμενων λεπτών υμενίων [13, 14], μπορούμε να τις κατατάξουμε στις παρακάτω κατηγορίες:

- **Ηλεκτρονικά Στοιχεία (Electronic Devices):** Για την κατασκευή ηλεκτρονικών στοιχείων, ειδικά διατάξεων στερεάς κατάστασης και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, απαιτείται η εφαρμογή λεπτών υμενίων. Αυτά τα υμένια αποτελούνται από υλικά ημιαγωγών, από διηλεκτρικά και μονωτικά υλικά, μέταλλα ή αγωγούς.
- **Ηλεκτρονικές οθόνες (Electronic Displays).** Οι ηλεκτρονικές οθόνες χρησιμοποιούνται για ανταλλαγή πληροφοριών των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων με τους χρήστες. Διάφορα συστατικά και δομές διατάξεων υπάρχουν σήμερα όπως οθόνες υγρών κρυστάλλων (Liquid-crystal displays), δίοδοι εκπομπής φωτός (Light-emitting diodes, LEDs), οθόνες ηλεκτροφωταύγειας (Electroluminescent displays), οθόνες πλάσματος και φθορισμού (Plasma and fluorescent displays) και ηλεκτροχρωμικές οθόνες (Electrochromic displays). Η κατασκευή αυτών των οθονών περιλαμβάνει εναποθέσεις διάφανων και αγωγίμων υμενίων, φθοριζόντων ή φωτοβόλων στρωμάτων καθώς επίσης και διηλεκτρικών και μονωτικών στρωμάτων.
- **Οπτικές Επιστρώσεις (Optical Coatings).** Οι οπτικές επιστρώσεις εφαρμόζονται για αντανάκλαστικούς σκοπούς ως ενδιάμεσα φίλτρα των ηλιακών συστοιχιών, ως γυάλινους ηλιακούς ανακλαστήρες υπερύθρου και για οπτική λείζερ. Στην κατασκευή των οπτικών φίλτρων, λεπτά υμένια, συνήθως δύο, με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης εναποτίθενται διαδοχικά ώστε να επιτυγχάνεται μηδενική ανάκλαση σε κάποια φασματική περιοχή. Η οπτική των λείζερ απαιτεί μεταλλικές ανακλαστικές επιστρώσεις οι οποίες μπορούν να αντέξουν υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας χωρίς υποβάθμιση των χαρακτηριστικών τους. Ανακλαστικά επιστρώματα υπερύθρου εφαρμόζονται σε λαμπτήρες πυρακτώσεως για να αυξήσουν την ένταση της φωτεινής ροής.
- **Μαγνητικά υμένια για αποθήκευση πληροφοριών (Magnetic Films for Data Storage).** Λεπτά υμένια μαγνητικών υλικών έχουν βρει ευρείες εμπορικές εφαρμογές για αποθήκευση πληροφοριών σε υπολογιστές και συστήματα ελέγχου. Τα υποστρώματα μπορεί να είναι μέταλλα, γυάλινα ή πλαστικά πολυμερικά υλικά. Απαιτούνται διαδικασίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων για μαγνητικά υλικά και για υλικά με υψηλό βαθμό σκληρότητας.

- **Διατάξεις Αποθήκευσης Οπτικών δεδομένων (Optical Data Storage Devices).** Τα λεπτά υμένια βρίσκουν αυξανόμενη εμπορική χρήση για διατάξεις αποθήκευσης οπτικών δεδομένων σε ψηφιακούς δίσκους και εφαρμογές σε μνήμες υπολογιστών. Για αυτή την τεχνολογία απαιτούνται διαδικασίες για την εναπόθεση πάνω σε οργανικά πολυμερικά υποστρώματα (δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες).
- **Αντιστατικές επιστρώσεις (Antistatic Coatings).** Λεπτά υμένια από αγώγιμα ή ημιαγώγιμα υλικά εναποτίθενται για να παράγουν προστασία από ηλεκτροστατικές εκκενώσεις.
- **Επιστρώσεις Σκληρής Επιφάνειας (Hard Surface Coatings).** Επιστρώσεις λεπτών υμενίων καρβιδίων, πυριτιδίων και νιτριδίων βρίσκουν αυξημένες χρήσεις στη βελτίωση της ανθεκτικότητας των μεταλλικών επιφανειών για εργαλεία, επιστρώσεις και μηχανικά μέρη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υμένια του άνθρακα δομής διαμαντιού εξαιτίας των ιδιοτήτων έκλυσης θερμότητας αυτού του υλικού, της ηλεκτρικής μόνωσης, της σκληρότητας και της αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες και σε ακτινοβολία υψηλής ενέργειας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] G. C. Schwartz, K. V. Srikrishnan, (eds.), *Handbook of Semiconductor Interconnection Technology*, Taylor & Francis, New York, 2006.
- [2] S. Harsha, (ed.), *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier, 2006.
- [3] D. M. Mattox, (ed.), *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [4] R. Glang, “Vacuum Evaporation,” *Handbook of Thin Film Technology*, (L. I. Maissel and R. Glang, eds.), McGraw-Hill, 1970.
- [5] R. P. Powell, S. M. Rossnagel, (eds.), *PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing*, Academic Press, 1999.
- [6] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications*, Noyes Publications, New Jersey, 1992.
- [7] <http://clearmetalsinc.com/technology/>
- [8] J. D. Plummer, M. D. Deal, P. B. Griffin, *Silicon VSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling*, Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- [9] M. L. Hitchman and K. F. Jensen, (eds.), *Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications*, Academic Press, 1993.
- [10] https://www.dowcorning.com/content/etronics/etronicschem/etronics_newcvd_tutorial3.asp?DCWS=Electronics&DCWSS=Chemical%20Vapor%20Deposition
- [11] N. Kanani, (ed.), *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier, 2005.
- [12] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, 2006.
- [13] S. K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles*, John Wiley & Sons, New York, 1983.

[14] Γ. Παπαδημητρόπουλος, «Εναπόθεση υμενίων Cu και WO_x με θερμική και θερμαινόμενου νήματος Χημική Εναπόθεση από Ατμό. Χαρακτηρισμός τους και εφαρμογή τους στη μικροηλεκτρονική», Διδακτορική διατριβή, 2009.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΟΙ ΕΠΑΦΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ - ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πρώτη συστηματική έρευνα στις ανορθωτικές διατάξεις M-H οφείλεται στον Braun, ο οποίος το 1874 παρατήρησε την εξάρτηση της συνολικής αντίστασης ενός σημείου επαφής αφενός μεν από το δυναμικό πόλωσης και αφετέρου δε από τις διεπιφανειακές καταστάσεις. Το 1931 ο Wilson διατύπωσε την θεωρία μεταφοράς (transport theory) στους ημιαγωγούς βασιζόμενος στη θεωρία ζωνών (band theory) των στερεών. Η θεωρία αυτή εφαρμόστηκε μετά στις επαφές M-H. Το 1938 ο Schottky πρότεινε ότι το φράγμα δυναμικού θα μπορούσε να προκύψει από μόνιμα χωρικά φορτία στον ημιαγωγό χωρίς την παρουσία χημικού στρώματος. Το μοντέλο που προέκυψε από αυτήν την πρόταση είναι γνωστό ως φράγμα Schottky (Schottky barrier). Το 1938, ο Mott επινόησε ένα πιο κατάλληλο θεωρητικό μοντέλο το οποίο είναι γνωστό ως φράγμα Mott. Τα μοντέλα αυτά αναπτύχθηκαν περαιτέρω από τον Bethe το 1942 με αποτέλεσμα να προκύψει το μοντέλο της θερμοϊονικής εκπομπής που περιγράφει με ακρίβεια την ηλεκτρική συμπεριφορά.

Λόγω της σημαντικότητας τους στο συνεχές ρεύμα και σε εφαρμογές μικροκυμάτων, καθώς επίσης και ως μέρη άλλων ημιαγωγικών διατάξεων, οι επαφές M-H έχουν μελετηθεί εκτενώς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται ως φωτοανιχνευτές, ηλιακά κύτταρα, ηλεκτρόδια πύλης στα MESFETs κ.α. Επίσης, η μεταλλική επαφή σε ημιαγωγούς με υψηλή συγκέντρωση προσμίξεων, σχηματίζει μια ωμική επαφή η οποία είναι απαραίτητη για κάθε ημιαγωγική συσκευή ώστε να διέρχεται το ρεύμα εντός και εκτός της διάταξης.

2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΦΡΑΓΜΑΤΟΣ

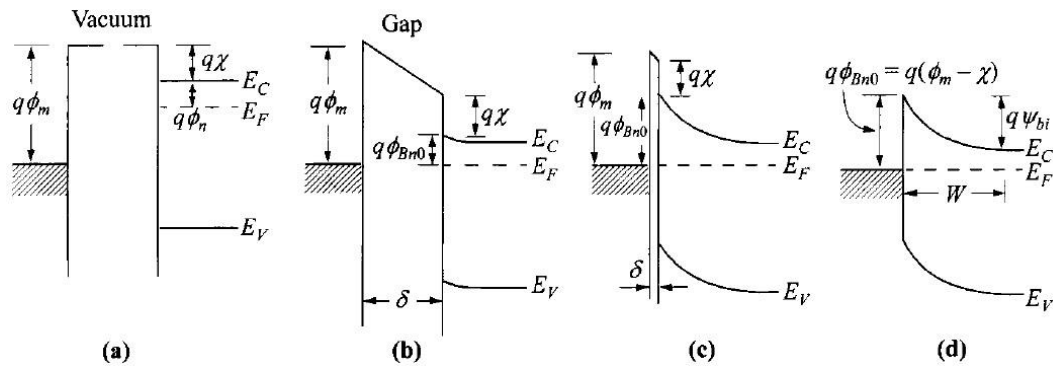
Κατά τον σχηματισμό μιας επαφής M-H, δημιουργείται ένα φράγμα δυναμικού στην διεπιφάνεια. Το φράγμα αυτό είναι υπεύθυνο για τον έλεγχο της μεταβίβασης καθώς επίσης και για την συμπεριφορά της χωρητικότητας. Παρακάτω αναλύονται τα βασικά διαγράμματα ενεργειακών ζωνών.

2.2.1 Ιδανική Κατάσταση

Στο Σχήμα 2.1 αναπαρίστανται οι ενεργειακές σχέσεις των ηλεκτρονίων ενός μετάλλου με υψηλή τιμή έργου εξόδου και ενός n-τύπου ημιαγωγού που δεν είναι σε επαφή και βρίσκονται σε ξεχωριστά συστήματα. Αν τους επιτραπεί η επικοινωνία, π.χ. μέσω ενός εξωτερικού σύρματος, τότε φορτίο θα ρέει από τον ημιαγωγό στο μέταλλο επιφέροντας θερμική ισορροπία ως ενιαίο σύστημα. Έτσι, τα επίπεδα Fermi

θα ευθυγραμμιστούν. Συγκεκριμένα, το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού “χαμηλώνει” κατά μία ποσότητα ίση με την διαφορά μεταξύ των 2 έργων εξόδου.

Ως έργο εξόδου, ορίζεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του επιπέδου του κενού και του επιπέδου Fermi. Η ποσότητα αυτή ορίζεται ως $q\phi_m$ για το μέταλλο και είναι ίση με $q(\chi + \phi_n)$ για τον ημιαγωγό, όπου $q\chi$ είναι η ηλεκτρονική συγγένεια μετρούμενη από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας E_C ως το επίπεδο του κενού και $q\phi_n$ είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ΖΑ και του επιπέδου Fermi. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο έργων εξόδου $\phi_m - (\chi + \phi_n)$ ονομάζεται δυναμικό επαφής. Καθώς η απόσταση δ μειώνεται, το ηλεκτρικό πεδίο στο κενό αυξάνει και ένα αυξανόμενο αρνητικό φορτίο αναπτύσσεται στην επιφάνεια του μετάλλου. Ένα ισοδύναμο και αντίθετο φορτίο (θετικό) θα πρέπει να εμφανιστεί στην περιοχή απογύμνωσης του ημιαγωγού. Όταν το δ είναι αρκετά μικρό έτσι ώστε να είναι συγκρίσιμο με τις



Σχήμα 2.1: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών επαφών M-H. **(a)** Μέταλλο και ημιαγωγός σε ξεχωριστά συστήματα, **(b)** συνδεδεμένα σε ένα σύστημα. **(c)** Καθώς η απόσταση δ μειώνεται και **(d)** γίνεται μηδέν.

ενδοατομικές αποστάσεις, το κενό γίνεται διαπερατό για τα ηλεκτρόνια και παρατηρείται η περίπτωση όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα 2.1d. Είναι σαφές ότι η τιμή του ύψους του φράγματος $q\phi_{Bn0}$ δίνεται από τη σχέση

$$q\phi_{Bn0} = q(\phi_m - \chi). \tag{1}$$

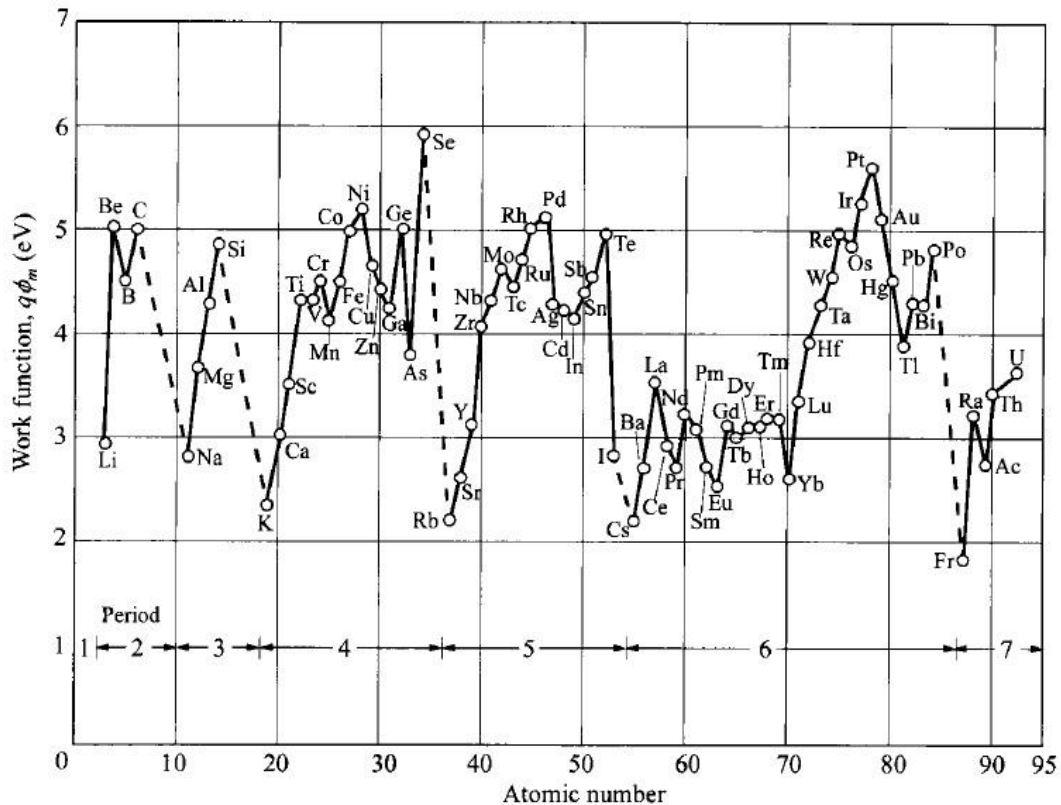
Το ύψος του φράγματος είναι απλά η διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου του μετάλλου και της ηλεκτρονικής συγγένειας του ημιαγωγού. Για μία ιδανική επαφή μεταξύ ενός μετάλλου και ενός p-τύπου ημιαγωγού, το ύψος του φράγματος $q\phi_{Bp0}$ δίνεται από τη σχέση

$$q\phi_{Bp0} = E_g - q(\phi_m - \chi). \tag{2}$$

Έτσι, για οποιονδήποτε συνδυασμό M-H, το άθροισμα του ύψους των φραγμάτων για n-τύπου και p-τύπου υποστρώματα αναμένεται να είναι ίσο με το ενεργειακό χάσμα, ή

$$q(\varphi_{Bn} + \varphi_{Bp}) = E_g. \quad (3)$$

Πρακτικά, απλές εκφράσεις όπως οι (1), (2) δεν επαληθεύονται ποτέ πειραματικά. Για τα μέταλλα, η ποσότητα $q\varphi_m$ κυμαίνεται μεταξύ 2-6 eV. Οι τιμές $q\varphi_m$ είναι γενικά πολύ ευαίσθητες στην επιφανειακή επιμόλυνση. Οι πιο αξιόπιστες τιμές για καθαρές επιφάνειες δίνονται στο Σχήμα 2.2. Οι κύριες αποκλίσεις των πειραματικών τιμών από την ιδανική κατάσταση είναι: (1) ύπαρξη ενός αναπόφευκτου επιφανειακού στρώματος, οπότε $\delta \neq 0$ (Σχήμα 2.1c) και (2) ύπαρξη διεπιφανειακών καταστάσεων. Επιπροσθέτος, το ύψος του φράγματος μπορεί να τροποποιηθεί λόγω του χαμηλώματος από την δύναμη 'είδωλο' (θα αναλυθεί παρακάτω).



Σχήμα 2.2: Έργα εξόδου μετάλλων για καθαρές επιφάνειες στο κενό συναρτήσει των ατομικών αριθμών.

2.2.2 Περιοχή Απογύμνωσης

Από την παραπάνω ανάλυση γίνεται σαφές ότι κατά τον σχηματισμό μιας διάταξης M-H, η ΖΣ και η ΖΑ του ημιαγωγού κάμπτονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να

επέλθει μια σαφή ενεργειακή σχέση με το επίπεδο Fermi του μετάλλου. Τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών για μέταλλα σε n-τύπου και p-τύπου υλικά και για διαφορετικές συνθήκες δυναμικού πόλωσης, αναπαρίστανται στο Σχήμα 2.3.

Για επαφές με n-τύπου ημιαγωγούς, υπό τις προσεγγίσεις $\rho \approx qN_D$ για $x < W_D$ και $\rho \approx 0$ και $\mathcal{E} \approx 0$ για $x > W$, όπου W_D το πλάτος απογύμνωσης τότε

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_D} \left(\psi_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)} \quad (4)$$

$$|\mathcal{E}(x)| = \frac{qN_D}{\varepsilon_s} (W_D - x) = \mathcal{E}_m - \frac{qN_D}{\varepsilon_s} x \quad (5)$$

$$E_c(x) = q\varphi_{Bn} - \frac{q^2 N_D}{\varepsilon_s} \left(W_D x - \frac{x^2}{2} \right) \quad (6)$$

όπου ο όρος kT/q προκύπτει από την συνεισφορά των φορέων πλειονότητας (ηλεκτρόνια στην n πλευρά) και \mathcal{E}_m είναι η μέγιστη ισχύς του πεδίου για $x = 0$:

$$\mathcal{E}_m = \mathcal{E}(x = 0) = \sqrt{\frac{2qN_D}{\varepsilon_s} \left(\psi_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)} = \frac{2[\psi_{bi} - V - (kT/q)]}{W_D}. \quad (7)$$

Το χωρικό φορτίο Q_{sc} ανά μονάδα εμβαδού του ημιαγωγού και η χωρητικότητα της περιοχής απογύμνωσης C_D ανά μονάδα εμβαδού δίνονται από τις σχέσεις

$$Q_{sc} = qN_D W_D = \sqrt{2q\varepsilon_s N_D \left(\psi_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)} \quad (8)$$

$$C_D \equiv \frac{\varepsilon_s}{W_D} = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s N_D}{2 \left(\psi_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)}}. \quad (9)$$

Η σχέση 9 μπορεί να γραφεί και ως

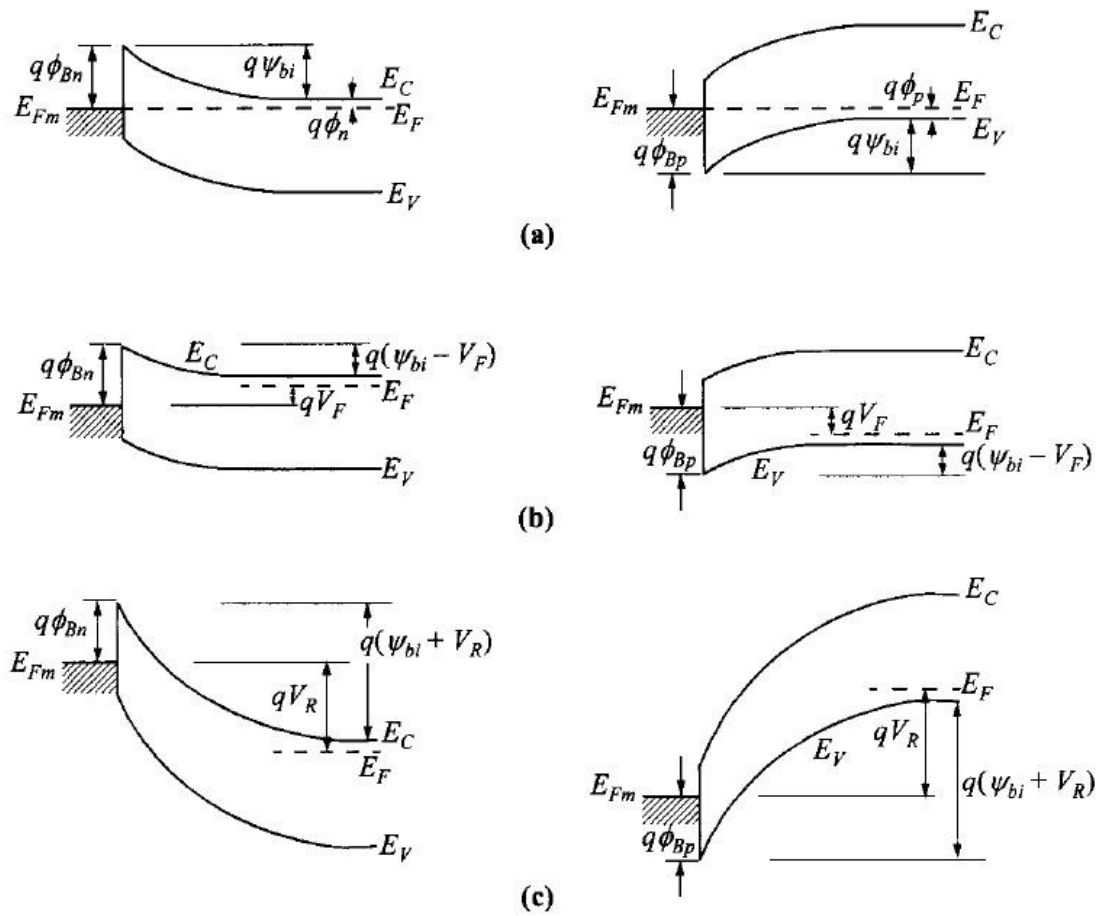
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2 \left(\psi_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)}{q\varepsilon_s N_D} \quad (10)$$

ή

(11)

$$N_D = \frac{2}{q\epsilon_s} \left[-\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right].$$

Αν η ποσότητα N_D είναι σταθερή σε όλη την περιοχή απογύμνωσης, τότε η γραφική παράσταση $1/C^2 - V$ είναι μία ευθεία γραμμή. Αν όχι, η διαφορική τιμή της χωρητικότητας C μπορεί να υποδείξει την εικόνα των προσμίξεων μέσω της σχέσης 11.

