



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΦΑΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΑΤΟ ΜΕ
ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΨΕΚΑΣΜΟΥ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ :
ΚΛΩΣΣΟΣ ΚΥΡΙΑΚΟΣ**

**ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ:
Δρ. ΚΟΥΔΟΥΜΑΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	σελ.2	
Εισαγωγή.....	σελ.3	
Θεωρητικό μέρος		
Κεφάλαιο 1		
1.1 Νανοτεχνολογία.....	σελ.5	
1.2 ATO (Antimony doped tin oxide).....	σελ.9	
1.3 Λεπτά υμένια.....	σελ.11	
1.4 Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων.....	σελ.13	
1.5 Διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια.....	σελ.17	
Αναφορές.....	σελ.20	
Κεφάλαιο 2 Τεχνικές ανάπτυξης.....		σελ.21
2.1 Μέθοδος εναπόθεσης με πυρόλυση ψεκασμού.....	σελ.21	
2.2 Ανόπτηση.....	σελ.25	
2.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού δειγμάτων.....	σελ.27	
2.3.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (S.E.M).....	σελ.27	
2.3.2 Φασματοσκοπία με ενεργειακή διασπορά ακτίνων Χ (EDX).....	σελ.32	
2.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός	σελ.37	
2.4.1 Escoria HMS-3000 Σύστημα μέτρησης Hall.....	σελ.37	
2.5 Οπτικός χαρακτηρισμός		
Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis spectroscopy).....	σελ.45	
Αναφορές.....	σελ.50	
Πειραματικό μέρος		
Κεφάλαιο 3		
3.1 Προετοιμασία-καθαρισμός υποστρωμάτων.....	σελ.52	
3.2 Εναπόθεση ταινιών.....	σελ.69	
3.3 Σύνθεση υλικού ATO.....	σελ.70	
3.4 Συστατική ανάλυση EDX.....	σελ.72	
3.5 Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία		
Σάρωσης(SEM).....	σελ.74	
3.6 Οπτικές ιδιότητες (Φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού).....	σελ.82	
3.7 Αποτελέσματα ηλεκτρικών ιδιοτήτων.....	σελ.85	
Κεφάλαιο 4		
Συμπεράσματα.....	σελ.97	

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε από τον φοιτητή Κλώσσο Κυριάκο του τμήματος Ηλεκτρολογίας στο Τ.Ε.Ι Κρήτης. Το πειραματικό μέρος πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Κέντρο Έρευνας Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής (Κ.Ε.Τ.Υ.Φ) υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τμήματος Ηλεκτρολογίας Δρ. Κουδουμά Εμμανουήλ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κουδουμά Εμμανουήλ για την πρόθυμη και πολύτιμη βοήθειά του, την καθοδήγησή του και την επιστημονική του συμβολή κατά την διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης όλους όσους από τους συναδέλφους και συμφοιτητές μου ήταν κοντά μου αυτά τα χρόνια των σπουδών. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου διότι χωρίς την πολύτιμη οικονομική, ηθική και ψυχική συμπαράσταση θα ήταν δύσκολο να διεκπεραιώσω τις σπουδές μου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για τις περισσότερες φωτονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές-όπως για παράδειγμα τα φ/β συστήματα, τα ηλεκτρόδια είναι αυτά που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της συσκευής. Οι εφαρμογές αυτές απαιτούν διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια που επιτρέπουν στο φώς να περάσει από μέσα τους και θα επιτρέψει επίσης να γίνονται ωμικές επαφές. Υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά για το σκοπό αυτό είναι τα οξειδία μετάλλων.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη ερευνητική δραστηριότητα γύρω από πρωτότυπα υλικά τα οποία θα χρησιμοποιηθούν σε καινοτόμες ηλεκτρονικές διατάξεις. Όλη αυτή η ερευνητική έξαρση γίνεται για να αντικατασταθούν κάποια συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται τα τελευταία 50 χρόνια στα ηλεκτρονικά. Τέτοια κλασσικά υλικά είναι το γερμάνιο, το πυρίτιο, το γάλλιο τα οποία πρέπει να αντικατασταθούν και ο λόγος είναι η αύξηση των προσδοκιών που επιβάλλει η εξέλιξη της τεχνολογίας και ταυτόχρονα η ανάγκη για χρήση οικονομικότερων υλικών.

Ο σκοπός της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι η κατασκευή διάφανων ηλεκτροδίων ΑΤΟ με την μέθοδο της πυρόλυσης ψεκασμού (Spray Pyrolysis). Κατά την εναπόθεση με πυρόλυση ψεκασμού ένα διάλυμα συμπιέζεται έτσι ώστε να φθάνει σε ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα με τη μορφή πολύ λεπτών σταγονιδίων. Κατ'αυτόν τον τρόπο αναπτύσσονται δείγματα ΑΤΟ με διαφορετική μορφολογία και διάφορα πάχη, τα οποία θα μελετηθούν ως προς τις ηλεκτρικές και τις οπτικές τους ιδιότητες.