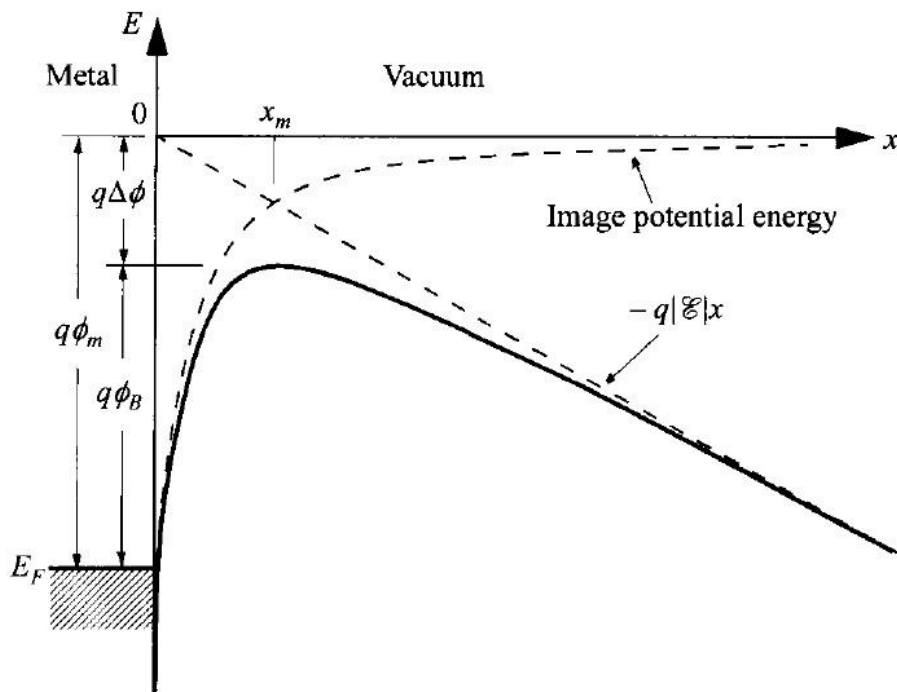


Σχήμα 2.3: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για μέταλλα σε n-τύπου (αριστερά) και p-τύπου (δεξιά) ημιαγωγούς και για διαφορετικές συνθήκες δυναμικού πόλωσης. (a) Θερμική ισορροπία. (b) Ορθή πόλωση. (c) Ανάστροφη πόλωση.

2.3 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ SCHOTTKY

Χαμήλωμα λόγω της δύναμης ‘είδωλο’, γνωστό και ως φαινόμενο Schottky, αποκαλείται το επαγόμενο χαμήλωμα λόγω της δύναμης ‘είδωλο’ της ενέργειας του φράγματος για εκπομπή φορέα φορτίου υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Ας υποθέσουμε ένα σύστημα μετάλλου-κενού. Η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια έτσι

ώστε ένα ηλεκτρόνιο να αποδράσει στο κενό (ιονιστεί) από μία αρχική ενέργεια του επιπέδου Fermi ορίζεται ως έργο εξόδου $q\phi_m$ (Σχήμα 2.4). Όταν ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε απόσταση x από το μέταλλο, ένα θετικό φορτίο θα αναπτυχθεί στην επιφάνεια του μετάλλου. Η ελκτική δύναμη μεταξύ του ηλεκτρονίου και του θετικού φορτίου είναι ισοδύναμη με την δύναμη που θα υπήρχε μεταξύ του ηλεκτρονίου και ενός ίσου θετικού φορτίου τοποθετημένου στην θέση $-x$. Το θετικό αυτό φορτίο



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μετάλλου-κενού. Το φράγμα χαμηλώνει λόγω του πεδίου και της δύναμης ‘είδωλο’.

αναφέρεται ως φορτίο ‘είδωλο’, η ελκτική δύναμη ως δύναμη ‘είδωλο’ και δίνεται από τη σχέση

$$F = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0(2x)^2} = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0x^2} \quad (12)$$

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Το έργο που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου προς το άπειρο από το σημείο x δίνεται από τη σχέση

$$E(x) = \int_{\infty}^x F dx = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0x}. \quad (13)$$

Η παραπάνω ενέργεια αντιστοιχεί στη δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε απόσταση x από την μεταλλική επιφάνεια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4. Όταν εφαρμόζεται ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο \mathcal{E} (στο παράδειγμά μας στην $-x$ κατεύθυνση), η συνολική δυναμική ενέργεια PE συναρτήσει της απόστασης δίνεται από το άθροισμα

$$PE(x) = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 x} - q|\mathcal{E}|x. \quad (14)$$

Η εξίσωση αυτή έχει μέγιστη τιμή. Το χαμήλωμα του φράγματος Schottky $\Delta\phi$ και η θέση του χαμηλώματος x_m (Σχήμα 2.4), δίνονται από την συνθήκη $d(PE)/dx = 0$, ή

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_0|\mathcal{E}|}} \quad (15)$$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q|\mathcal{E}|}{4\pi\epsilon_0}} = 2|\mathcal{E}|x_m. \quad (16)$$

Από τις σχέσεις 15 και 16 υπολογίζουμε $\Delta\phi = 0.12 V$ και $x_m = 6 nm$ για $\mathcal{E} = 10^5 V/cm$ και $\Delta\phi = 1.2 V$ και $x_m = 1 nm$ για $\mathcal{E} = 10^7 V/cm$. Έτσι, σε υψηλά πεδία το φράγμα Schottky χαμηλώνει αρκετά και το ενεργό έργο εξόδου του μετάλλου για θερμοϊονική εκπομπή ($q\phi_B$) μειώνεται.

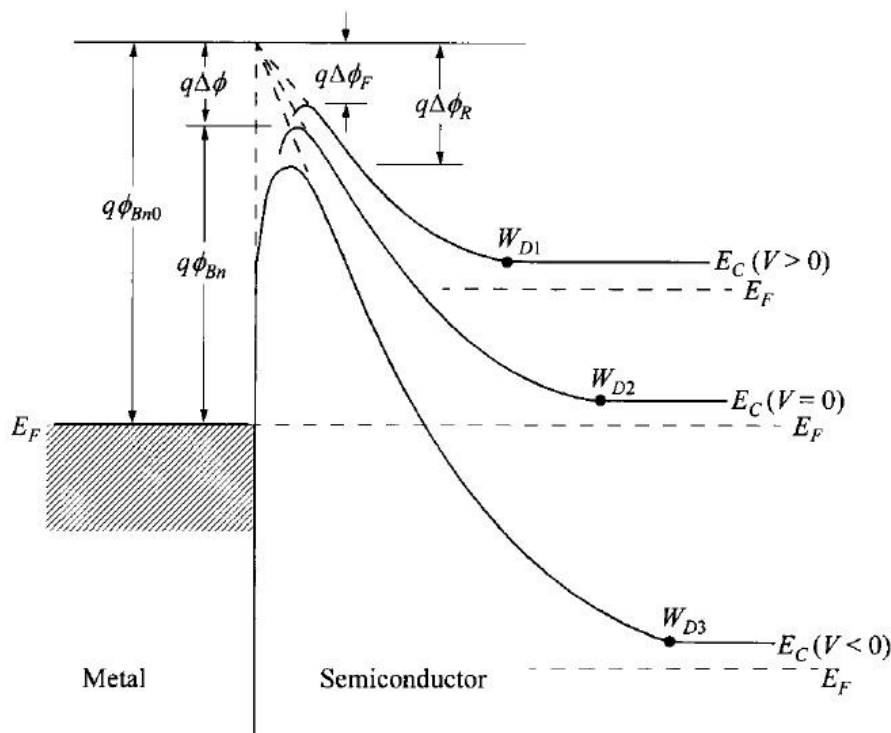
Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν επίσης να ισχύσουν για συστήματα M-H. Ωστόσο, το πεδίο πρέπει να αντικατασταθεί από το κατάλληλο πεδίο στην διεπιφάνεια και η διηλεκτρική τιμή του κενού ϵ_0 από την κατάλληλη διηλεκτρική τιμή ϵ_s χαρακτηριστική του ημιαγωγού, οπότε

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q\mathcal{E}_m}{4\pi\epsilon_s}}. \quad (17)$$

Υπενθυμίζεται ότι το πεδίο σε μία διάταξη M-H δεν είναι μηδέν ακόμα και για μηδενική πόλωση, εξαιτίας της ύπαρξης του πεδίου από τα χωρικά φορτία. Λόγω των μεγάλων τιμών ϵ_s σε ένα σύστημα M-H, το χαμήλωμα του φράγματος είναι μικρότερο από αυτό σε ένα σύστημα μετάλλου – κενού. Για παράδειγμα, για $\epsilon_s = 12\epsilon_0$, η τιμή $\Delta\phi$ όπως υπολογίζεται από την Σχέση 17 είναι μόνο $0.035 V$ για $\mathcal{E} = 10^5 V/cm$ και ακόμα μικρότερη για μικρότερα πεδία. Αν και το χαμήλωμα του

φράγματος είναι μικρό, έχει βαθιά επίδραση στις διαδικασίες μεταφοράς ρεύματος στα συστήματα M-H.

Στο Σχήμα 2.5 αναπαρίστανται τα ενεργειακά διαγράμματα συμπεριλαμβανομένου του φαινομένου Schottky για n-τύπου ημιαγωγό υπό διαφορετικές συνθήκες πόλωσης. Παρατηρούμε ότι για ορθή πόλωση ($V > 0$), το πεδίο και η δύναμη 'είδωλο' είναι μικρότερα και το ύψος του φράγματος $q\phi_{Bn0} - q\Delta\phi_F$ είναι ελαφρώς μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό για μηδενική πόλωση $q\phi_{Bn} = q\phi_{Bn0} - q\Delta\phi$. Για ανάστροφη πόλωση ($V < 0$), το ύψος του φράγματος $q\phi_{Bn0} - q\Delta\phi_R$ είναι ελαφρώς μικρότερο. Στην ουσία, το ύψος του φράγματος εξαρτάται από το δυναμικό πόλωσης.

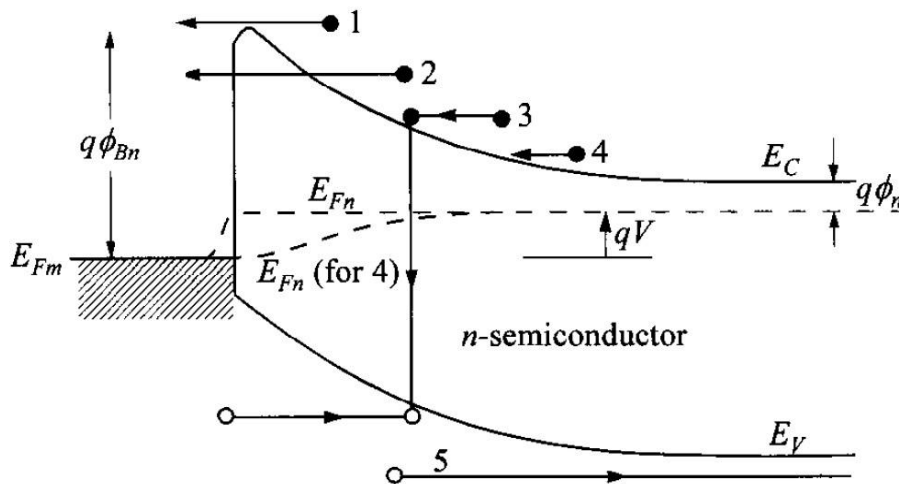


Σχήμα 2.5: Ενεργειακά διαγράμματα για διαφορετικές συνθήκες πόλωσης.

2.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Η μεταφορά ρεύματος στις επαφές M-H πραγματοποιείται κυρίως μέσω των φορέων πλειονότητας σε αντίθεση με τις επαφές p-n όπου υπεύθυνοι είναι οι φορείς μειονότητας. Στο Σχήμα 2.6 φαίνονται 5 διαφορετικές διαδικασίες μεταφοράς υπό ορθή πόλωση (η αντίθετη διαδικασία πραγματοποιείται υπό ανάστροφη πόλωση). Οι 5 διαδικασίες είναι: (1) εκπομπή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο υπερπηδώντας το φράγμα δυναμικού [η κυρίαρχη διαδικασία για διόδους Schottky με ημιαγωγούς με μέτρια συγκέντρωση προσμίξεων (π.χ. Si με $N_D \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) σε μέτριες θερμοκρασίες (π.χ. 300 K)], (2) φαινόμενο σήραγγος (σημαντική για ημιαγωγούς με υψηλή συγκέντρωση προσμίξεων και υπεύθυνη για τις περισσότερες ωμικές επαφές), (3) επανασύνδεση στην περιοχή απογύμνωσης [πανομοιότυπη με την

διαδικασία επανασύνδεσης στις επαφές p-n], (4) διάχυση ηλεκτρονίων στην περιοχή απογύμνωσης και (5) έγχυση οπών από το μέταλλο και διάχυσή τους στον ημιαγωγό (ισοδύναμη με την διαδικασία επανασύνδεσης στην ουδέτερη περιοχή). Επιπροσθέτως, μπορεί να υπάρξει ρεύμα διαρροής στις άκρες λόγω υψηλού ηλεκτρικού πεδίου στην περιφέρεια της επαφής ή ρεύμα στην διεπιφάνεια λόγω ύπαρξης παγίδων.



Σχήμα 2.6: Οι 5 βασικές διαδικασίες μεταφοράς υπό ορθή πόλωση. (1) Θερμιοτική εκπομπή, (2) Φαινόμενο σήραγγος, (3) Επανασύνδεση, (4) Διάχυση ηλεκτρονίων και (5) Διάχυση οπών.

Για ημιαγωγούς υψηλής ευκινησίας (π.χ. Si, GaAs), η μεταφορά μπορεί να περιγραφεί επαρκώς από την θεωρία θερμιοτικής εκπομπής. Παρακάτω θα αναλυθούν οι δύο πρώτες βασικές διαδικασίες μεταφοράς.

2.4.1 Θεωρία Θερμιοτικής Εκπομπής

Η θεωρία θερμιοτικής εκπομπής διέπεται από τις υποθέσεις ότι (1) το ύψος του φράγματος $q\phi_{Bn}$ είναι κατά πολύ μεγαλύτερο της ποσότητας kT , (2) θερμική ισορροπία αποκαθίσταται στο επίπεδο που καθορίζει την εκπομπή και (3) η ύπαρξη ενός δικτύου ροής ρεύματος δεν επηρεάζει την ισορροπία αυτή, έτσι ώστε μπορεί να γίνει η υπέρθεση δύο ροών ρεύματος – μία από το μέταλλο στον ημιαγωγό και η άλλη από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, η κάθε μία με διαφορετικό επίπεδο Fermi (Quasi Fermi Level). Αν η θερμιοτική εκπομπή είναι ο μοναδικός μηχανισμός, τότε το E_{Fn} είναι σταθερό εντός της περιοχής απογύμνωσης (Σχήμα 2.6). Λόγω αυτών των υποθέσεων, το σχήμα του φράγματος είναι ασήμαντο και η ροή ρεύματος εξαρτάται μόνο από το ύψος φράγματος. Η πυκνότητα ρεύματος $J_{s \rightarrow m}$ από τον ημιαγωγό στο μέταλλο δίνεται από την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων με τιμές ενεργειών επαρκείς έτσι ώστε να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού αντίθετα της κατεύθυνσης x :

(18)

$$J_{s \rightarrow m} = \int_{E_F + q\phi_B}^{\infty} q u_x dn$$

όπου $E_{Fn} + q\phi_{Bn}$ είναι η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για θερμιονική εκπομπή εντός του μετάλλου και u_x είναι η ταχύτητα φορέων προς την κατεύθυνση της μεταφοράς. Η πυκνότητα ηλεκτρονίων σε μία οριακή ενεργειακή έκταση δίνεται από

(19)

$$dn = N(E)F(E)dE = \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left(-\frac{E - E_c + q\phi_n}{kT}\right) dE$$

όπου $N(E)$ και $F(E)$ η πυκνότητα καταστάσεων και η συνάρτηση επιμερισμού, m^* η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου στον ημιαγωγό και $q\phi_n$ η ποσότητα ($E_c - E_F$).

Αν απαιτηθεί ότι όλες οι ενέργειες των ηλεκτρονίων στη ΖΑ είναι κινητικές ενέργειες, τότε:

(20)

$$E - E_c = \frac{1}{2} m^* u^2$$

(21)

$$dE = m^* u du$$

(22)

$$\sqrt{E - E_c} = u \sqrt{m^*/2}$$

(23)

$$(20) \stackrel{(22)}{\implies} dn = 2 \left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m^* u^2}{2kT}\right) (4\pi u^2 du).$$

Η (23) μας δίνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου που έχουν ταχύτητες μεταξύ u και $u + du$ προς όλες τις κατευθύνσεις. Αν η ταχύτητα αναλυθεί στις συνιστώσες τις με την συνιστώσα x παράλληλη στην κατεύθυνση της μεταφοράς, τότε

(24)

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2.$$

Μέσω του μετασχηματισμού $4\pi u^2 du = du_x du_y du_z$ και μέσω των (18), (23) και (24):

(25)

$$J_{s \rightarrow m} = 2q \left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{kT}\right) \int_{u_{0x}}^{\infty} u_x \exp\left(-\frac{m^* u_x^2}{2kT}\right) du_x$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* u_y^2}{2kT}\right) du_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* u_z^2}{2kT}\right) du_z$$

$$= \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{q\varphi_n}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m^* u_{0x}^2}{2kT}\right).$$

Η ταχύτητα u_{0x} είναι η ελάχιστη απαιτούμενη ταχύτητα στην κατεύθυνση x για να υπερπηδηθεί το φράγμα και δίνεται από

$$\frac{1}{2} m^* u_{0x}^2 = q(\psi_{bi} - V). \quad (26)$$

Η (25) $\xrightarrow{(26)}$

$$J_{s \rightarrow m} = \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{q\varphi_{Bn}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)$$

$$= A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\varphi_{Bn}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (27)$$

και

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (28)$$

όπου k η σταθερά Boltzmann και h η σταθερά Planck, είναι η ενεργός σταθερά Richardson για θερμοϊονική εκπομπή, αμελώντας τις επιδράσεις των σκεδάσεων των οπτικών φωνονίων και των κβαντομηχανικών ανακλάσεων. Για ελεύθερα ηλεκτρόνια ($m^* = m_0$) η σταθερά Richardson A είναι $120 \text{ A/cm}^2/\text{K}^2$. Όταν λαμβάνεται υπόψη το χαμήλωμα από την δύναμη 'είδωλο', το ύψος του φράγματος φ_{Bn} στην (27) μειώνεται κατά $\Delta\varphi$.

Για ημιαγωγούς με ισοτροπική ενεργό μάζα στο χαμηλότερο ελάχιστο της ΖΑ όπως στο n-τύπου GaAs, $A^*/A = m^*/m_0$ όπου m_0 η μάζα ελεύθερου ηλεκτρονίου. Για ημιαγωγούς πολλαπλών ζωνών η κατάλληλη τιμή της σταθεράς Richardson A^* σχετιζόμενη με ένα ενεργειακό ελάχιστο της ΖΑ δίνεται από

$$\frac{A_1^*}{A} = \frac{1}{m_0} \sqrt{l_1^2 m_y^* m_z^* + l_2^2 m_z^* m_x^* + l_3^2 m_x^* m_y^*} \quad (29)$$

όπου l_1, l_2, l_3 τα διανύσματα θέσης και m_x^*, m_y^*, m_z^* οι συνιστώσες του τανυστή ενεργού μάζας.

Για το Si το ελάχιστο της ZA συμβαίνει για τις διευθύνσεις $\langle 100 \rangle$, $m_l^* = 0.98m_0$ και $m_t^* = 0.19m_0$. Η ελάχιστη τιμή A^* συμβαίνει για τις διευθύνσεις $\langle 100 \rangle$:

$$\left(\frac{A^*}{A}\right)_{n-Si\langle 100 \rangle} = \frac{2m_t^*}{m_0} + \frac{4\sqrt{m_l^*m_t^*}}{m_0} = 2.1. \quad (30)$$

Στις διευθύνσεις $\langle 111 \rangle$ όλα τα ελάχιστα συνεισφέρουν ισοδύναμα στο ρεύμα, αποδίδοντας την μέγιστη τιμή A^* :

$$\left(\frac{A^*}{A}\right)_{n-Si\langle 111 \rangle} = \frac{6}{m_0} \sqrt{\frac{(m_t^*)^2 + 2m_l^*m_t^*}{3}} = 2.2. \quad (31)$$

Για οπές στο Si και στο GaAs, τα δύο ενεργειακά μέγιστα για $\mathbf{k} = 0$ δίνουν προσεγγιστικά ισοτροπική ροή ρεύματος για ελαφριές και τις βαριές οπές. Προσθέτοντας τα ρεύματα σε αυτούς τους φορείς παίρνουμε

$$\left(\frac{A^*}{A}\right)_{p-type} = \frac{m_{lh}^* + m_{hh}^*}{m_0}. \quad (32)$$

Στον Πίνακα 2.1 δίνονται οι τιμές A^*/A για το Si και GaAs.

Πίνακας 2.1: Τιμές A^*/A

Semiconductor	Si	GaAs	
<i>p</i> -type	0.66	0.62	
<i>n</i> -type $\langle 100 \rangle$	2.1	0.063 (low field)	0.55 (high field)
<i>n</i> -type $\langle 111 \rangle$	2.2	”	”

Αφού το ύψος του φράγματος για τα ηλεκτρόνια που κινούνται από το μέταλλο στον ημιαγωγό παραμένει το ίδιο υπό δυναμικό πόλωσης, η ροή ρεύματος παραμένει ανεπηρέαστη από την εφαρμοζόμενη τάση. Έτσι, θα πρέπει να είναι ίση με την ροή ρεύματος από τον ημιαγωγό στο μέταλλο όταν επιβληθεί θερμική ισορροπία (π.χ. όταν $V=0$). Το ρεύμα αυτό προκύπτει αν στην (27) θέσουμε $V=0$,

$$J_{s \rightarrow m} = -A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{kT}\right). \quad (33)$$

Η συνολική πυκνότητα ρεύματος δίνεται από το άθροισμα των (27), (33):

$$J_n = \left[A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] = J_{TE} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (34)$$

όπου

$$J_{TE} \equiv A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{kT}\right). \quad (35)$$

Μία εναλλακτική προσέγγιση για την εξαγωγή του ρεύματος από θερμοϊονική εκπομπή είναι η ακόλουθη: Χωρίς την αποσυναρμολόγηση των συνιστωσών της ταχύτητας, μόνο ηλεκτρόνια με ενέργειες μεγαλύτερες του φράγματος θα συνεισφέρουν στο ρεύμα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων αυτών δίνεται από:

$$n = N_c \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V)}{kT}\right]. \quad (36)$$

Είναι γνωστό ότι για μία κατανομή Maxwell των ταχυτήτων, το ρεύμα από τυχαίες κινήσεις των φορέων δια μέσου ενός επιπέδου δίνεται από

$$J = nq \frac{u_{ave}}{4} \quad (37)$$

όπου u_{ave} είναι η μέση θερμική ταχύτητα

$$u_{ave} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}}. \quad (38)$$

(37) $\xrightarrow{(36),(38)}$

$$J = \frac{4(kT)^2 q \pi m^*}{h^3} \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V)}{kT}\right]. \quad (39)$$

2.4.2 Ρεύμα Σήραγγος

Για ημιαγωγούς με υψηλή συγκέντρωση προσμίξεων ή/και για χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες, το ρεύμα σήραγγος γίνεται σημαντικότερο. Το ρεύμα σήραγγος $J_{s \rightarrow m}$ από τον ημιαγωγό στο μέταλλο είναι ανάλογο με τον συντελεστή κβαντικής

διέλευσης πολλαπλασιασμένο με την πιθανότητα κατάληψης στον ημιαγωγό και την πιθανότητα μη κατάληψης στο μέταλλο, οπότε

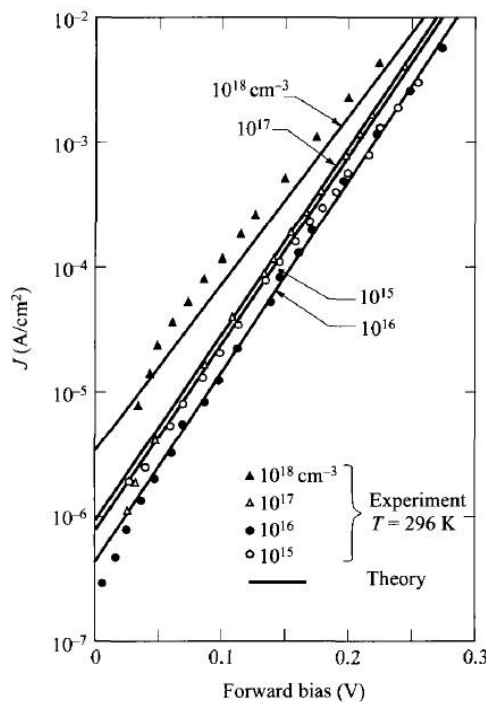
$$J_{s \rightarrow m} = \frac{A^{**} T^2}{kT} \int_{E_{Fm}}^{q\phi_{Bn}} F_s T(E) (1 - F_m) dE. \quad (40)$$

F_s και F_m είναι οι συναρτήσεις κατανομών Fermi – Dirac για τον ημιαγωγό και το μέταλλο αντίστοιχα και $T(E)$ η πιθανότητα διέλευσης η οποία εξαρτάται από το πλάτος του φράγματος σε συγκεκριμένη ενέργεια. Αντίστοιχη έκφραση για $J_{m \rightarrow s}$ είναι η ίδια εξίσωση με τα F_s και F_m αντεστραμμένα.

Η συνολική πυκνότητα ρεύματος που περιέχει το ρεύμα από θερμοϊονική εκπομπή και σήραγγος, μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση

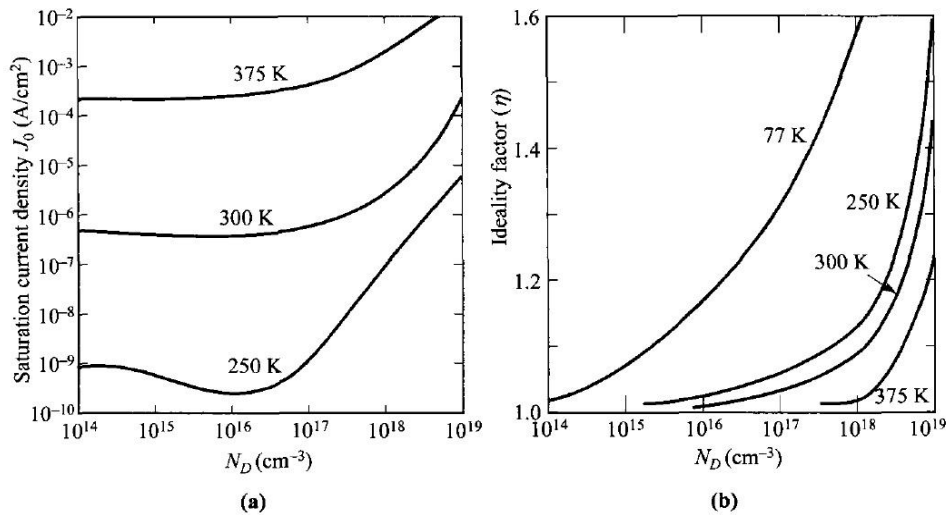
$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (41)$$

Όπου J_0 η πυκνότητα ρεύματος κόρου (για $V=0$) και η ο παράγοντας ιδανικότητας, σχετιζόμενος με την κλίση (Σχήμα 2.7). Για ελάχιστο ή καθόλου ρεύμα σήραγγος ή για επανασύνδεση στην περιοχή απογύμνωσης, η τιμή J_0 καθορίζεται από την θερμοϊονική εκπομπή και η τιμή η τείνει στην μονάδα. Για υψηλές συγκεντρώσεις προσμίξεων ή/και για χαμηλές θερμοκρασίες, το φαινόμενο σήραγγος λαμβάνει χώρα και οι δύο παραπάνω τιμές αυξάνουν.



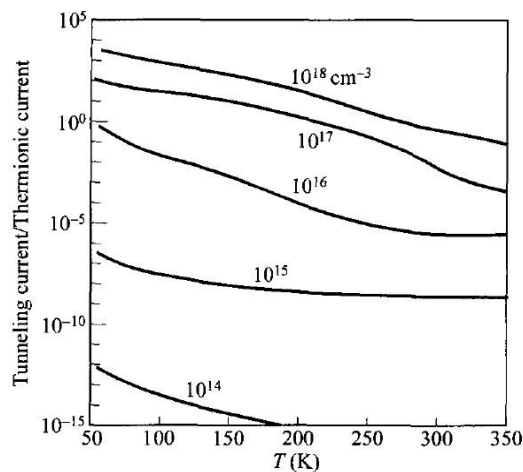
Σχήμα 2.7: Θεωρητικές και πειραματικές χαρακτηριστικές J-V για φράγματα Schottky Au-Si.

Στο Σχήμα 2.8, παρουσιάζονται η πυκνότητα ρεύματος κόρου J_0 καθώς επίσης και ο παράγοντας ιδανικότητας η για διόδους Au-Si σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Παρατηρούμε ότι για $N_D \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ η πυκνότητα ρεύματος παραμένει σταθερή, αλλά αρχίζει να αυξάνεται για μεγαλύτερες τιμές προσμίξεων. Ο παράγοντας η τείνει στη μονάδα για χαμηλές τιμές προσμίξεων και υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, απομακρύνεται από τη μονάδα όταν οι τιμές προσμίξεων αυξάνονται ή η τιμή της θερμοκρασίας μειώνεται.



Σχήμα 2.8: (a) Πυκνότητα ρεύματος κόρου συναρτήσει συγκέντρωσης προσμίξεων και (b) παράγοντας ιδανικότητας η συναρτήσει συγκέντρωσης προσμίξεων για διόδους Schottky Au-Si.

Στο Σχήμα 2.9 αναπαρίσταται ο λόγος του ρεύματος σήραγγος προς το θερμοϊονικό ρεύμα για διόδους Au-Si. Για $N_D \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ και $T \geq 300 \text{ K}$, ο λόγος είναι αρκετά μικρότερος της μονάδας. Ωστόσο, για μεγαλύτερες τιμές προσμίξεων και χαμηλότερες τιμές θερμοκρασιών, ο λόγος γίνεται αρκετά μεγαλύτερος της μονάδας, υποδεικνύοντας ότι πλέον κυριαρχεί το ρεύμα σήραγγος.



Σχήμα 2.9: Λόγος ρεύματος σήραγγος προς θερμοϊονικό ρεύμα για διόδους Au-Si.

2.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΨΟΥΣ ΦΡΑΓΜΑΤΟΣ

Υπάρχουν τέσσερις μέθοδοι για τη μέτρηση του ύψους φράγματος μίας επαφής M-H: (1) ρεύματος - τάσης, (2) ενεργοποίησης - ενέργειας, (3) χωρητικότητας - τάσης και (4) φωτοηλεκτρικές μέθοδοι. Παρακάτω θα αναλυθεί μόνο η πρώτη.

2.5.1 Μέτρηση Τάσης – Ρεύματος

Για μέτριες τιμές προσμίξεων, οι χαρακτηριστικές I-V για ορθή κατεύθυνση με $V > 3kT/q$ δίνεται από

$$J = A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{B0}}{kT}\right) \exp\left[\frac{q(\Delta\phi + V)}{kT}\right]. \quad (42)$$

Επειδή A^{**} και $\Delta\phi \leq V$, η χαρακτηριστική $J - V$ δίνεται από την εξίσωση $J = J_0 \exp(qV/\eta kT)$ όπου η ο παράγων ιδανικότητας:

$$\eta \equiv \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln J)} = \left[1 + \frac{d\Delta\phi}{dV} + \frac{kT}{q} \frac{d(\ln A^{**})}{dV}\right]^{-1}. \quad (43)$$

Στο Σχήμα 2.10, αναπαρίστανται δύο παραδείγματα όπου $\eta = 1.02$ για την δίοδο W-Si και $\eta = 1.04$ για την δίοδο W-GaAs. Η εξαγόμενη τιμή της πυκνότητας ρεύματος για μηδενική πόλωση είναι το ρεύμα κόρου J_0 και το ύψος του φράγματος δίνεται από την εξίσωση

$$\phi_{Bn} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^{**}T^2}{J_0}\right). \quad (44)$$

Η θεωρητική σχέση μεταξύ J_0 και ϕ_B (ϕ_{Bn} ή ϕ_{Bp}) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αναπαρίστανται στο Σχήμα 2.11 για $A^{**} = 120 \text{ A/cm}^2 - \text{K}^2$. Για άλλες τιμές της σταθεράς A^{**} , αρκούν παράλληλες ευθείες για την εξαγωγή της κατάλληλης σχέσης. Για την αντίθετη κατεύθυνση, η επικρατούσα εξάρτηση της τάσης, οφείλεται κυρίως στο χαμήλωμα του φράγματος Schottky, ή

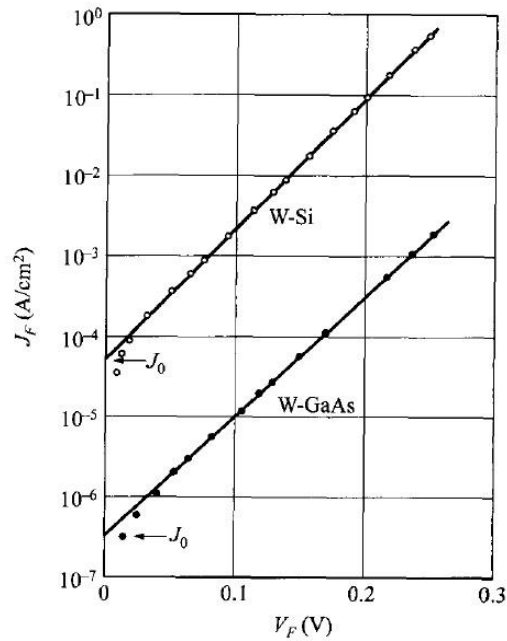
$$J_R \approx J_0 \approx A^{**}T^2 \exp\left[-\frac{q(\phi_{B0} - \sqrt{q\mathcal{E}_m/4\pi\epsilon_s})}{kT}\right] \quad (45)$$

Όπου

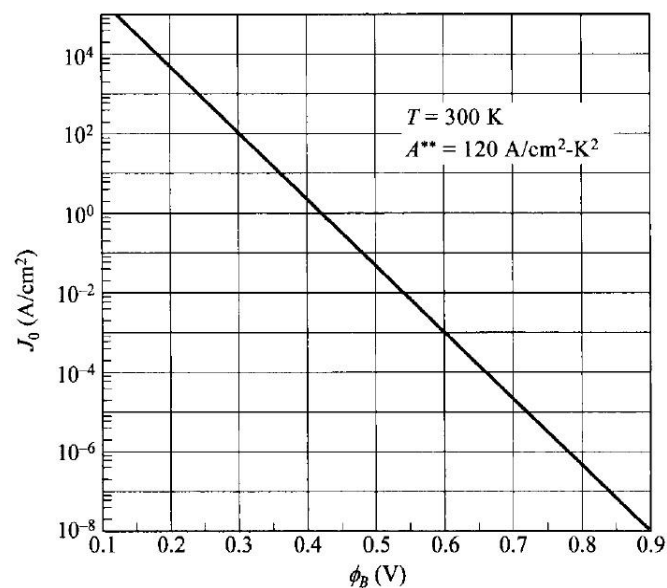
(46)

$$\varepsilon_m = \sqrt{\frac{2qN_D}{\varepsilon_s} \left(V_R + \psi_{bi} - \frac{kT}{q} \right)}$$

Αν το ύψος φράγματος $q\phi_{Bn}$ είναι επαρκώς μικρότερο από το ενεργειακό κενό έτσι ώστε το ρεύμα από επανασύνδεση στην περιοχή απογύμνωσης να είναι μικρό συγκρινόμενο με το ρεύμα εκπομπής Schottky, τότε το ανάστροφο ρεύμα θα αυξάνει σταδιακά με ανάστροφη πόλωση όπως δίνεται στην (45) λόγω του χαμηλώματος από την δύναμη 'είδωλο'.

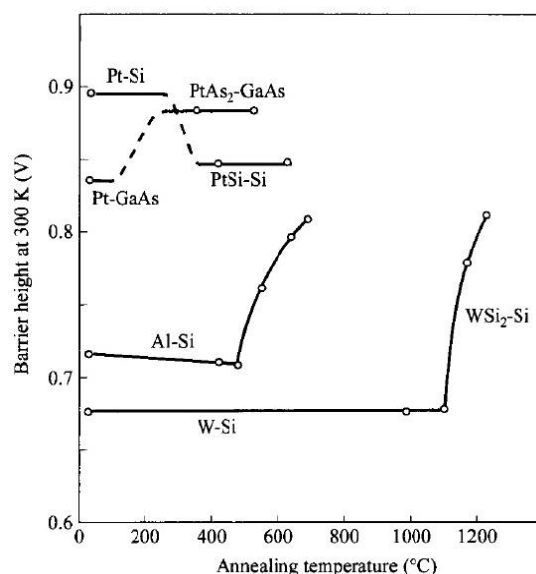


Σχήμα 2.10: Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει εφαρμοζόμενης τάσης για διόδους W-GaAs.



Σχήμα 2.11: Θεωρητικές τιμές πυκνότητας ρεύματος κόρου σε 300 K συναρτήσει ύψους φράγματος για $A^{**} = 120 \text{ A/cm}^2 - \text{K}^2$.

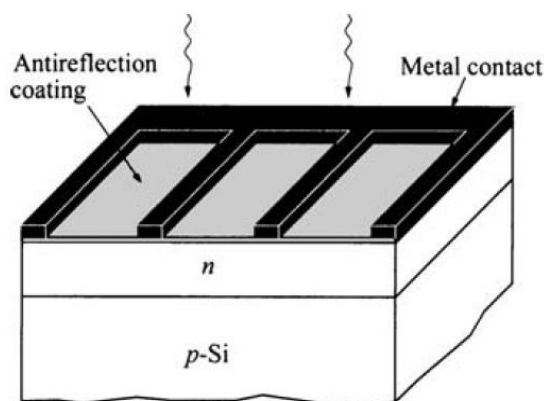
σταθερό μέχρι η θερμοκρασία ανόπτησης υπερβεί τους 1000 °C όπου και σχηματίζεται WSi_2 .



Σχήμα 2.12: Ύψη φραγμάτων σε n-τύπου Si και GaAs μετρημένα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά από ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

2.6 ΦΡΑΓΜΑ SCHOTTKY ΣΤΑ ΗΛΙΑΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ

Σε ένα ηλιακό κύτταρο, το μέταλλο πρέπει να είναι αρκετά λεπτό έτσι ώστε να επιτρέπει να φτάνει στον ημιαγωγό μία ουσιαστική ποσότητα φωτός. Φως μικρού μήκους κύματος που εισέρχεται στον ημιαγωγό, απορροφάται από κυρίως στην περιοχή απογύμνωσης. Φως μεγάλου μήκους κύματος απορροφάται στην ουδέτερη περιοχή, δημιουργώντας έτσι ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών όπως σε μία επαφή p-n. Για εφαρμογές ηλιακών κυττάρων, η διέγερση των φορέων από το μέταλλο στον ημιαγωγό συνεισφέρει λιγότερο του 1% του συνολικού φωτορεύματος οπότε δεν λαμβάνεται υπόψη.



Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση ηλιακού κυττάρου p-n επαφής Si.

Τα πλεονεκτήματα των επαφών Schottky είναι: (1) διαδικασίες χαμηλών θερμοκρασιών επειδή δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για διάχυση ή ανόπτηση, (2) προσαρμόσιμες σε πολυκρυσταλλικά και λεπτών υμενίων ηλιακά κύτταρα, (3) υψηλή αντίσταση στην ακτινοβολία λόγω υψηλού ηλεκτρικού πεδίου κοντά στην επιφάνεια, (4) υψηλό ρεύμα εξαγωγής και φασματική απόκριση, επειδή η ύπαρξη μιας περιοχής απογύμνωσης στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορεί να μειώσει τα φαινόμενα χαμηλής διάρκειας ζωής και ταχύτητας επανασύνδεσης κοντά στην επιφάνεια.

Οι δύο μεγάλες συνεισφορές στο φωτόρευμα προέρχονται από την περιοχή απογύμνωσης και από την ουδέτερη περιοχή του υποστρώματος. Η συλλογή από την περιοχή απογύμνωσης είναι παρόμοια με αυτή σε μία επαφή p-n, οδηγώντας σε ένα φωτόρευμα:

$$J_{dr} = qT(\lambda)\varphi(\lambda)[1 - \exp(-\alpha W_D)] \quad (47)$$

όπου $T(\lambda)$ είναι ο συντελεστής διαπερατότητας του μετάλλου. Το φωτόρευμα από την περιοχή του υποστρώματος δίνεται από την σχέση

$$J_n = qD_n \left(\frac{dn_p}{dx} \right)_{x_j+W_D} = \frac{q\varphi T(\lambda)\alpha L_n}{a^2 L_n^2 - 1} \exp[-\alpha W_D] * \left\{ \begin{array}{l} aL_n \\ \frac{(S_n L_n / D_n) [\cosh(H'/L_n) - \exp(-\alpha H')] + \sinh(H'/L_n) + \alpha L_n \exp(-\alpha H')]}{(S_n L_n / D_n) \sinh(H'/L_n) + \cosh(H'/L_n)} \end{array} \right\} \quad (48)$$

όπου H' η ουδέτερη περιοχή του υποστρώματος. Αν η πίσω επαφή είναι ωμική και το πάχος της διάταξης είναι αρκετά μεγαλύτερο από το μήκος διάχυσης $H' \gg L_p$, το φωτόρευμα από την περιοχή του υποστρώματος απλοποιείται σε

$$J_n = qT(\lambda)\varphi(\lambda) \frac{\alpha L_n}{\alpha L_n + 1} \exp(-\alpha W_D). \quad (49)$$

Το συνολικό φωτόρευμα ισούται με το άθροισμα των (47) και (49).

Οι χαρακτηριστικές I-V μιας επαφής Schottky υπό φωτισμό δίνονται από

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (50)$$

και

(51)

$$I_s = AA^{**}T^2 \exp\left(\frac{q\phi_B}{kT}\right)$$

Για τα περισσότερα συστήματα Μ-Η κατασκευασμένα σε ομοιόμορφα εμπλουτισμένα υποστρώματα, το μέγιστο ύψος φράγματος είναι περίπου $2/3(E_g)$. Συνεπώς, το δυναμικό είναι χαμηλότερο από αυτό μιας επαφής p-n, οπότε η V_{oc} είναι επίσης χαμηλότερη. Ωστόσο, το ύψος φράγματος μπορεί να αυξηθεί μέχρι το ενεργειακό χάσμα εισάγοντας ένα λεπτό, βαριά εμπλουτισμένο στρώμα (10 nm) αντίθετου τύπου κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] S. M. Sze, Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1981.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΑΛΚΟΥ, ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι ιδιότητες των δύο μετάλλων (Cu, Al) που χρησιμοποιήθηκαν για τις μεταλλικές επαφές, γίνεται σύγκριση μεταξύ τους και στη συνέχεια παρουσιάζονται οι ιδιότητες των οξειδίων των μετάλλων που εναποτέθηκαν ως ενδιάμεσο υμένιο, δηλαδή του οξειδίου του Βολφραμίου (WO_3), Τανταλίου (Ta_2O_5) και Μολυβδαινίου (MoO_3).

3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

3.2.1 Χαλκός

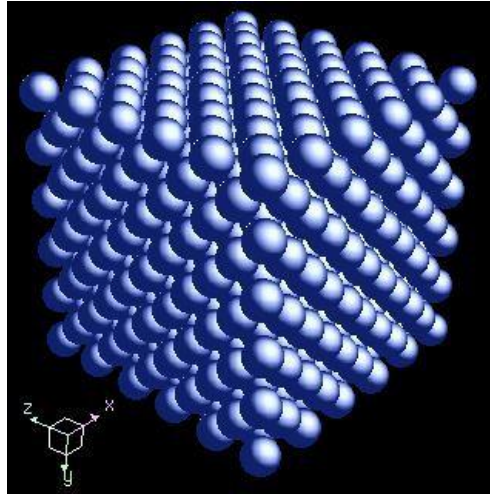
Ο χαλκός [1] είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Cu και ατομικό αριθμό 29. Βρίσκεται στην 11^η ομάδα του περιοδικού πίνακα και στην 4^η περίοδο και ανήκει στα μέταλλα μεταπτώσεως. Έχει χρώμα ερυθρωπό και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη ενώ είναι μαλακός (σκληρότητα 3 στην κλίμακα Mohs), δύστηκτος (σ. τήξης 1084 °C, σημείο βρασμού 2562 °C) και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας (θερμική αγωγιμότητα 401 W*m⁻¹K⁻¹) και του ηλεκτρισμού (ειδική αντίσταση 1.7 μΩ*cm στους 20 °C). Η πυκνότητα του είναι 8.96 g*cm⁻³ ενώ εμφανίζεται με τέσσερις αριθμούς οξείδωσης: +1, +2, +3 και +4. Η κρυσταλλική του δομή είναι κυβικού εδροκεντρωμένου (fcc) (α=3.61 nm) (Σχήμα 3.1) ενώ η ηλεκτρονική του δομή είναι: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s¹.

Σε νανοδομημένα υμένια χαλκού οι ειδικές αντιστάσεις είναι μεγαλύτερες από ότι του μαζικού (bulk) υλικού (1.7 μΩ*cm) και αυξάνουν μη γραμμικά καθώς οι διαστάσεις των νανοδομών μειώνονται [2,5]. Καθώς οι διαστάσεις των δομών αυτών πλησιάζουν το μήκος της ελεύθερης διαδρομής του χαλκού σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 40 nm) [3,4,5] η συμβολή της σκέδασης από την επιφάνεια και από τα όρια των κόκκων (grain boundaries) γίνεται σημαντική, αυξάνοντας την ειδική αντίσταση.

3.2.2 Αλουμίνιο

Το αλουμίνιο [6] είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Al και ατομικό αριθμό 13. Βρίσκεται στην 13^η ομάδα του περιοδικού πίνακα και στην 3^η περίοδο και ανήκει στα μέταλλα μεταπτώσεως. Έχει χρώμα ασημί έως και αμβλύ γκρι ανάλογα την

τραχύτητα της επιφάνειας, ενώ είναι μαλακό όπως ο χαλκός (σκληρότητα 2.75 στην κλίμακα Mohs), όχι και τόσο δύστηκτο (σ. τήξης 660 °C, σημείο βρασμού 2519 °C) λιγότερο καλός αγωγός της θερμότητας (θερμική αγωγιμότητα 237 W*m⁻¹K⁻¹) και του ηλεκτρισμού (ειδική αντίσταση 2.8 μΩ*cm στους 20 °C). Η πυκνότητα του είναι 2.70 g*cm⁻³ ενώ εμφανίζεται με τρεις αριθμούς οξειδωσης: +1, +2 και +3. Η κρυσταλλική του δομή είναι κυβικού εδροκεντρωμένου (fcc) (α=4.05 nm) (Σχήμα 3.1) ενώ η ηλεκτρονική του δομή είναι: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p¹.



Σχήμα 3.1: Κρυσταλλογραφική δομή χαλκού και αλουμινίου.

3.2.3 Σύγκριση Χαλκού-Αλουμινίου

Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα του χαλκού, σε σχέση με το Al, είναι η μικρή ειδική αντίστασή του (~1.7 μΩ*cm) (Πίνακας 3.1), η οποία επιτρέπει μείωση της καθυστέρησης RC και άρα ταχύτερη διάδοση σημάτων καθώς και βελτιωμένη απόδοση μικροεπεξεργαστών και γρήγορων στατικών μνημών RAM [7-9, 5].

Πίνακας 3-1: Πίνακας ειδικών αντιστάσεων των μετάλλων Ag, Cu, Au, Al και W.

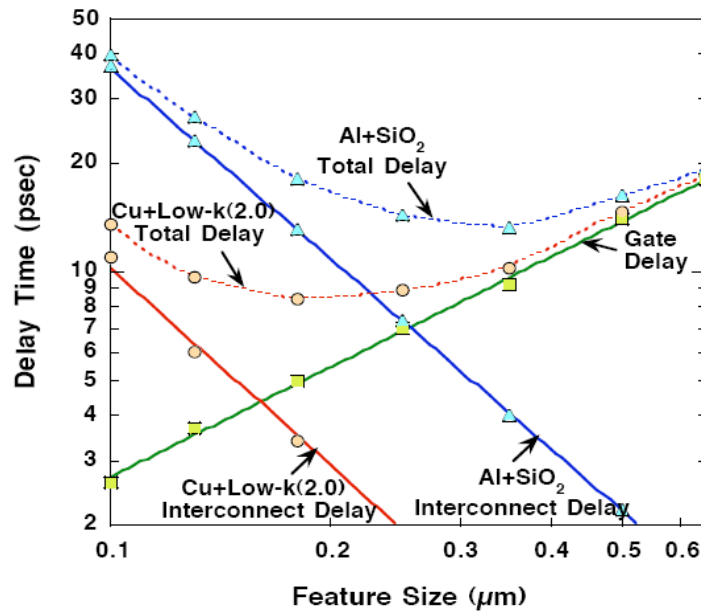
Μέταλλο	Ειδική αντίσταση (μΩ*cm)
Ag	1.63
Cu	1.67
Au	2.35
Al	2.67
W	5.65

Η σχέση που δίνει τη καθυστέρηση RC [9, 5] φαίνεται παρακάτω ενώ στο Σχήμα 3.2 φαίνεται η μεταβολή του χρόνου καθυστέρησης σε σχέση με τη διάσταση των δομών

φαίνεται η μεταβολή του χρόνου καθυστέρησης σε σχέση με τη διάσταση των δομών όπου βλέπουμε τη διαφορά του χαλκού έναντι του αλουμινίου,

$$RC = \frac{\rho}{t_M} \frac{L^2 \epsilon_{ILD}}{t_{ILD}}$$

όπου ρ , t_M , και L είναι η ειδική αντίσταση, το πάχος και το μήκος των διασυνδέσεων, ενώ ϵ_{ILD} και t_{ILD} είναι η διηλεκτρική σταθερά και το πάχος του διηλεκτρικού.



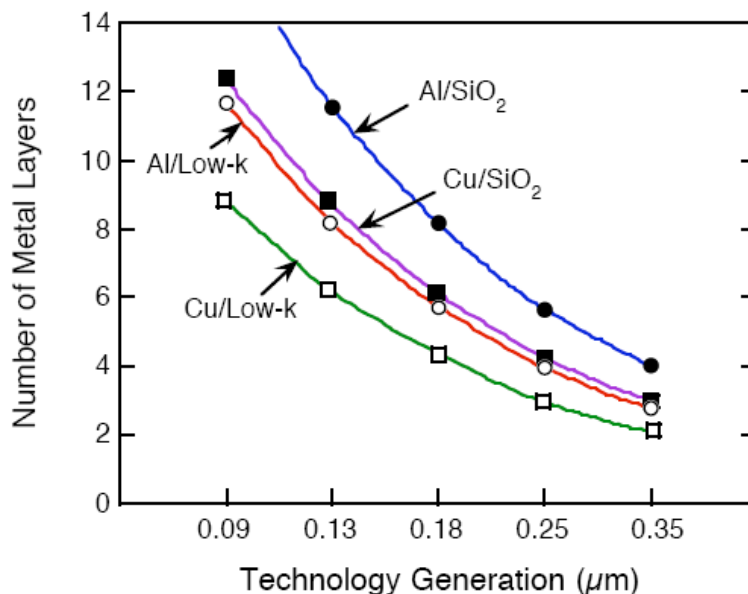
Σχήμα 3.2: Μεταβολή του χρόνου καθυστέρησης σε σχέση με τη διάσταση των δομών.

Ακόμη ένας λόγος για τον οποίο ο χαλκός συνιστάται ως ένα από τα πιο ελκυστικά υλικά στη μικροηλεκτρονική βιομηχανία, είναι η εξαιρετικά υψηλή αντίσταση του σε ηλεκτρομετανάστευση [10-12, 5]. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται γραμμές χαλκού που επιτρέπουν πολύ μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος (π.χ. κυκλώματα με τρανζίστορες υψηλής ισχύος).

Πίνακας 3.2: Σημεία συγκρίσεως Al και Cu που δεικνύουν τη μεγαλύτερη ευκολία για ηλεκτρομετανάστευση στο αλουμίνιο.

	Al	Cu
Melting point	660 °C	1083 °C
E _a for lattice diffusion	1.4 eV	2.2 eV
E _a for grain boundary diffusion	0.4-0.8 eV	0.7-1.2 eV

Οι διασυνδέσεις στα σύγχρονα ολοκληρωμένα κυκλώματα (Ο.Κ.) γίνονται όπως προαναφέραμε με χαλκό χρησιμοποιώντας την λεγόμενη δαμασκηγή τεχνολογία [13, 5]. Η τεχνολογία αυτή συνίσταται διότι οι διάφορες χημικές ενώσεις που μπορεί να σχηματίσει ο χαλκός έχουν μικρή πτητικότητα και επομένως είναι αδύνατη η χρήση μεθόδων ξηρής εγχάραξης. Στη συγκεκριμένη τεχνική αντί της εναπόθεσης και εγχάραξης μετάλλου με ακόλουθη εναπόθεση διηλεκτρικού, γίνεται πρώτα η εναπόθεση διηλεκτρικού και η εγχάραξή του για το σχηματισμό «αυλακιών» (trenches), τα οποία γεμίζονται από μέταλλο που στη συνέχεια υφίσταται χημικό-μηχανικό γυάλισμα (Chemical Mechanical Polishing, CMP) [14-16, 5] ώστε ο χαλκός να μείνει μόνο μέσα στα εγχαραγμένα «αυλάκια» και όχι πάνω στην επιφάνεια. Στη συνέχεια ακολουθεί εναπόθεση διηλεκτρικού υλικού για την απομόνωση των διασυνδέσεων. Χρησιμοποιώντας την παραπάνω τεχνική παρακάμπτεται το εμπόδιο της εγχάραξης του χαλκού. Η χρήση διασυνδέσεων χαλκού σε συνδυασμό με τη χρήση διηλεκτρικών μικρής διηλεκτρικής σταθεράς μειώνει το κόστος κατασκευής των ICs γιατί μειώνει τον αριθμό επιπέδων επιμετάλλωσης όπως είδαμε πιο πάνω.



Σχήμα 3.3: Σύγκριση του αριθμού στρωμάτων επιμετάλλωσης με χρήση Cu και Al στις διασυνδέσεις.

Στο Σχήμα 3.3 φαίνεται η μεταβολή του αριθμού των επιπέδων επιμετάλλωσης που προσφέρει ο χαλκός σε σχέση με το αλουμίνιο. Λόγω της μικρότερης ειδικής αντίστασης και των υλικών με χαμηλότερες διηλεκτρικές σταθερές, έχουμε μείωση του αριθμού των επιπέδων επιμετάλλωσης καθώς περισσότερες γραμμές μπορούν να τοποθετηθούν σε λιγότερα επίπεδα μετάλλου χωρίς να αυξηθεί υπερβολικά η συνολική αντίσταση R και χωρητικότητα C της γραμμής μεταφοράς και συνεπώς η σταθερά χρόνου RC να πάρει χαμηλές τιμές.

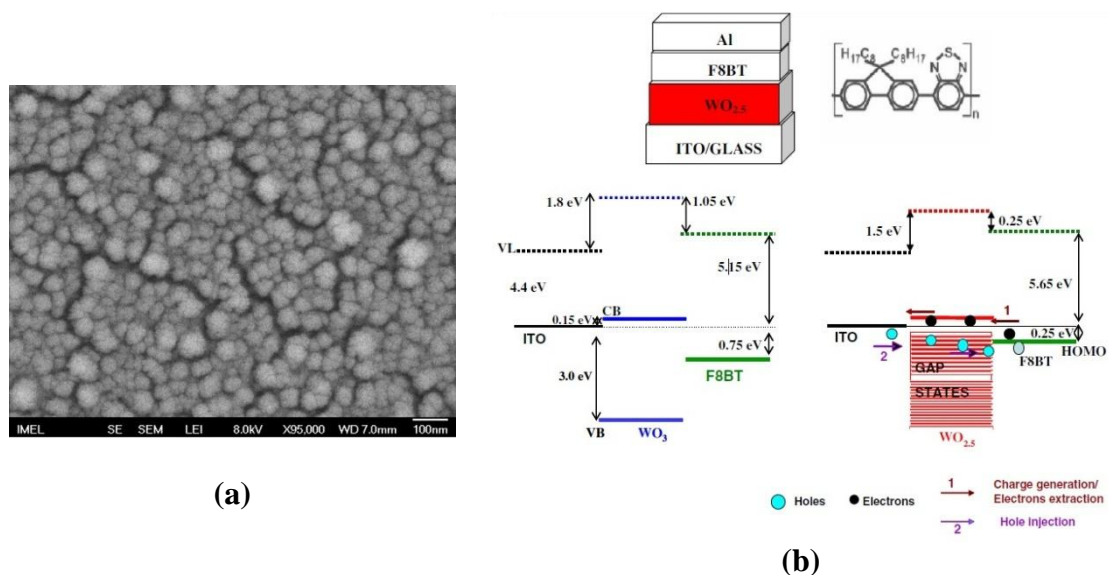
3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.3.1 Οξείδιο του Βολφραμίου (WO₃)

Λεπτά υμένα WO₃ χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών σήμερα. Το υλικό αυτό είναι ημιαγωγός n-τύπου ενεργειακού χάσματος E_g = 3.2 eV [17, 18]. Ενδεικτικές εφαρμογές όπου συναντάται είναι:

- Εύκαμπτες ηλεκτροχρωμικές οθόνες [19].
- OLEDs για χαμηλότερη κατανάλωση [17] και καλύτερης απόδοσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής ηλεκτρονίων και οπών [20].
- Αισθητήρες αερίων [18, 21-22].
- Αντιανακλαστικές επιστρώσεις [23].

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.4), παρατίθεται εικόνα SEM στοιχειομετρικού WO₃ καθώς επίσης και ο μηχανισμός έγχυσης οπών σε μία OLED.

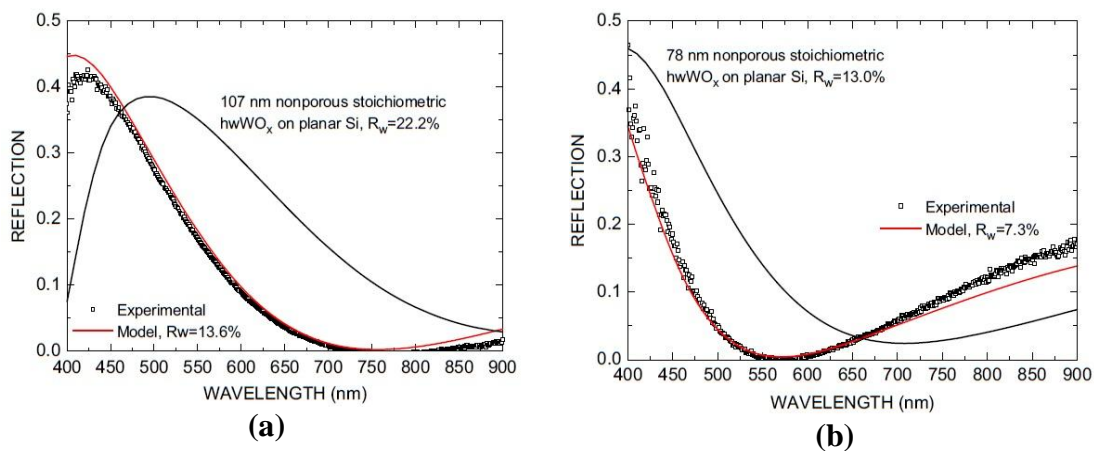


Σχήμα 3.4: (a) Εικόνα SEM στοιχειομετρικού WO₃ και (b) μηχανισμός έγχυσης οπών σε μία OLED.

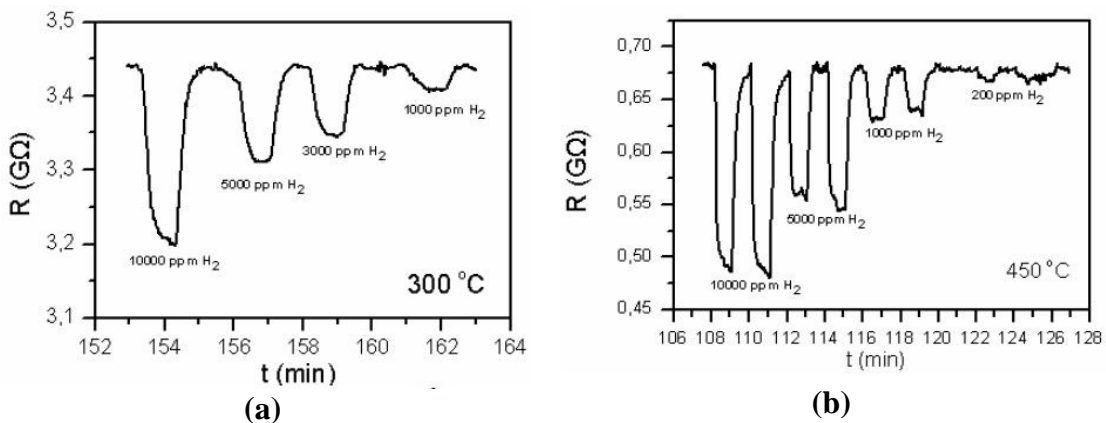
Σε ότι αφορά τις αντιανακλαστικές επιστρώσεις, ο δείκτης διάθλασης του οξειδίου εξαρτάται από την στοιχειομετρία, το πάχος και τα κενά εντός του υμενίου. Στο Σχήμα 3.5 αναπαρίσταται η ανάκλαση συναρτήσει του μήκους κύματος για υμένα WO_x 107 nm και 78 nm σε υπόστρωμα Si. Παρατηρούμε ότι τα πειραματικά αποτελέσματα ανταποκρίνονται πλήρως με το θεωρητικό μοντέλο.

Τέλος, στο Σχήμα 3.6 φαίνεται η συμπεριφορά αντίστασης των υμενίων WO_x συναρτήσει της συγκέντρωσης του αερίου (H₂). Για παλμούς μεγαλύτερων

συγκεντρώσεων αερίου, η συνολική αντίσταση μειώνεται μιας και το υμένιο ανάγεται.



Σχήμα 3.5: Πειραματικά αποτελέσματα και θεωρητικό μοντέλο WO_x σε υπόστρωμα Si.

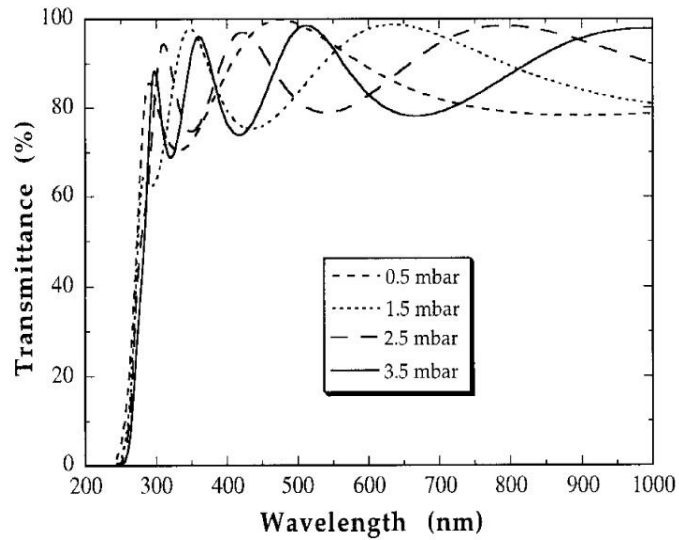


Σχήμα 3.6: Αντίσταση υμενίων WO_x για διάφορες συγκεντρώσεις H₂ για θερμοκρασίες 300 °C και 450 °C.

3.3.2 Οξείδιο του Τανταλίου (Ta₂O₅)

Το οξείδιο του Τανταλίου είναι ένα διηλεκτρικό υλικό ενεργειακού χάσματος $E_g = 3.7$ eV. Χρησιμοποιείται ως διηλεκτρικό χωρητικότητα σε δυναμικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης, ως οπτική επίστρωση σε ολοκληρωμένες οπτικές συσκευές λόγω του συνδυασμού των ιδιοτήτων του όπως υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, υψηλού δείκτη διάθλασης και χαμηλού συντελεστή απορρόφησης και επίσης ως αντιανακλαστική επίστρωση σε φωτοβολταϊκά [29-32].

Στο παρακάτω σχήμα αναπαρίσταται το φάσμα διαπερατότητας του Ta₂O₅ συναρτήσει του μήκους κύματος για διαφορετικές συνθήκες πίεσης κατά την εναπόθεση.

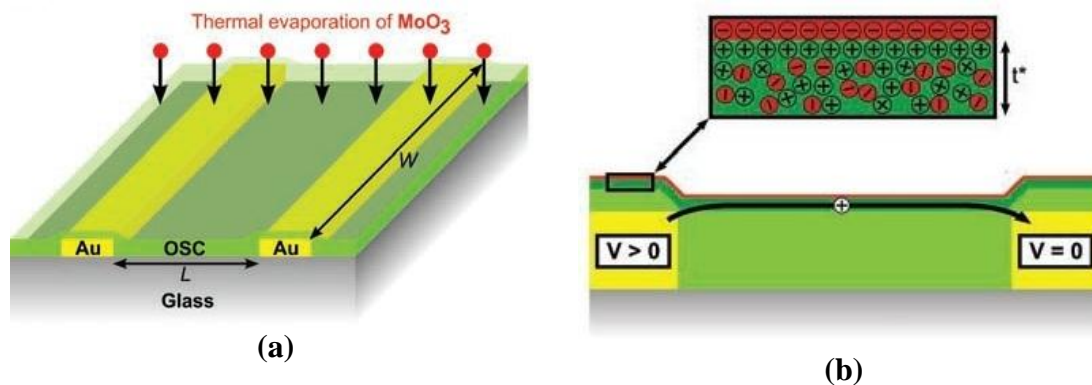


Σχήμα 3.7: Διαπερατότητα συναρτήσει μήκους κύματος υμενίων Ta_2O_5 πάνω σε χαλαζία για θερμοκρασία $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.3 Οξείδιο του Μολυβδαινίου (MoO_3)

Το Οξείδιο του Μολυβδαινίου χρησιμοποιείται ευρέως στα οργανικά ηλεκτρονικά όπως στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) και στα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs). Τα ενδιάμεσα υμένια MoO_3 χρησιμεύουν ως ηλεκτρόδια έγχυσης/εξαγωγής φορέων αγωγιμότητας. Είναι ημιαγωγός n- τύπου με ενεργειακό χάσμα $E_g = \sim 3.1\text{ eV}$ [24-28].

Στο Σχήμα 3.8 φαίνεται η λειτουργία μιας οργανικής διόδου. Οι φορείς αγωγιμότητας (οπές), μεταφέρονται μεταξύ των μεταλλικών γραμμών μέσω της διεπιφάνειας του οργανικού ημιαγωγού και του υμενίου MoO_3 .



Σχήμα 3.8: (a) Σχηματική αναπαράσταση οργανικής διόδου και ύπαρξης υμενίου MoO_3 στην κορυφή και (b) ροή οπών διαμέσου της διόδου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>

[2] Q. T. Jiang, M. H. T. and R. H. Havemann, *Line Width Dependence of Copper Resistivity*, IEEE, 2001, pp. 227-229.

[3] S. M. Rosnagel and T. S. Kuan, *Alteration of Cu conductivity in the size effect regime*, J. Vac. Sci. Tech., B, 22, 2004, pp. 240–247.

[4] S. Maitrejean, R. Gers, T. Mourier, A. Toffoli and G. Passemard, *Experimental measurements of electron scattering parameters in Cu narrow lines* *Microelectron, Eng.*, 83, 2006, pp. 2396–2401.

[5] Γ. Παπαδημητρόπουλος, «Εναπόθεση υμενίων Cu και WO_x με θερμική και θερμαινόμενου νήματος Χημική Εναπόθεση από Ατμό. Χαρακτηρισμός τους και εφαρμογή τους στη μικροηλεκτρονική», Διδακτορική διατριβή, 2009.

[6] <http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium>

[7] S. P. Jeng, R. H. Havemann and M. C. Chang, *Process integration and manufacturability issues for high performance multilevel interconnect*, in *Proc. Advanced Metallization for Devices and Circuits-Science, technology and Manufacturability Symp.*, Pittsburgh, PA, 1994, pp. 25-31.

[8] M. Bohr, *Interconnect scaling- The real limiter to high performance ULSI*, in *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meeting*. Piscataway, NJ, Dec. 10-13, 1995, pp. 241-244.

[9] M. A. Hussein, *Materials' Impact on Interconnect Process Technology and Reliability*, IEEE Trans. Sem. Manuf., 18 (1), 2005, pp. 69-85.

[10] C. Ryu, A. L. S. Loke, T. Nogami and S. S. Wong, *Effect of Texture on the Electromigration of CVD Copper*, Proc. IEEE Inter. Reliab. Phys. Symp., 1997, pp. 201-205.

[11] C. S. Hau-Riege, *An introduction to Cu electromigration*, Microel. Reliab., 44, 2004, pp. 195-205.

[12] T. C. Wang, T. E. Hsieh, M. T. Wang, D. S. Su, C. H. Chang, Y. L. Wang and J. Y. Lee, *Stress Migration and Electromigration Improvement for Copper Dual Damascene Interconnection*, J. The Electrochem. Soc., 152 (1), 2005, pp. G45-G49.

[13] P. C. Andricacos, C. Usov, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni, *Damascene copper electroplating for chip interconnections*, IBM J. Res. and Devel., 42 (5), pp. 567-574.

[14] S. Campbell, ed., *The science and engineering of microelectronic fabrication*, 2nd Ed. Oxford University Press, 2001.

[15] J. Pallinti, S. Lakshminarayanan, W. Barth, P. Wright, M. Lu, S. Reder, L. Kwak, W. Catabay, D. Wang, F. Ho, *An overview of stress free polishing of Cu with ultra low-k ($k < 2.0$) films*, IEEE 2003 Internat. Intercon. Tech. Conf., 2003, pp. 83-85.

[16] S. Kondo, S. Tokitoh, B. U. Yoon, A. Namiki, N. Ohashi, K. Misawa, S. Sone, H. J. Shin, T. Yoshie, K. Yoneda, M. Shimada, S. Ogawa, I. Matsumoto, N. Kobayashi, *Low-pressure CMP for reliable porous low-k/Cu integration*, IEEE 2003 Internat. Intercon. Tech. Conf., 2003, pp. 86-88.

[17] Maria Vasilopoulou, George Papadimitropoulos, Leonidas C. Palilis, Dimitra G. Georgiadou, Panagiotis Argitis, Stella Kennou, Ioannis Kostis, Nikolaos Vourdas, Nikolaos A. Stathopoulos, Dimitris Davazoglou, *High performance organic light emitting diodes using substoichiometric tungsten oxide as efficient hole injection layer*, Organic Electronics 13 (2012) 796–806.

[18] I Kostis, L Michalas, M Vasilopoulou, N Konofaos, G Papaioannou, A A Iliadis, S Kennou, K Giannakopoulos, G Papadimitropoulos and D Davazoglou, *Hot-wire substoichiometric tungsten oxide films deposited in hydrogen environment with n-type conductivity*, J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 445101 (7pp).

[19] M. Vasilopoulou, A. Botsialas, P. Argitis, G. Aspiotis, G. Papadimitropoulos and D. Davazoglou, *Flexible WO₃ based electrochromic displays using proton conducting solid electrolytes*, phys. stat. sol. (c) 5, No. 12, 3868–3871 (2008).

[20] Maria Vasilopoulou, Leonidas C. Palilis, Dimitra G. Georgiadou, Antonios M. Douvas, Panagiotis Argitis, Stella Kennou, Labrini Sygellou, Georgios Papadimitropoulos, Ioannis Kostis, Nikos A. Stathopoulos, Dimitris Davazoglou, *Reduction of Tungsten Oxide: A Path Towards Dual Functionality Utilization for Efficient Anode and Cathode Interfacial Layers in Organic Light-Emitting Diodes*, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 1489–1497.

[21] Giorgos Papadimitropoulos, Ioannis Kostis, Roubini Triantafyllopoulou, Vasiliki Tsouti, Maria Vasilopoulou, Dimitris Davazoglou, *Investigation of porous hot-wire WO₃ thin films for gas sensing application*, Microelectronic Engineering 90 (2012) 51–54.

[22] Giorgos Papadimitropoulos, Maria Vasilopoulou, Dimitris Davazoglou, *Porous Hot-Wire Metal Oxides Thin Films in Hydrogen Sensing*, Procedia Engineering 25 (2011) 300 – 303.

[23] Nikolaos Vourdas, Konstantinos Dalamagkidis, Ioannis Kostis, Maria Vasilopoulou, Dimitrios Davazoglou, *Omnidirectional antireflective properties of porous tungsten oxide films with in-depth variation of void fraction and stoichiometry*, Optics Communications 285 (2012) 5229–5234.

- [24] Maria Vasilopoulou, Antonios M. Douvas, Dimitra G. Georgiadou, Leonidas C. Palilis, Stella Kennou, Labrini Sygellou, Anastasia Soultati, Ioannis Kostis, Giorgos Papadimitropoulos, Dimitris Davazoglou and Panagiotis Argitis, *The Influence of Hydrogenation and Oxygen Vacancies on Molybdenum Oxides Work Function and Gap States for Application in Organic Optoelectronics*, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 16178–16187.
- [25] Michael C. Gwinner, Riccardo Di Pietro, Yana Vaynzof, Kathryn J. Greenberg, Peter K. H. Ho, Richard H. Friend and Henning Sirringhaus, *Doping of Organic Semiconductors Using Molybdenum Trioxide: a Quantitative Time-Dependent Electrical and Spectroscopic Study*, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 1432–1441.
- [26] Kaname Kanai, Kenji Koizumi, Satoru Ouchi, Yoshiaki Tsukamoto, Kei Sakanoue Yukio Ouchi, Kazuhiko Seki, *Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer*, Organic Electronics 11 (2010) 188–194.
- [27] Fengxia Wang, Xianfeng Qiao, Tao Xiong, Dongge Ma, *The role of molybdenum oxide as anode interfacial modification in the improvement of efficiency and stability in organic light-emitting diodes*, Organic Electronics 9 (2008) 985–993.
- [28] Sami Hamwi, Jens Meyer, Michael Kröger, Thomas Winkler, Marco Witte, Thomas Riedl, Antoine Kahn and Wolfgang Kowalsky, *The Role of Transition Metal Oxides in Charge-Generation Layers for Stacked Organic Light-Emitting Diodes*, Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 1762–1766.
- [29] Jun-Ying Zhang, Boon Lim, Ian W. Boyd, *Thin tantalum pentoxide films deposited by photo-induced CVD*, Thin Solid Films 336 (1998) 340–343.
- [30] S. Tanimoto, M. Matsui, K. Kamisako, K. Kuroiwa, Y. Tarui, J., *Investigation on leakage current reduction of photo-CVD tantalum oxide films accomplished by active oxygen annealing*, Electrochem. Soc. 139 (1992) 320.
- [31] Y. Nishimura, K. Tokunaga, M. Tsuji, *Deposition of tantalum oxide films by ArF excimer laser chemical vapour deposition*, Thin Solid Films 226 (1993) 144.
- [32] F. Rubio, J. Denis, J.M. Albella, J.M. Martinez-Duart, *Sputtered Ta₂O₅ antireflection coatings for silicon solar cells*, Thin Solid Films 90 (1982) 405.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναλύονται οι δύο τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Η πρώτη είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και αφορά τεχνικές δομικού χαρακτηρισμού ενώ η δεύτερη η μέτρηση αντίστασης δύο σημείων και αφορά τεχνικές ηλεκτρονικού χαρακτηρισμού.

4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Σε αναλογία με το οπτικό μικροσκόπιο, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να σχηματιστεί εικόνα μεγαλύτερη του αντικειμένου αλλά αντί για δέσμη φωτός χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων και οι «φακοί», που ονομάζονται ηλεκτρομαγνητικοί, είναι πηνία [1, 2, 3]. Όπως και στα οπτικά μικροσκόπια, έτσι και στο SEM ορίζονται τα μεγέθη: μεγέθυνση, διακριτική ικανότητα, βάθος πεδίου και σφαιρική εκτροπή.

- *Μεγέθυνση*: είναι ο λόγος των μεγεθών εικόνας προς αντικείμενο.
- *Διακριτική ικανότητα*: είναι η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο σημείων ώστε να διακρίνονται ως διαφορετικά σημεία.
- *Βάθος πεδίου*: ονομάζεται το εύρος θέσεων του αντικειμένου γύρω από τη θέση ακριβούς εστίασης για τις οποίες δεν διακρίνεται μεταβολή της οξύτητας του εικόνας.
- *Σφαιρική εκτροπή*: είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δημιουργείται ένας δίσκος ελάχιστης θόλωσης ως αποτέλεσμα της διαφοράς των σημείων εστίασης για σημεία του αντικειμένου που βρίσκονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον οπτικό άξονα του φακού. Οι φακοί των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων παρουσιάζουν μεγαλύτερη σφαιρική εκτροπή από τους οπτικούς φακούς.

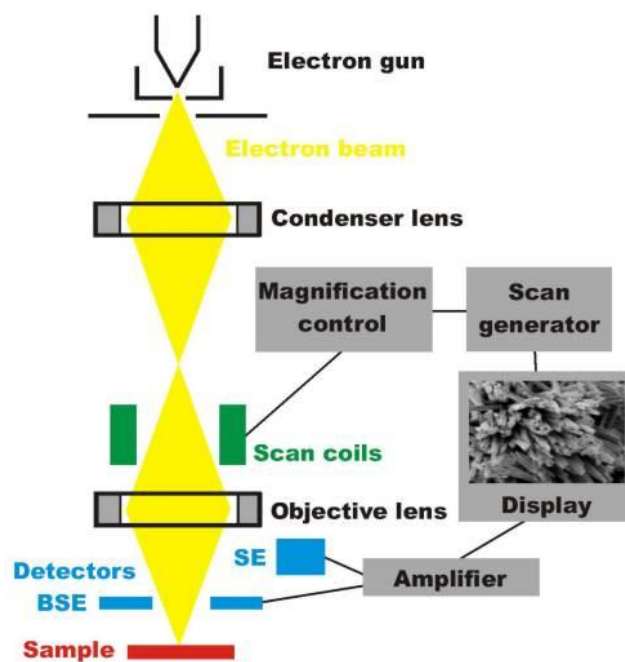
Γενικά, αυξάνοντας την ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων, δηλαδή μειώνοντας το μήκος κύματος, αυξάνεται η διακριτική ικανότητα και το βάθος πεδίου. Η διακριτική ικανότητα αυξάνεται και όταν μεγαλώνει το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού αλλά ταυτόχρονα μειώνεται το βάθος πεδίου.

Η δέσμη ηλεκτρονίων συνήθως παράγεται από το ηλεκτρονικό κανόνι που βασίζεται στη θερμιοδική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος βολφραμίου. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί είναι πηνία τυλιγμένα γύρω από πυρήνα μαλακού σιδήρου

και σε ένα μικρό διάκενο που υπάρχει παράγεται το μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης που εισέρχονται στο δείγμα ονομάζονται πρωτογενή και μπορούν να σκεδαστούν ελαστικά ή ανελαστικά μέσα στο δείγμα. Στην πρώτη περίπτωση τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τον πυρήνα ή τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb και αλλάζουν κατεύθυνση αλλά όχι ενέργεια.

Η ελαστική σκέδαση κατά Bragg των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση σε συγκεκριμένες διευθύνσεις δίνοντας πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια του δείγματος. Στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και διεγείρει φωνόνια (ταλαντώσεις του πλέγματος) ή πλασμόνια (ταλαντώσεις φορτίου στη ζώνη αγωγιμότητας μετάλλου ή των ηλεκτρονίων των δεσμών σε μη αγωγία υλικά) ή ιονίζει άτομα του υλικού με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων X από τις οποίες, με κατάλληλο ανιχνευτή, γίνεται ταυτοποίηση των στοιχείων από τα οποία προήλθαν (EDAX).

Επίσης, υπάρχουν και τα λεγόμενα δευτερογενή φαινόμενα που σχετίζονται με ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (Secondary Electrons, SE) (<50eV) προερχόμενα από το δείγμα μετά από ανελαστική σκέδαση κοντά στην επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος στο SEM.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση SEM.

Τέλος, τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια είναι αυτά που προέρχονται από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν μεγάλη ενέργεια, επομένως προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος μέσα στο δείγμα και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στον πυρήνα των ατόμων (Rutherford). Επειδή στη σκέδαση Rutherford η ενεργός διατομή σκέδασης είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης του

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 4^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] R. F. Bunshah, (ed), *Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1994.

[2] L. A. Bottomley, E. D. Gadsby and M. A. Poggi, Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy, *Microsc, Tech.*, 2005, pp.143-151.

[3] Γ. Παπαδημητρόπουλος, «Εναπόθεση υμενίων Cu και WO_x με θερμική και θερμαινόμενου νήματος Χημική Εναπόθεση από Ατμό. Χαρακτηρισμός τους και εφαρμογή τους στη μικροηλεκτρονική», Διδακτορική διατριβή, 2009.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση των συστημάτων εναπόθεσης των υμενίων κατά την κατασκευή των επαφών. Συγκεκριμένα αναλύεται το σύστημα για την εναπόθεση των οξειδίων των μετάλλων, δηλαδή του οξειδίου του Βολφραμίου (WO_3), Τανταλίου (Ta_2O_5) και Μολυβδαινίου (MoO_3) όπως επίσης και τα συστήματα εναπόθεσης του Βολφραμίου και των μεταλλικών επαφών Cu [1].

5.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

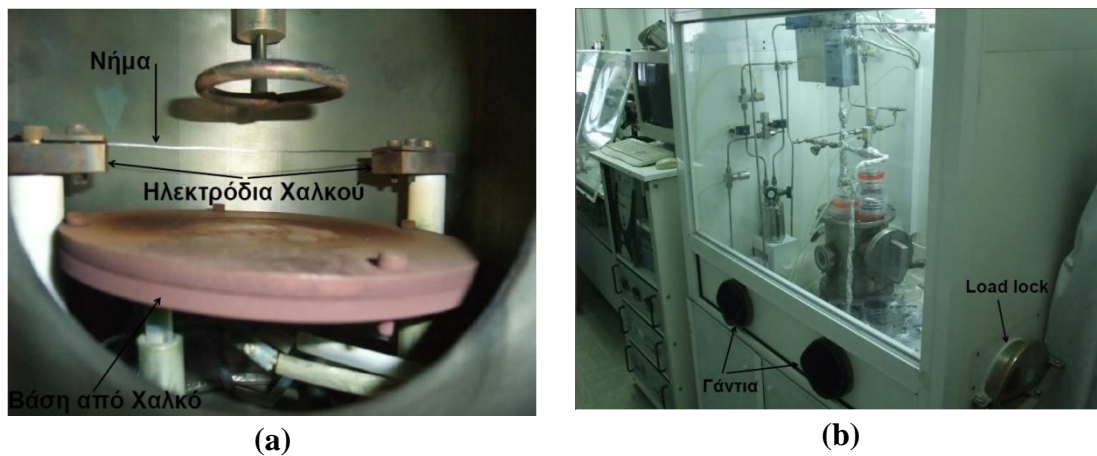
Το συγκεκριμένο σύστημα είναι εξοπλισμένο με ένα νήμα μετάλλου στην επιφάνεια του οποίου σχηματίζεται κάθε φορά λόγω της έκθεσης του στην ατμόσφαιρα ένα λεπτό στρώμα οξειδίων. Το νήμα αυτό αν θερμανθεί υπό κενό τότε εκπέμπονται μόρια αυτών των οξειδίων που σε συνδυασμό με το υπάρχον χημικό περιβάλλον του θαλάμου οδηγούν στο σχηματισμό υμενίων οξειδίου του εκάστοτε μετάλλου. Ο μεταλλικός χαρακτήρας των υμενίων αυτών ρυθμίζεται από το εκάστοτε χημικό περιβάλλον του θαλάμου την ώρα της δημιουργίας τους.

Τα οξείδια των μετάλλων μεταπτώσεως με διαστάσεις που φτάνουν στην κλίμακα των νανομέτρων, είναι πολύ υποσχόμενα υλικά για εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, ως καταλύτες, για ηλεκτροχρωμικά υλικά και για αισθητήρες [2-4, 1]. Γι αυτό έχει γίνει μεγάλη ερευνητική προσπάθεια για την ανάπτυξη νέων τεχνικών για σύνθεση των υλικών αυτών καθώς και για την μελέτη της δομής τους και των ιδιοτήτων τους [5-8, 1].

5.2.1 Διαδικασία εναπόθεσης των υμενίων οξειδίων των μετάλλων

Η εκτέλεση των πειραμάτων έλαβε χώρα στον πρωτότυπο αντιδραστήρα που φτιάχτηκε στο εργαστήριο μας και είναι εξοπλισμένος με ένα νήμα μετάλλου (Εικόνα 5.1). Η πειραματική διαδικασία για την εναπόθεση των υμενίων έχει ως ακολούθως: δείγματα Si με διαστάσεις 2.5×2 cm κομμένα από δισκία Si (p – τύπου, $N_A=10^{16}$ cm^{-3}) με διαστάσεις 15.6×15.6 cm, χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα. Πριν την εναπόθεση στα υποστρώματα έγινε καθαρισμός με αέριο άζωτο. Τα υποστρώματα τοποθετούνταν 2.5 cm κάτω από το νήμα του μετάλλου, 0.5 mm διάμετρο 99,999% καθαρότητα, τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χαλκού μέσω των οποίων γινόταν η πύρωση του περνώντας κατάλληλη ποσότητα ρεύματος. Μετά την φόρτωση των δειγμάτων μέσα στον αντιδραστήρα η πίεση ρυθμιζόταν στο 1 Torr σε

περιβάλλον εναπομείναντος οξυγόνου. Μετά την σταθεροποίηση της πίεσης το νήμα θερμαινόταν με την εφαρμογή τάσης 10 V (~ 170 °C) στα ηλεκτρόδια χαλκού και την δημιουργία ρεύματος. Ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 5 s.



Εικόνα 5.1: (a) Εσωτερικό του κατακόρυφου αντιδραστήρα και (b) απεικόνιση ολόκληρου του συστήματος.

5.2.2 Ο αντιδραστήρας (reactor) του συστήματος

Με τον όρο αντιδραστήρα όπως έχουμε αναφέρει χαρακτηρίζουμε το μέρος του συστήματος εντός του οποίου λαμβάνουν χώρα οι εναποθέσεις. Στο σύστημα μας ο αντιδραστήρας είναι κατακόρυφου τύπου ψυχρών τοιχωμάτων και το υλικό κατασκευής του θαλάμου είναι ανοξειδωτο ατσάλι.

Το ανοξειδωτο ατσάλι παρουσιάζει υψηλή θερμική αντοχή οπότε κατά τη διαδικασία θέρμανσης (όταν απαιτείται) του εσωτερικού του θαλάμου και των υποστρωμάτων δεν εκπέμπει ιόντα που θα μόλυναν το αναπτυσσόμενο υμένιο. Ταυτόχρονα είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη χρήση των χαμηλών πιέσεων που εφαρμόζουμε.

Στην Εικόνα 5.1a μπορούμε να δούμε το εσωτερικό μέρος του αντιδραστήρα μας. Όπως παρατηρούμε υπάρχει η βάση από χαλκό όπου τοποθετούμε τα δείγματα μας στο κέντρο. Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι το σύστημα μας είναι εξοπλισμένο ασφαλώς και με το νήμα του μετάλλου. Το συγκεκριμένο νήμα είναι τοποθετημένο όπως βλέπουμε μερικά εκατοστά πάνω από το κέντρο της βάσης που είναι τοποθετημένα τα δείγματα μας. Η τροφοδοσία του νήματος γίνεται μέσω δύο ηλεκτροδίων χαλκού που είναι μονωμένα με ένα λεπτό φύλλο τεφλόν και στα οποία εφαρμόζεται κάποια τάση μέσω ενός μετασχηματιστή που είναι συνδεδεμένος με ένα μεταβλητό μετασχηματιστή (variac).

5.2.3 Σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης των δειγμάτων

Στο Εικόνα 5.1b απεικονίζεται ολόκληρο το πρωτότυπο σύστημα του εργαστηρίου μας. Ο αντιδραστήρας όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε βρίσκεται μέσα σε ένα

glove box όπου υπάρχει η δυνατότητα εσωτερικού καθαρισμού του χώρου μέσω ροής αζώτου και εκροής του μέσω απαγωγού που βρίσκεται στην κορυφή. Το glove box είναι εξοπλισμένο όπως διακρίνουμε με ένα χειροκίνητο σύστημα load-lock απ' όπου γίνεται η εισαγωγή των δειγμάτων στο εσωτερικό του. Εν συνεχεία, τα δείγματα εισέρχονται χειροκίνητα με την χρήση γαντιών μέσα στον αντιδραστήρα και τοποθετούνται πάνω στη χάλκινη βάση. Μεταξύ ανοξειδωτης πόρτας φόρτωσης και αντιδραστήρα παρεμβάλλεται και ένας ελαστικός δακτύλιος φραγής (o-ring) για την στεγανοποίηση του θαλάμου. Η όλη διαδικασία τοποθέτησης των δειγμάτων μέσα στον αντιδραστήρα είναι ορατή μέσω ενός μικρού παραθύρου όπου έχουμε οπτική επαφή με το εσωτερικό του χώρου. Η διαδικασία εκφόρτωσης είναι η αντίστροφη.

5.2.4 Σύστημα ελέγχου πίεσης

Το σύστημα καθορισμού και ελέγχου πίεσης, ώστε να επιτευχθεί το κατάλληλο και απαραίτητο κενό μέσω της μηχανικής αντλίας μέσα στον αντιδραστήρα, αποτελείται από ένα μανόμετρο τύπου βάρατρον και μία βάνα τύπου πεταλούδας που χρησιμοποιείται για τη εξισορρόπηση της πίεσης μέσα στον θάλαμο και την επίτευξη της επιθυμητής τιμής. Ο έλεγχός τους γίνεται μέσω μίας ηλεκτρονικής μονάδας ελέγχου πίεσης, η οποία φαίνεται στην Εικόνα 5.2.



Εικόνα 5.2: Ηλεκτρονικό μανόμετρο καθορισμού και μέτρησης της πίεσης εντός του αντιδραστήρα.

5.3 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ

Τελευταία διαδικασία κατά την παρασκευή των επαφών είναι η εναπόθεση των μεταλλικών επαφών (Cu). Η εναπόθεση επιτυγχάνεται μέσω του αντιδραστήρα εξάχνωσης του εργαστηρίου. Κατάλληλη ποσότητα χαλκού τοποθετείται στο ειδικό έλασμα (βαρκάκι) και τα υποστρώματα σε σταθερή απόσταση επάνω από αυτό. Η εξάχνωση του μετάλλου επιτυγχάνεται μέσω της εφαρμογής διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων χαλκού που συγκρατούν το έλασμα και υπό συνθήκες

κενού. Το σύστημα αποτελείται από τον αντιδραστήρα εναπόθεσης και τις αντλίες κενού.

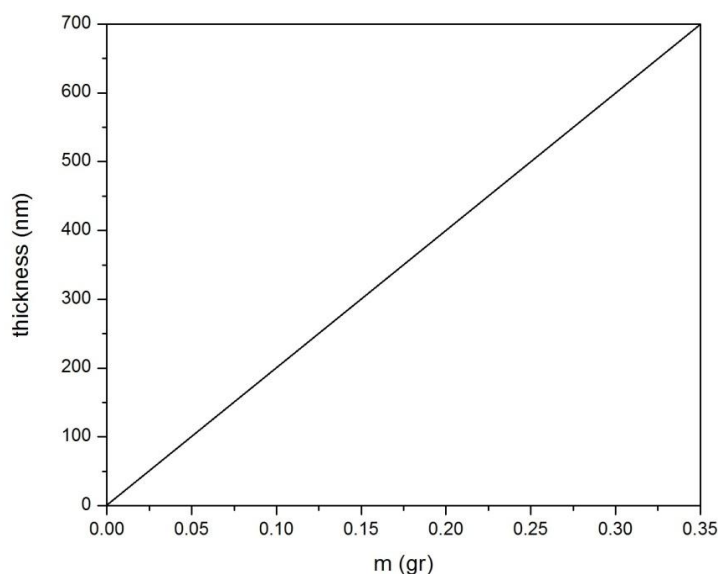
5.3.1 Διαδικασία εναπόθεσης υμενίων Χαλκού

Κατά την διαδικασία της εξάχνωσης τοποθετείται κατάλληλα ζυγισμένη μάζα χαλκού (~ 0.13 gr, Σχήμα 5.1) πάνω στο ειδικό έλασμα. Πρωταρχικό κενό επιτυγχάνεται εντός του εξάχνωτή μέσω μιας μηχανικής αντλίας, η οποία αντλεί για πίεση 10^{-2} Torr. Εν συνεχεία για υψηλότερο κενό, υπεύθυνη είναι η αντλία διαχύσεως η οποία τροφοδοτείται με νερό ως μέσο ψύξης και υγρό άζωτο το οποίο δεν επιτρέπει τη ροή σωματιδίων από την αντλία πίσω στον εξάχνωτή. Η αντλία διαχύσεως επιτυγχάνει κενό 10^{-6} Torr. Όταν επιτευχθεί η απαιτούμενη πίεση τότε αυξάνεται η τάση στο βαρκάκι γύρω στα 250 Volt. Η υψηλή θερμοκρασία και το υψηλό κενό, δημιουργούν μεγάλη κινητικότητα στα μόρια του υλικού τα οποία κατευθύνονται προς ψυχρότερες περιοχές και έτσι αναπτύσσεται το λεπτό υμένιο Cu.

Το συγκεκριμένο σύστημα αποτελείται από τον αντιδραστήρα, από τις αντλίες κενού και από το τροφοδοτικό διαφοράς δυναμικού.

* Μετά από την ανάπτυξη του υμενίου του χαλκού ακολουθείται η θέρμανση των δειγμάτων ώστε να επικολληθούν καλά και σωστά οι δομές του Cu με το υπόστρωμα. Η θέρμανση γίνεται στους 120 °C σε περιβάλλον αζώτου για 30 min και σε ατμοσφαιρική πίεση.

** Οι εναποθέσεις των επαφών αλουμινίου πραγματοποιήθηκαν σε παρόμοιο θερμικό εξάχνωτή.



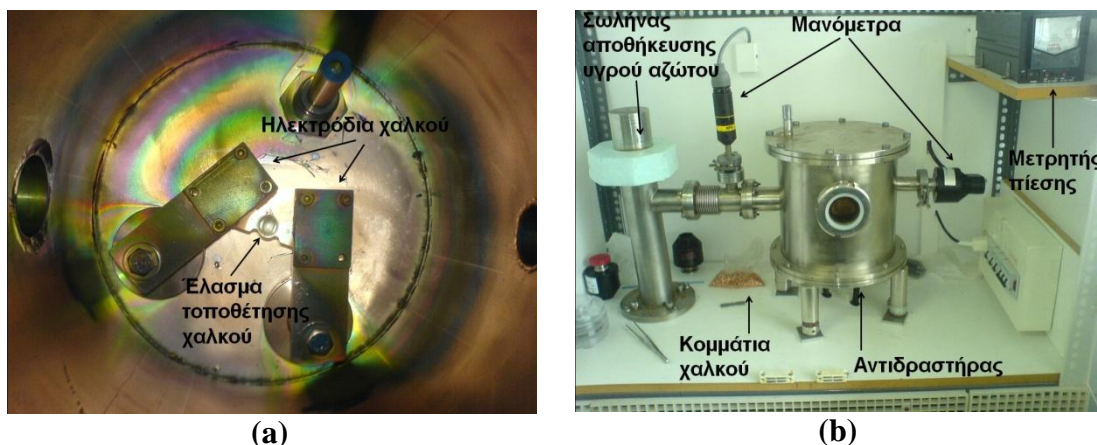
Σχήμα 5.1: Πάχος υμενίου συναρτήσει μάζας Cu.

5.3.2 Ο αντιδραστήρας (reactor) του συστήματος εξάχνωσης

Ο αντιδραστήρας του συστήματος είναι κατακόρυφου τύπου ψυχρών τοιχωμάτων και το υλικό κατασκευής του θαλάμου είναι ανοξείδωτο ατσάλι για τους ίδιους λόγους που αναλύθηκαν παραπάνω (§ 5.2.2). Το ειδικό έλασμα βρίσκεται στο μέσο περίπου του εξαχνωτή κατασκευασμένο από δύστηκτο μέταλλο (W). Τα δείγματα τοποθετούνται 25 cm περίπου πάνω από το βαρκάκι (Εικόνα 5.3a).

5.3.3 Οι αντλίες κενού

Όπως προαναφέρθηκε, το σύστημα είναι εξοπλισμένο με δύο αντλίες κενού, μία μηχανική και μία αντλία διαχύσεως. Η πρώτη είναι υπεύθυνη για επίτευξη πρωταρχικού κενού ενώ η δεύτερη για κενό όπου και γίνονται οι εναποθέσεις.



Εικόνα 5.3: (a) Εσωτερικό του κατακόρυφου αντιδραστήρα και (b) απεικόνιση ολόκληρου του συστήματος.

5.3.4 Το τροφοδοτικό διαφοράς δυναμικού

Η τροφοδοσία του ελάσματος γίνεται μέσω δύο ηλεκτροδίων χαλκού και στα οποία εφαρμόζεται κάποια τάση μέσω ενός μετασχηματιστή που είναι συνδεδεμένος με ένα μεταβλητό μετασχηματιστή (variac).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 5^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] Γ. Παπαδημητρόπουλος, «Εναπόθεση υμενίων Cu και WO_x με θερμική και θερμαινόμενου νήματος Χημική Εναπόθεση από Ατμό. Χαρακτηρισμός τους και εφαρμογή τους στη μικροηλεκτρονική», Διδακτορική διατριβή, 2009.
- [2] P. Poizot, S. Grugeon, L. Dupont and J-M. Tarascon, Nature, 2000, pp. 476-479.
- [3] M. Ponzzi, C. Duschatzky, A. Carrascull and E. Ponzzi, Obtaining benzaldehyde via promoted V₂O₅ catalysts, Appl. Catal. A, 169, 1998, pp. 373 -379.
- [4] A. Talledo and C. G. Granqvist, Electrochromic vanadium–pentoxide–based films: Structural, electrochemical, and optical properties, J. Appl. Phys., 77, 1995, pp. 4655-4666.
- [5] Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, Catalytic Growth of -Ga₂O₃ Nanowires by Arc Discharge, Adv Mater 12, 2000, p.p. 746-750.
- [6] A. M. Morales, and C. M. Lieber, A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires Science, 279, 1998, p.p. 208-211.
- [7] P. Yang, and C. M. Lieber, Nanorod-Superconductor Composites: A Pathway to Materials with High Critical Current Densities Science, 273, 1996, p.p. 1836-1840
- [8] Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. Wang, X. Z. Gai, Q. L. Hang, G. C. Xiong, S. Q. Feng Nano-scale GeO₂ wires synthesized by physical evaporation Chem. Phys. Lett, 303, 1999, pp. 311-314.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΑΝΑΛΥΣΗ

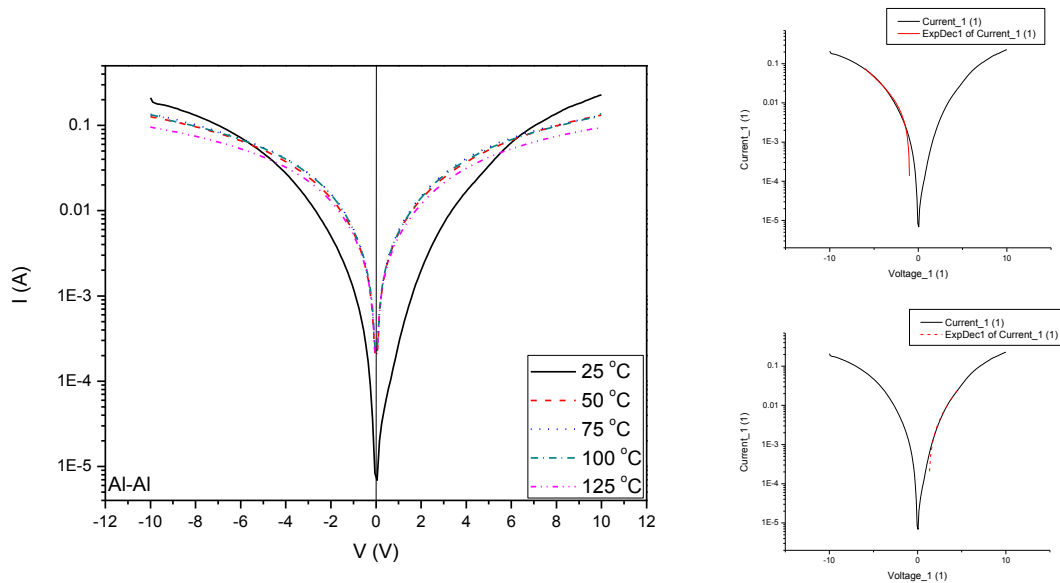
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο 6^ο κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές I-V που εξήχθησαν από τις μετρήσεις ηλεκτρονικού χαρακτηρισμού των επαφών σε περιβάλλον σκότους και παρεμβάλλονται εικόνες SEM της δομής τους. Δίνονται τιμές του ύψους των φραγμάτων Schottky και γίνεται ανάλυση αυτών καθώς επίσης και της μορφής των χαρακτηριστικών.

6.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ I-V ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις των επαφών πραγματοποιήθηκαν για τιμές θερμοκρασιών 25, 50, 75, 100 και 125 °C και για τιμές τάσεων από -10 V έως 10 V. Έτσι, για αρνητικές τιμές τάσεων και όντας ο μαύρος ακροδέκτης στο κάτω μέρος του δείγματος, εφαρμόζονταν ορθή πόλωση στην πάνω επαφή του δείγματος, ενώ η κάτω δεν επέτρεπε την διέλευση του ρεύματος. Το αντίστροφο ισχύει για τις θετικές τιμές τάσεων. Οι χαρακτηριστικές συγκεντρώνονται σε ένα γράφημα για κάθε δείγμα. Για την εξαγωγή της τιμής του ύψους του φράγματος Schottky, χρησιμοποιήθηκε η σχέση 35 του 2^{ου} κεφαλαίου αλλά για p – τύπου Si κάνοντας fitting στα πειραματικά δεδομένα μέσω του προγράμματος Origin. Η σταθερά Richardson για Si p – τύπου ισούται με $A \sim 30 \text{ A} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{cm}^{-2}$ [1]. Ακλουθούν τα γραφήματα για όλα τα δείγματα και εικόνες SEM.

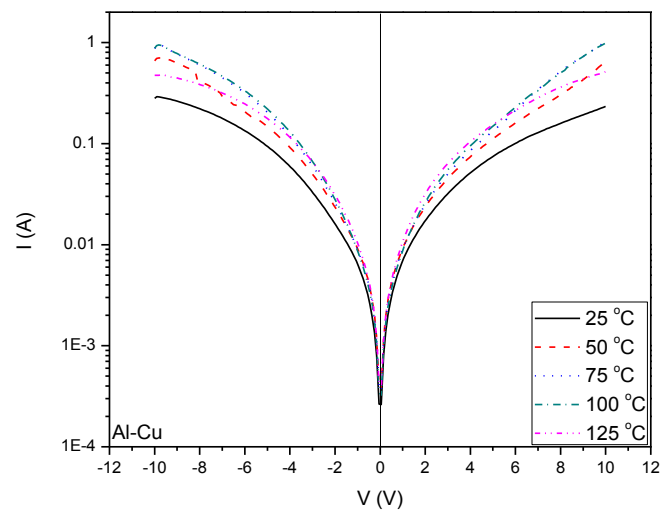
6.2.1 Χωρίς ενδιάμεσο υπόστρωμα



Γραφ. Παράσταση 6.1: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Al-Al (αριστερά) και περιοχές όπου έγινε το fitting (σχέση: $y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$).

Πίνακας 6.1: Τιμές ΦBp δείγματος Al-Al.

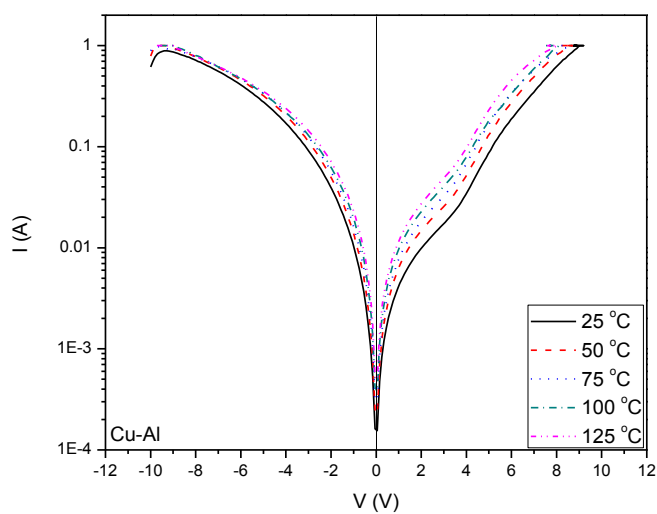
	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	ΦBp (eV)	
25	0.54	0.55
50	0.52	0.52
75	0.55	0.57
100	0.60	0.61
125	0.64	0.66



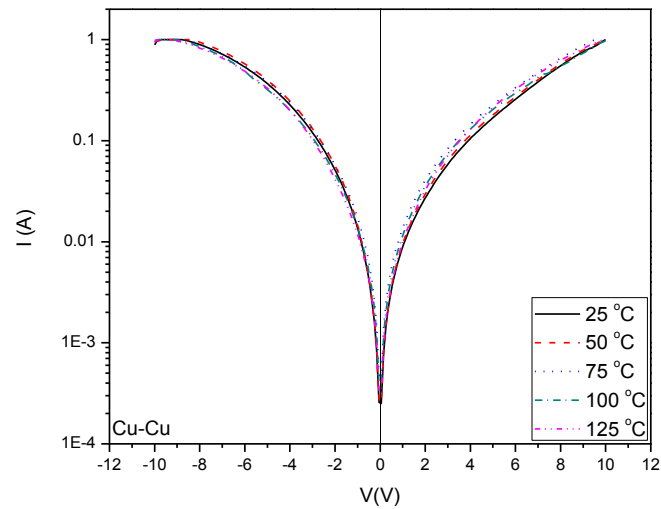
Γραφ. Παράσταση 6.2: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Al-Cu.

Πίνακας 6.2: Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Al-Cu.

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.49	0.47
50	0.54	0.51
75	0.59	0.56
100	0.63	0.61
125	0.66	0.65

**Γραφ. Παράσταση 6.3:** Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Cu-Al.**Πίνακας 6.3:** Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Cu-Al.

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.48	0.51
50	0.52	0.54
75	0.56	0.58
100	0.60	0.60
125	0.63	0.64



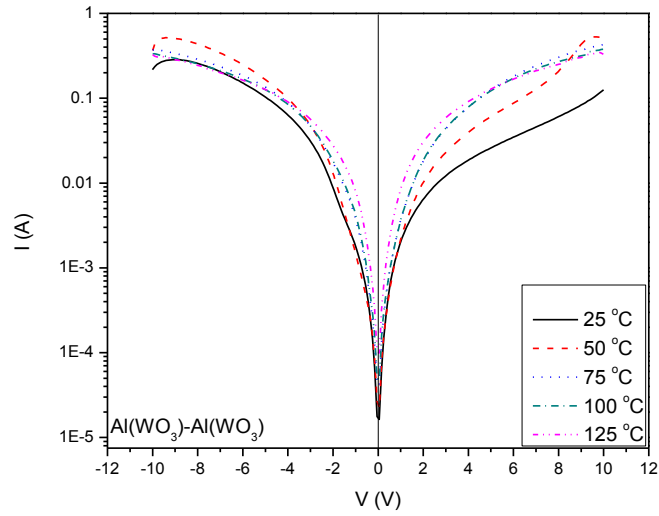
Γραφ. Παράσταση 6.4: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Cu-Cu.

Πίνακας 6.4: Τιμές Φ_{Br} δείγματος Cu-Cu.

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Br} (eV)	
25	0.48	0.49
50	0.52	0.53
75	0.56	0.56
100	0.62	0.61
125	0.68	0.66

Σε αυτή τη σειρά των δειγμάτων, παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κατά την διαδικασία των πειραματικών μετρήσεων, αυξάνεται και το ύψος των φραγμάτων Schottky. Απόλυτα φυσιολογικό αναλύοντας την σχέση 35 του 2^{ου} κεφαλαίου. Ποσοτικά, οι τιμές για Al κυμαίνονται από 0.49 eV έως και 0.55 eV και για Cu από 0.47 eV έως και 0.49 eV σε θερμοκρασία δωματίου ενώ για 125 °C, από 0.64 eV έως και 0.66 eV για Al και για Cu από 0.63 eV έως και 0.68 eV. Οι αποκλίσεις αυτές ενδεχομένως να προέρχονται λόγω της πολυκρυσταλλικότητας του Si αφού υπάρχει ανομοιογένεια στο μέγεθος των κόκκων. Άλλος παράγοντας μπορεί να είναι η όχι και τόσο καλή πρόσφυση του μετάλλου στο υπόστρωμα Si (ύπαρξη ακαθαρσιών στην επιφάνεια, τραχύτητα). Αυτό ισχύει σίγουρα για τις επαφές Cu μιας και ο Cu δεν κάνει σε καμιά περίπτωση καλή επαφή με το Si (αναντιστοιχία πλεγματικών σταθερών).

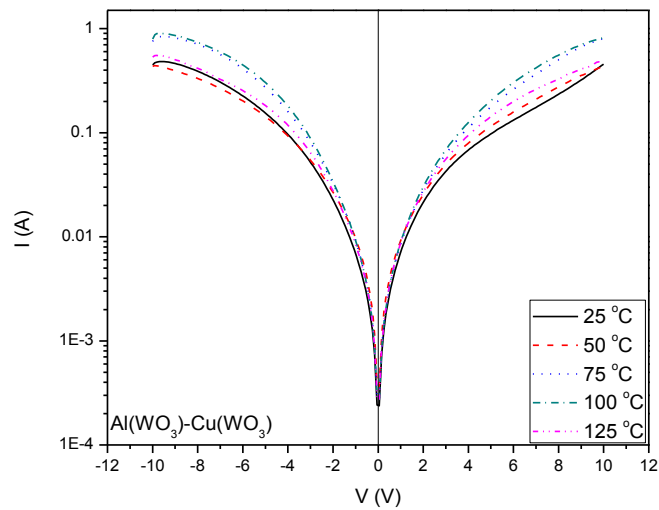
6.2.2 Ενδιάμεσο υπόστρωμα WO₃



Γραφ. Παράσταση 6.5: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Al(WO₃)-Al(WO₃).

Πίνακας 6.5: Τιμές ΦBp δείγματος Al(WO₃)-Al(WO₃).

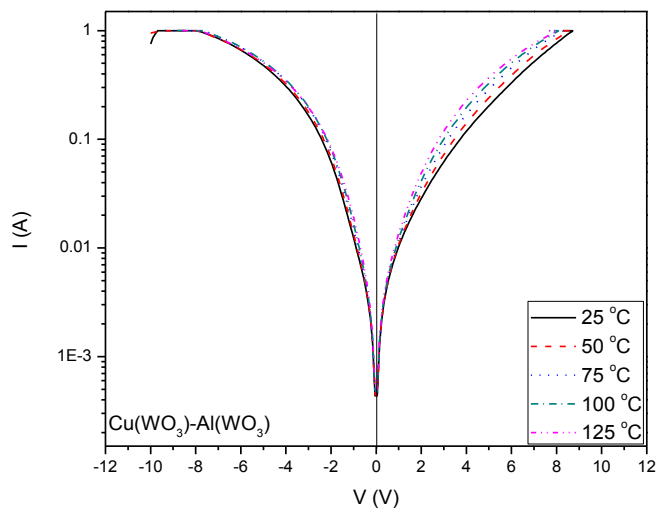
	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	ΦBp (eV)	
25	0.50	0.49
50	0.53	0.52
75	0.56	0.55
100	0.61	0.59
125	0.64	0.64



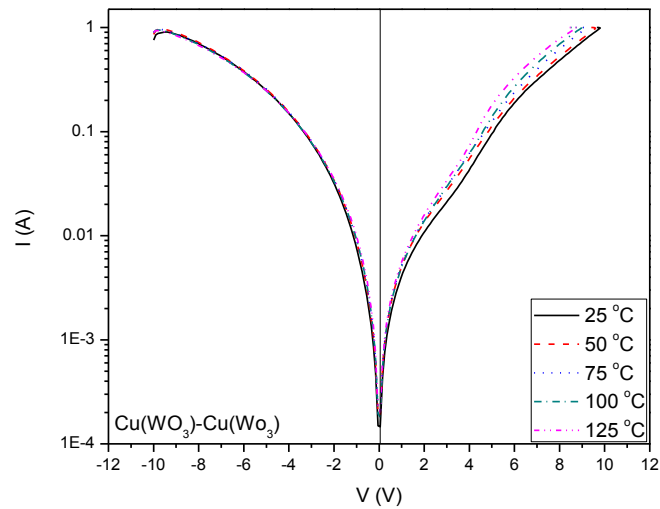
Γραφ. Παράσταση 6.6: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Al(WO₃)-Cu(WO₃).

Πίνακας 6.6: Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Al(WO₃)-Cu(WO₃).

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.48	0.47
50	0.51	0.51
75	0.56	0.55
100	0.62	0.60
125	0.64	0.64

**Γραφ. Παράσταση 6.7:** Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Cu(WO₃)-Al(WO₃).**Πίνακας 6.7:** Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Cu(WO₃)-Al(WO₃).

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.47	0.48
50	0.53	0.52
75	0.55	0.58
100	0.61	0.60
125	0.63	0.65



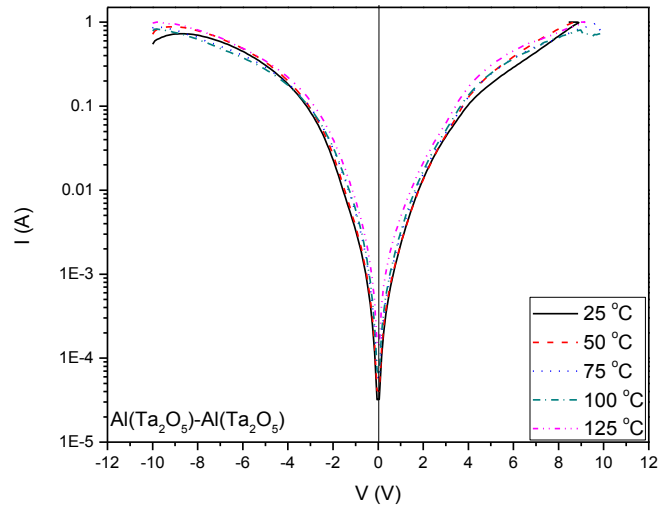
Γραφ. Παράσταση 6.8: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος $\text{Cu(WO}_3\text{)-Cu(WO}_3\text{)}$.

Πίνακας 6.8: Τιμές Φ_{Br} δείγματος $\text{Cu(WO}_3\text{)-Cu(WO}_3\text{)}$.

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Br} (eV)	
25	0.50	0.50
50	0.53	0.54
75	0.58	0.59
100	0.63	0.65
125	0.67	0.69

Σε αυτή τη σειρά των δειγμάτων με την ύπαρξη ενδιάμεσου υποστρώματος WO_3 , οι τιμές για Al κυμαίνονται από 0.48 eV έως και 0.50 eV και για Cu από 0.47 eV έως και 0.50 eV σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ για 125 °C από 0.64 eV έως και 0.65 eV για Al και για Cu από 0.63 eV έως και 0.69 eV. Η ανάλυση για τις αποκλίσεις είναι ίδια με την προηγούμενη σειρά.

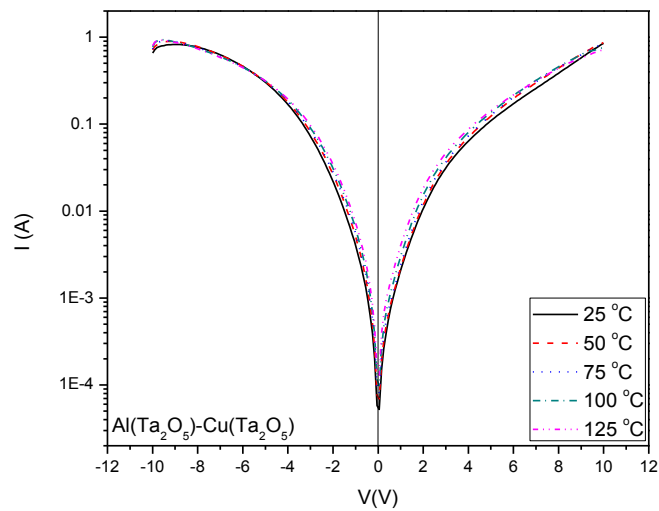
6.2.3 Ενδιάμεσο υπόστρωμα Ta₂O₅



Γραφ. Παράσταση 6.9: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Al(Ta₂O₅)-Al(Ta₂O₅).

Πίνακας 6.9: Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Al(Ta₂O₅)-Al(Ta₂O₅).

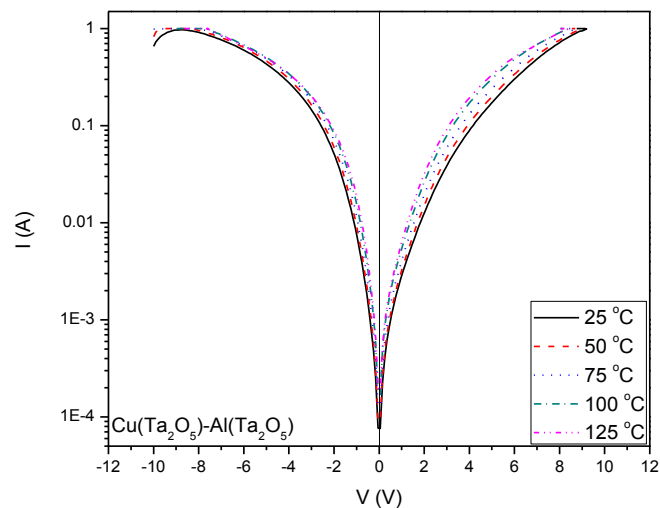
	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ _{Bp} (eV)	
25	0.51	0.52
50	0.55	0.58
75	0.60	0.62
100	0.66	0.66
125	0.68	0.71



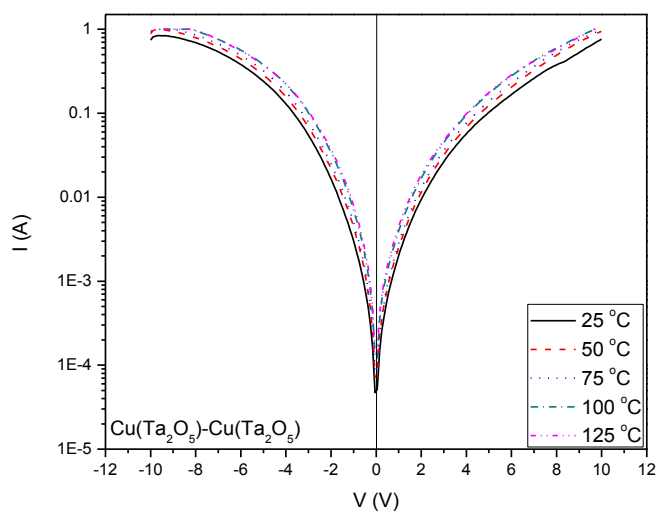
Γραφ. Παράσταση 6.10: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Al(Ta₂O₅)-Cu(Ta₂O₅).

Πίνακας 6.10: Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Al(Ta₂O₅)-Cu(Ta₂O₅).

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.51	0.52
50	0.55	0.56
75	0.59	0.60
100	0.63	0.65
125	0.67	0.68

**Γραφ. Παράσταση 6.11:** Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Cu(Ta₂O₅)-Al(Ta₂O₅).**Πίνακας 6.11:** Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Cu(Ta₂O₅)-Al(Ta₂O₅).

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.48	0.51
50	0.54	0.55
75	0.57	0.59
100	0.60	0.63
125	0.64	0.66



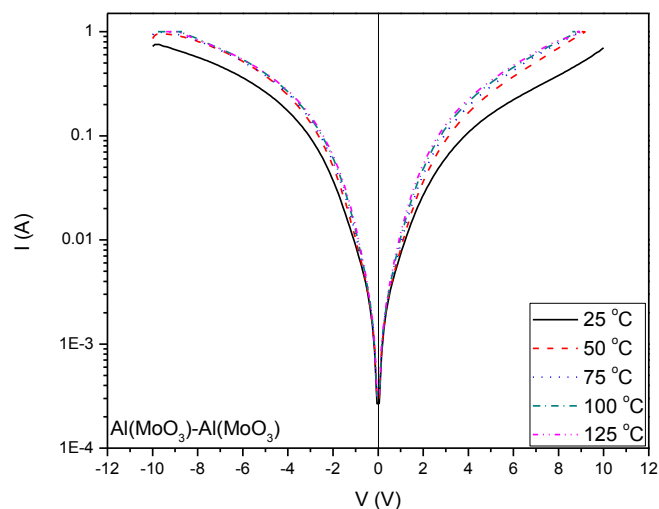
Γραφ. Παράσταση 6.12: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος $\text{Cu}(\text{Ta}_2\text{O}_5)\text{-Cu}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$.

Πίνακας 6.12: Τιμές Φ_{Bp} δείγματος $\text{Cu}(\text{Ta}_2\text{O}_5)\text{-Cu}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$.

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.50	0.49
50	0.55	0.54
75	0.59	0.58
100	0.62	0.62
125	0.67	0.66

Στην τρίτη σειρά δειγμάτων (Ta_2O_3), οι τιμές για Al κυμαίνονται από 0.51 eV έως και 0.52 eV και για Cu από 0.48 eV έως και 0.52 eV σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ για 125 °C από 0.66 eV έως και 0.71 eV για Al και για Cu από 0.64 eV έως και 0.68 eV.

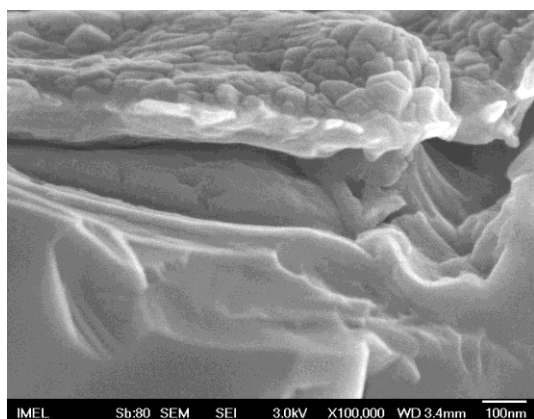
6.2.4 Ενδιάμεσο υπόστρωμα MoO_3



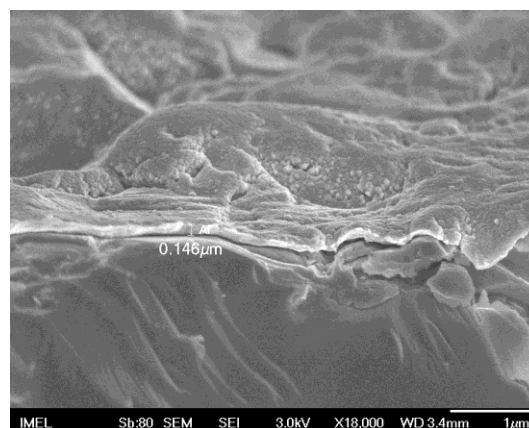
Γραφ. Παράσταση 6.13: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος $\text{Al}(\text{MoO}_3)\text{-Al}(\text{MoO}_3)$.

Πίνακας 6.13: Τιμές Φ_{Bp} δείγματος $\text{Al}(\text{MoO}_3)\text{-Al}(\text{MoO}_3)$.

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.43	0.47
50	0.54	0.55
75	0.57	0.58
100	0.62	0.61
125	0.67	0.68

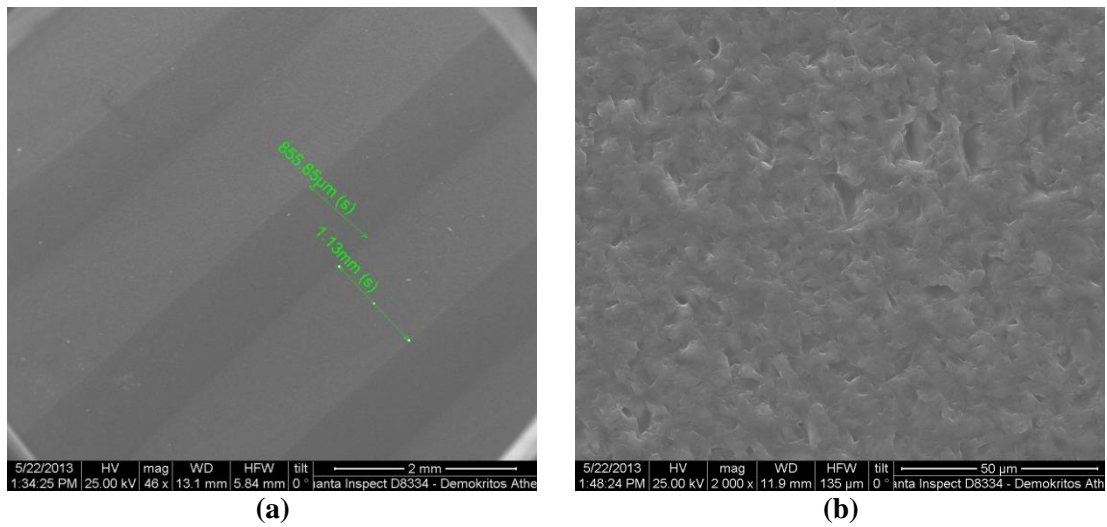


(a)



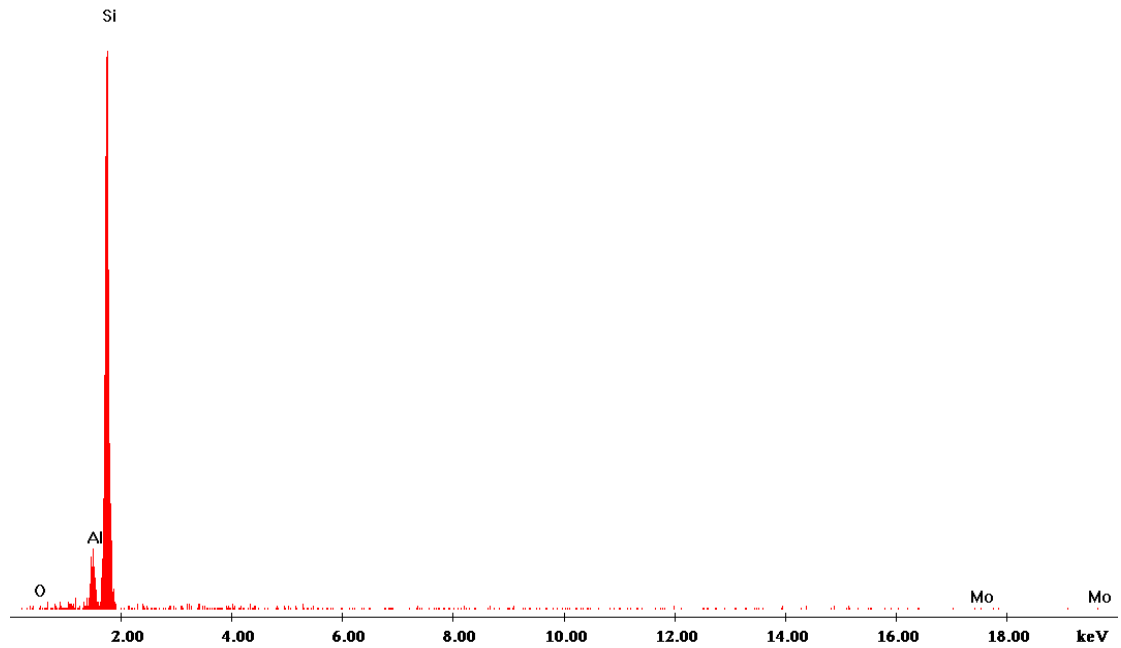
(b)

Εικόνες 6.1: (a) Εικόνα SEM (70°) δείγματος $\text{Al}(\text{MoO}_3)\text{-Al}(\text{MoO}_3)$. Διακρίνεται το Al και το υπόστρωμα Si. Η τραχιά πλευρά προέρχεται κατά την κοπή του δείγματος μιας και το Si είναι πολυκρυσταλλικό. (b) Εικόνα SEM (70°) όπου διακρίνεται η μεταλλική επαφή Al πάχους 146 nm.



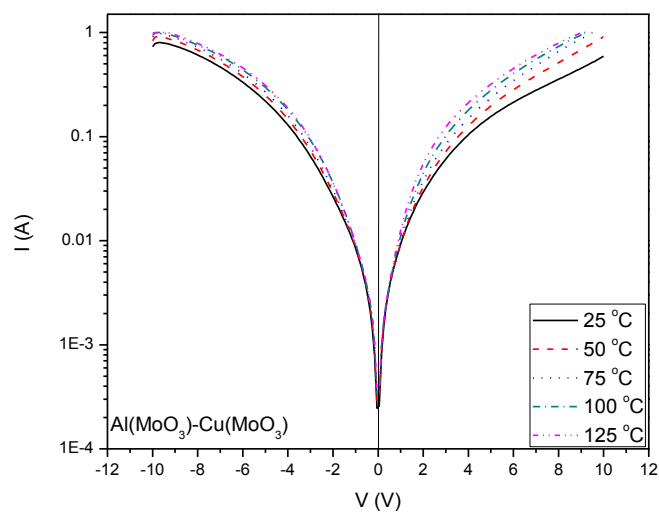
C:\Archive\users\Davazoglou\Giorgos\22.5.13\Al Al with Mo Ox on the line.spc

Label A:



(c)

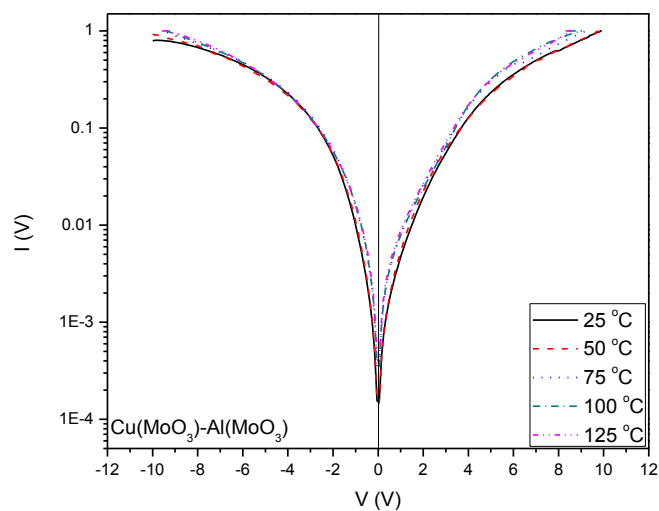
Εικόνες 6.2: (a) Εικόνα SEM όπου διακρίνονται οι γραμμές Al και το Si. (b) Επιφάνεια Al. Τα κενά στον όγκο του υλικού προέρχονται από την ανόπτηση κατά την διάρκεια των ηλεκτρονικών μετρήσεων. (c) Φάσμα ακτίνων X στην γραμμή Al. Ασφαλώς και διαπιστώνεται ύπαρξη Al και Si.



Γραφ. Παράσταση 6.14: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Al(MoO₃)-Cu(MoO₃).

Πίνακας 6.14: Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Al(MoO₃)-Cu(MoO₃).

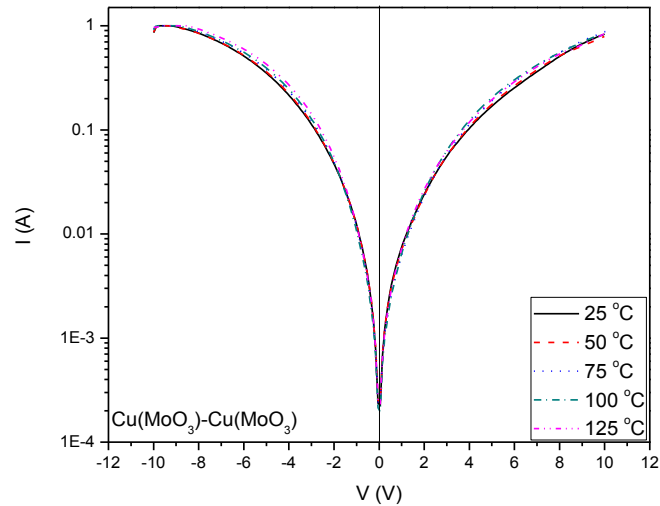
	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.49	0.48
50	0.54	0.52
75	0.58	0.56
100	0.62	0.60
125	0.67	0.65



Γραφ. Παράσταση 6.15: Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Cu(MoO₃)- Al(MoO₃).

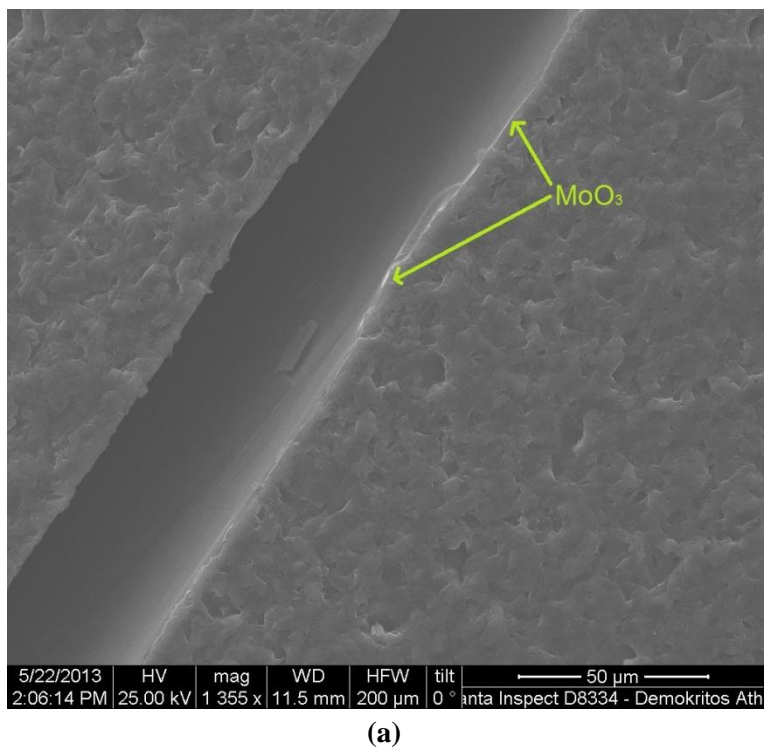
Πίνακας 6.15: Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Cu(MoO₃)- Al(MoO₃).

	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.49	0.53
50	0.54	0.57
75	0.58	0.61
100	0.62	0.66
125	0.67	0.71

**Γραφ. Παράσταση 6.16:** Χαρακτηριστικές I-V δείγματος Cu(MoO₃)- Cu(MoO₃).**Πίνακας 6.16:** Τιμές Φ_{Bp} δείγματος Cu(MoO₃)- Cu(MoO₃).

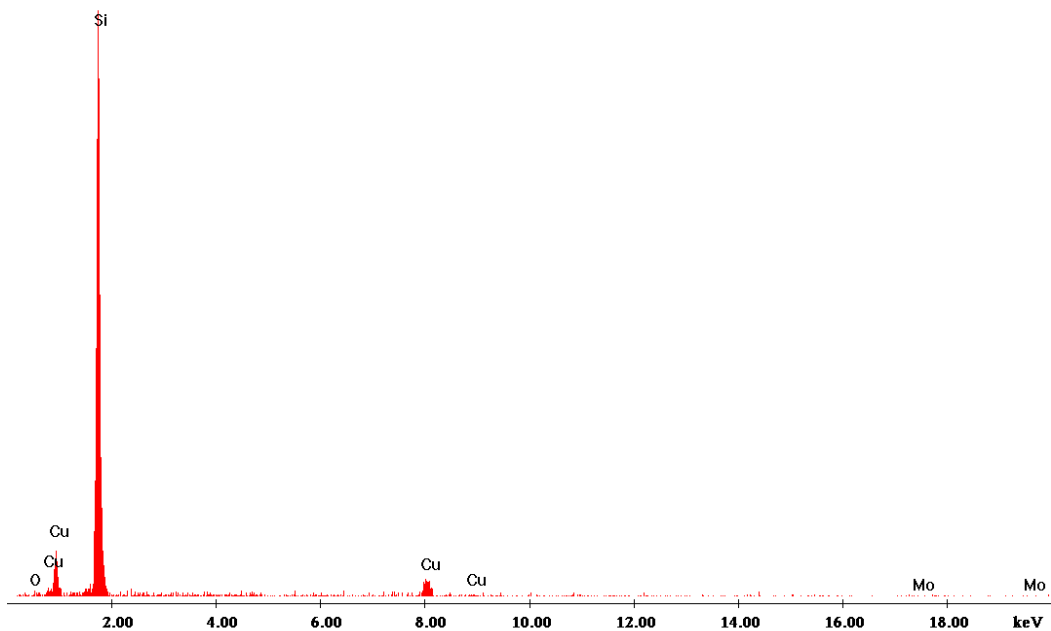
	-10 – 0 V	0 – 10 V
T (°C)	Φ_{Bp} (eV)	
25	0.48	0.51
50	0.53	0.56
75	0.57	0.61
100	0.63	0.65
125	0.67	0.69

Στην τελευταία σειρά δειγμάτων (MO₃), οι τιμές για Al κυμαίνονται από 0.43 eV έως και 0.53 eV και για Cu από 0.48 eV έως και 0.51 eV σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ για 125 °C από 0.67 eV έως και 0.71 eV για Al και για Cu από 0.65 eV έως και 0.69 eV.



C:\Archivelusers\Davazoglout\Giorgost22 5 13\Cu Cu with MoOx.spc

Label A:

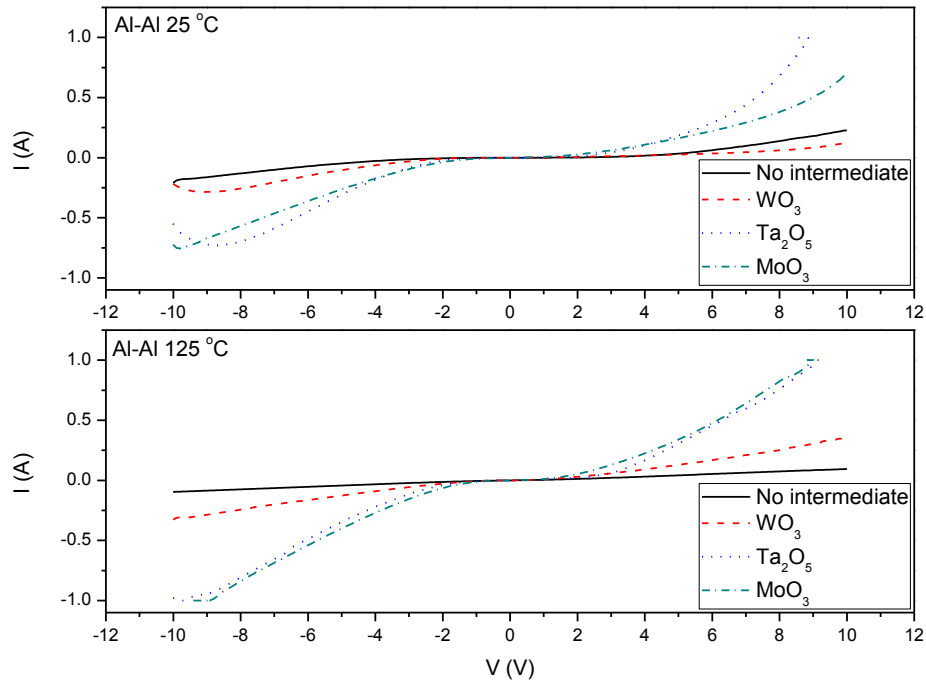


(b)

Εικόνες 6.3: (a) Εικόνα SEM όπου διακρίνεται το υμένιο MoO₃ πάχους 2-3 nm. (b) Φάσμα ακτίνων X όπου διαπιστώνεται η ύπαρξη Cu και Si.

6.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ I-V ΓΙΑ ΙΔΙΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ

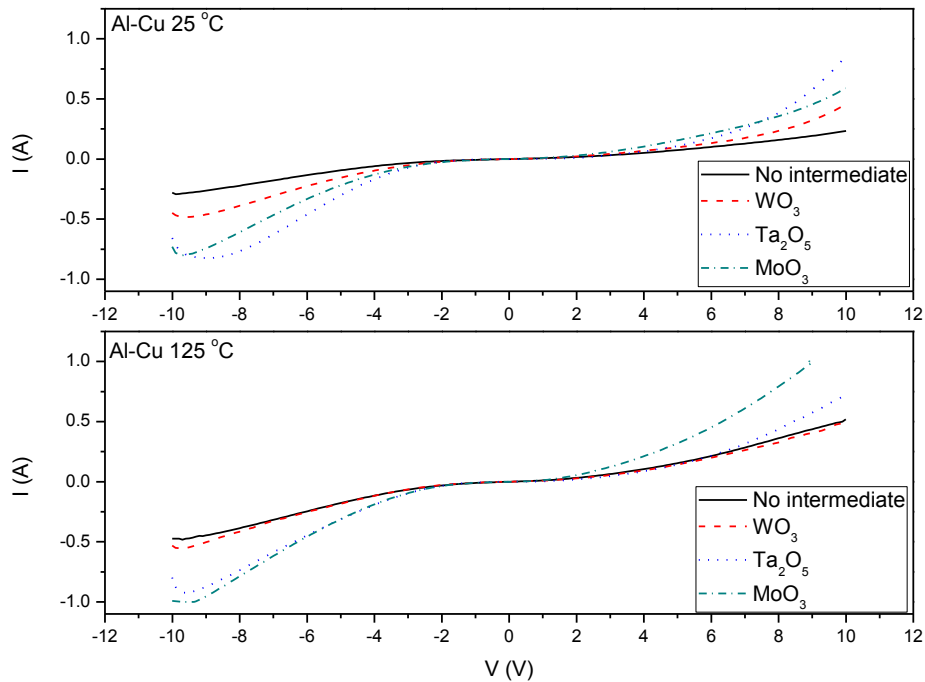
6.3.1 Χαρακτηριστικές I-V Al-Al



Γραφ. Παράσταση 6.17: Χαρακτηριστικές I-V δειγμάτων Al-Al για όλα τα ενδιάμεσα υποστρώματα.

Συγκρίνοντας τις χαρακτηριστικές για τα δείγματα Al-Al, παρατηρούμε ότι καλύτερες τιμές ρεύματος λαμβάνουμε για ενδιάμεσα υποστρώματα Ta_2O_3 και MoO_3 και συγκεκριμένα για το μεν πρώτο για τους 25 °C, ενώ για τους 125 η διαφορά είναι σχετικά μικρή των 2 αυτών. Μικρότερες τιμές ρεύματος λαμβάνουμε για ενδιάμεσο υπόστρωμα WO_3 στους 25 °C, ενώ στους 125 °C για κανένα ενδιάμεσο.

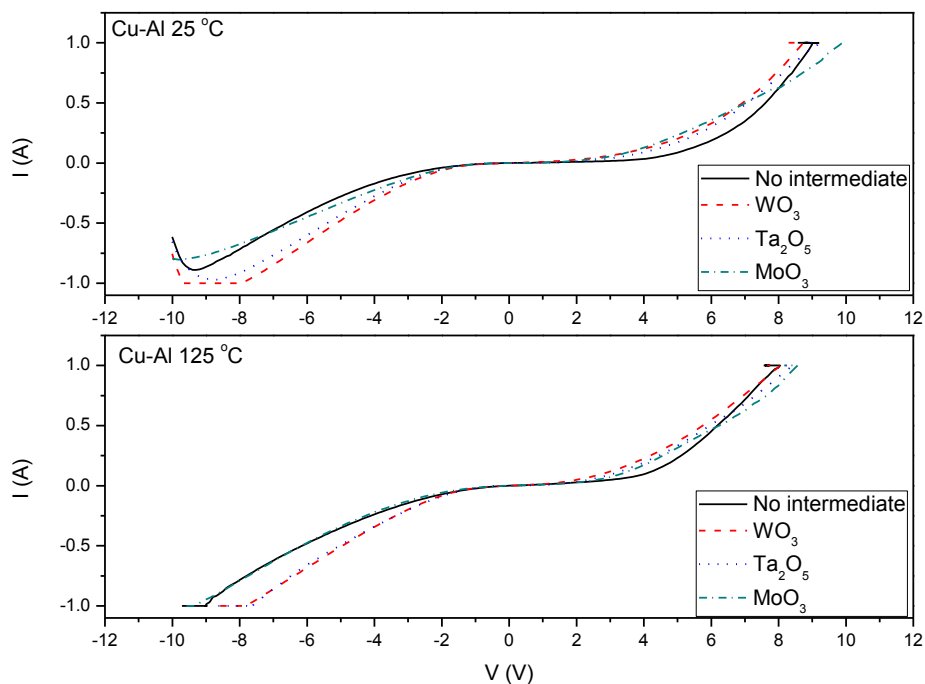
6.3.2 Χαρακτηριστικές I-V Al-Cu



Γραφ. Παράσταση 6.18: Χαρακτηριστικές I-V δειγμάτων Al-Cu για όλα τα ενδιάμεσα υποστρώματα.

Σε αυτά τα δείγματα, ισχύει ότι και στην προηγούμενη ανάλυση σε ότι αφορά το Al. Σε ότι αφορά τον Cu, να μεν καλύτερες τιμές λαμβάνουμε για Ta_2O_3 και MoO_3 αλλά οι διαφορές είναι μικρές εκτός για τους 125 °C και το δείγμα με ενδιάμεσο υπόστρωμα MoO_3 .

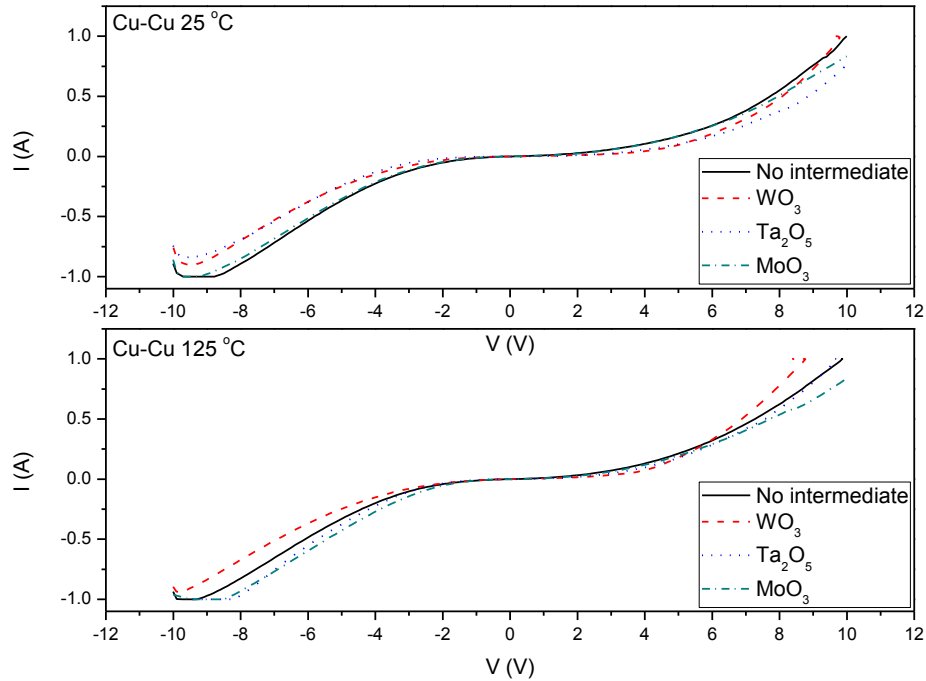
6.3.3 Χαρακτηριστικές I-V Cu-Al



Γραφ. Παράσταση 6.19: Χαρακτηριστικές I-V δειγμάτων Cu-Al για όλα τα ενδιάμεσα υποστρώματα.

Για τα δείγματα Cu-Al, η εικόνα δεν είναι και τόσο ξεκάθαρη. Παρόλο αυτά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι καλύτερες τιμές ρευμάτων μπορούν να δώσουν τα δείγματα με ενδιάμεσα υποστρώματα WO_3 και Ta_2O_5 και για τις 2 θερμοκρασίες. Η όχι και τόσο ξεκάθαρη εικόνα μπορεί να οφείλεται σε όχι και τόσο καλά δείγματα λόγω αστοχίας κατά τις εναποθέσεις.

6.3.4 Χαρακτηριστικές I-V Cu-Cu



Γραφ. Παράσταση 6.20: Χαρακτηριστικές I-V δειγμάτων Cu-Cu για όλα τα ενδιάμεσα υποστρώματα.

Τα δείγματα Cu-Cu παρουσιάζουν μια πιο σαφή εικόνα αν και δεν μπορούν να ληφθούν με σιγουριά υπ' όψη λόγω της κακής πρόσφυσης του Cu στο Si. Για τους 25 °C καλύτερες τιμές ρεύματος λαμβάνονται για κανένα ενδιάμεσο υπόστρωμα, δηλαδή η παρεμβολή κάποιου από τα 3 οξειδία δεν καλυτερεύει την δίοδο. Για τους 125 °C, η δίοδος καλυτερεύει με την παρεμβολή WO_3 .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ 6^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] R. Zandonay, R. G. Delatorre, A. A. Pasa, *Preparation and Characterization of Electrodeposited Co/p-Si Schottky Diodes*, Journal Integrated Circuits and Systems 2009; v.4 / n.2:79-83.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΘΕΜΑΤΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑΣ

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε ότι η κατασκευή καλών επαφών Schottky μεταξύ Cu και πολυκρυσταλλικού Si είναι δύσκολη λόγω της όχι και τόσο καλής πρόσφυσης του Cu στο Si. Οι αντίστοιχες μεταξύ Al και Si είναι σαφώς καλύτερες.

Αναλύοντας, παρατηρήθηκε ότι οι επαφές παρουσιάζουν χαρακτηριστικά θερμοϊονικής εκπομπής και οπότε η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διαδικασία των ηλεκτρικών μετρήσεων έχει σαν συνέπεια την αύξηση της τιμής του φράγματος Schottky. Γνωρίζουμε [1-3] ότι οι τιμές για επαφές Schottky p-τύπου Si κυμαίνονται μεταξύ 0.4-0.7 eV και για το Al συγκεκριμένα κάτι λιγότερο από 0.6 eV αλλά για επαφές που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση. Για αυτές που έχουν υποστεί ανόπτηση, η τιμή του φράγματος ανεβαίνει σε υψηλότερες τιμές (~0.9 eV). Αυτό συμβαίνει διότι εμφανίζεται ένα ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου.

Οι τιμές που πάρθηκαν από τις μετρήσεις κατά την πειραματική διαδικασία σε ότι αφορά το Al προσεγγίζουν αρκετά τις τιμές της βιβλιογραφίας. Μεγάλη βελτίωση των χαρακτηριστικών παρουσιάζεται κατά την ύπαρξη των ενδιάμεσων υποστρωμάτων και συγκεκριμένα του Ta₂O₅ και του MoO₃ πράγμα που ήταν και ζητούμενο.

Σε ότι αφορά τις επαφές Cu, όπως προαναφέρθηκε είναι δύσκολη η εξαγωγή σαφών συμπερασμάτων. Υπό κανονικές συνθήκες θα έπρεπε ενδεχομένως να εμφάνιζαν υψηλότερες τιμές ύψους φράγματος μιας και της ύπαρξης επιπρόσθετου ενδιάμεσου στρώματος οξειδίου, αφού έχουν υποστεί κατεργασία ανόπτησης για την όσο το δυνατόν καλύτερευση της πρόσφυσης. Υπάρχει μία τάση καλύτερευσης των ρευμάτων με την χρήση των Ta₂O₅ και MoO₃ όπως και σε αυτές του Al, αλλά είναι μικρή.

Θέματα περαιτέρω έρευνας θα μπορούσαν να είναι η κατασκευή των ίδιων επαφών σε μονοκρυσταλλικό Si και σύγκρισή τους με τα παρόντα αποτελέσματα μιας και το πολυκρυσταλλικό δεν είναι ομοιογενές με αποτέλεσμα οι μετρήσεις να αποκλίνουν από δείγμα σε δείγμα. Άλλο θέμα θα μπορούσε να είναι οι εναπόθεση των ενδιάμεσων σε μεγαλύτερα η μικρότερα πάχη καθώς επίσης και η χρήση άλλων μετάλλων. Επίσης στα δείγματα θα μπορούσαν να παρθούν χαρακτηριστικές C-V με σκοπό την διαπίστωση ή όχι βρόγχου καθυστέρησης. Επιπροσθέτος θα μπορούσαν τα δείγματα να μελετηθούν με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης με σκοπό την διερεύνηση της επιφάνειάς τους.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Zs. J. Horvath, M. Adam, I. Szabo, M. Serenyi, Vo Van Tuyen, *Modification of Al/Si interface and Schottky barrier height with chemical treatment*, Applied Surface Science 190 (2002) 441–444.
- [2] G. A. Adegboyega, A. Poggi, E. Susi, A. Castaldini, A. Cavallini, *Schottky Contact Barrier Height Enhancement on p-Type Silicon by Wet Chemical Etching*, Appl. Phys. A 48, 391-395 (1989).
- [3] Guven Cankaya and Nazım Ucar, *Schottky Barrier Height Dependence on the Metal Work Function for p-type Si Schottky Diodes*, Z. Naturforsch. **59a**, 795 – 798 (2004); received July 5, 2004.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Φυσικές Σταθερές

N_{AV}	$6.02204 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
k	$1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
m_0	$9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
eV	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
q	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
ϵ_0	$8.85418 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$

Ιδιότητες Si

Ατομική πυκνότητα (cm^{-3})	$5.02 \cdot 10^{22}$
Ατομικό βάρος	28.09
Κρυσταλλική δομή	Αδάμαντα
Πυκνότητα (g/cm^3)	2.329
Πλεγματική σταθερά (Å)	5.43102
Ηλεκτρονική συγγένεια χ (V)	4.05
Ενεργειακό χάσμα (eV)	1.12 (έμμεσο)
Δείκτης διάθλασης	3.42
Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	1414
Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$2.59 \cdot 10^{-6}$
Θερμική αγωγιμότητα ($\text{W/cm} \cdot \text{K}$)	1.56
Θερμοχωρητικότητα ($\text{J/mol} \cdot ^{\circ}\text{C}$)	20.07
Μέτρο Young (GPa)	130

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.kj-soft.de/periodic/en/>

Legend:

- Metal
- Alkali metal
- Alkaline earth metal
- Transition metals
- Actinide
- Semimetal
- Chalcogens element
- Halogens element
- Noble gas
- Synthetic

Standard State (25 °C, 101 kPa):

- G - gas
- L - liquid
- S - solid
- T - synthetic

Copyright © 1996-2003 KJ-Soft, Inc. All rights reserved.

Editor: Aditya Vardhan (aditya@netline.com)

For more information and downloads please visit - - - > <http://www.periodni.com/en/download.html>