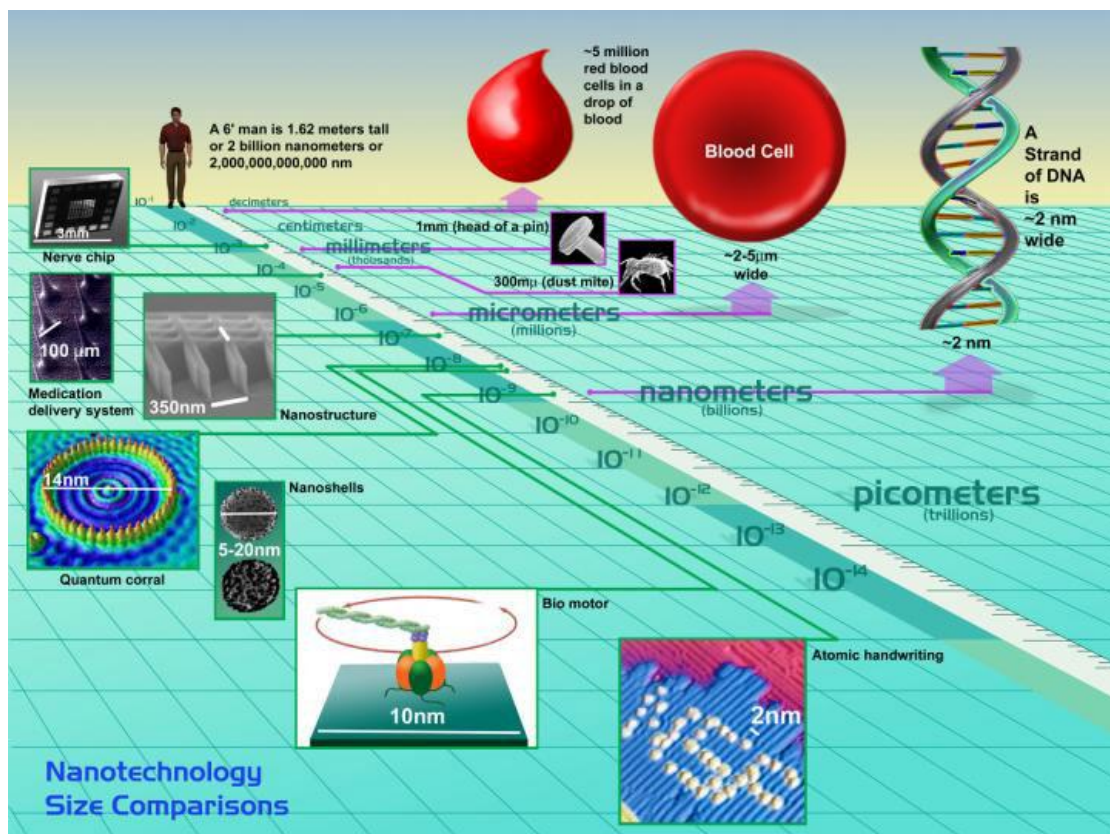
Η οπτική μελέτη θα πραγματοποιηθεί με την φασματοσκοπία ορατού/υπεριώδους ενώ ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους με τη βοήθεια του συστήματος μέτρησης Hall Ecopia HMS-3000. Ο δομικός χαρακτηρισμός θα γίνει με ενεργειακή διασπορά ακτίνων Χ (Energy-dispersive X-ray, EDX) ενώ τέλος η μορφολογία τους θα μελετηθεί με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

1.1 Νανοτεχνολογία

Νανοτεχνολογία είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων, της τάξεως δηλαδή των 10^{-9} μέτρων. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αν αναφέρουμε πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνων σε σειρά.



Εικ.1: Συγκρίσεις μεγεθών με βάση την νανοτεχνολογία.

Κατά παρόμοιο τρόπο ορίζεται και ο όρος νανοεπιστήμη, ο οποίος αναφέρεται σε επιστήμες οι οποίες μελετούν φαινόμενα στην κλίμακα αυτή. Αν και το πεδίο της νανοτεχνολογίας άρχισε μόλις πρόσφατα να

αναπτύσσεται ουσιαστικά, οι δυνατότητες της είχαν αρχίσει να γίνονται εμφανείς ήδη από την εποχή που ο φυσικός Richard Feynman έδωσε ομιλία με τίτλο "There's Plenty of Room at the Bottom" μιλώντας για τα μεγάλα περιθώρια που αφήνουν οι νόμοι της φύσης για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο. Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της, σημαντικό ρόλο έπαιξαν η σημαντική βελτίωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ενώ σταθμοί μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις δομών άνθρακα σε μορφή σφαίρας γνωστές ως φουλερένια καθώς και σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα με ιδιαίτερες ιδιότητες το καθένα.

Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα όντας πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανομέτρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωρισθεί σε πιο ειδικά θέματα όπως αυτό της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών καθώς και άλλων. Οι εφαρμογές της είναι αναρίθμητες ενώ οι επιπτώσεις γίνονται αντιληπτές σε πολλαπλά επίπεδα κατά κύριο λόγο στον οικονομικό τομέα επηρεάζοντας παγκόσμιες βιομηχανίες και οικονομίες, αλλά και στο κοινωνικό βελτιώνοντας το επίπεδο ζωής μας. Δε θα πρέπει ωστόσο να φανταστεί κάποιος πως η νανοτεχνολογία αφορά επιστημονική επανάσταση. Τα περισσότερα θέματα όπου αυτή περικλείει προκύπτουν σαν λογική συνέπεια της εξέλιξης της ικανότητας της επιστήμης και της τεχνολογίας να ερευνά και να εργάζεται σε όλο και μικρότερη κλίμακα. Εξάλλου, η κατάλυση, ένα φαινόμενο που ανέκαθεν χαρακτηριζόταν από νανομετρικές διαστάσεις αποτελεί επιστημονικό κλάδο ο οποίος αναπτύσσεται πολλές δεκαετίες. Επιπλέον, ολόκληρα επιστημονικά πεδία όπως η χημεία ή η βιολογία ανέκαθεν δούλευαν σε τέτοιες διαστάσεις παρόλο που ο όρος νανοεπιστήμη εισήχθη μόλις πρόσφατα.

Αντιμόνιο (Sb)

Μεταλλοειδές με πολλές αλλοτροπικές μορφές από τις οποίες η πιο σταθερή έχει μεταλλική λάμψη, είναι σκληρή και εύθρυπτη. Είναι στοιχείο σταθερό στον αέρα και δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα και βάσεις. Ήταν γνωστό από την αρχαιότητα. Η ένωση Sb_2S_3 είναι γνωστή ως "στίμμι" ή "στίβι" του Διοσκουρίδου (Ο Διοσκουρίδης, 1^{ος} αιώνας μ.Χ, υπήρξε ο διασημότερος φαρμακογνώστης-φαρμακολόγος της αρχαιότητας). Μίγμα Sb_2S_3 και λίπους χρησιμοποιούταν για

καλλωπιστικούς σκοπούς (βαφή ματιών). Είχε απομονωθεί ως στοιχείο πριν από τον 17ο αιώνα.

Οι ενώσεις του είναι τοξικές, λιγότερο όμως από τις αντίστοιχες ενώσεις του αρσενικού. Μικρές ποσότητες ενώσεων του αντιμονίου προκαλούν εμετό, ιδιότητα γνωστή από τους αρχαίους χρόνους και το τρυγικό καλιοαντιμονύλιο (υδατοδιαλυτό σύμπλοκο τρυγικό άλας K-Sb) ονομάζεται "εμετική τρυγία". Διάσημο είναι το σφαιρίδιο αντιμονίου, που οι αρχαίοι Ρωμαίοι άφηναν σε ένα ποτήρι με κρασί για να προκύψει ένα εμετικό ποτό (σχηματιζόταν το σύμπλοκο τρυγικών-αντιμονίου), ώστε πίνοντάς το να κάνουν εμετό και να μπορέσουν να συνεχίσουν το φαγοπότι στα συμπόσια.

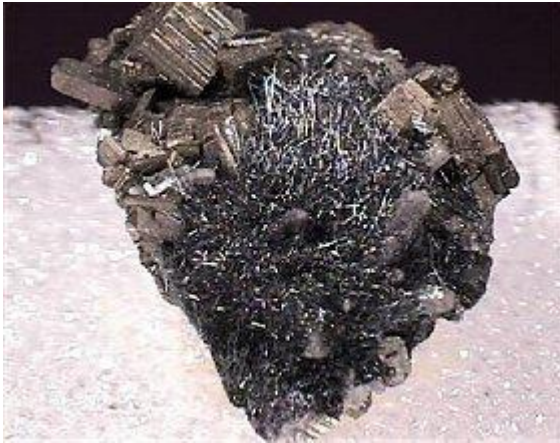
Υπάρχουν πολλά αντιμονιούχα ορυκτά, από τα οποία το σπουδαιότερο είναι ο **αντιμονίτης**, Sb_2S_3 [F01]. Σχηματίζει μικτά θειούχα ορυκτά με πολλά άλλα μέταλλα, με τυπικά παραδείγματα τον **τετραεδρίτη**, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ [F02], και τον **βουλανζερίτη**, $Pb_5Sb_4S_{11}$ [F03]. Σπάνια βρίσκεται και σε ελεύθερη μεταλλική μορφή ("αυτοφύες" αντιμόνιο) [F04]. Παγκοσμίως παράγονται περίπου 135.000 τόνοι αντιμονίου και ενώσεών του τον χρόνο (στοιχεία 2007). Κυριότερες παραγωγοί χώρες: Κίνα, Βολιβία, Νότια Αφρική, Ρωσία.



F01. Αντιμονίτης, Sb_2S_3



F02. Τετραεδρίτης, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$



F03. Βουλανζερίτης, $Pb_5Sb_4S_{11}$



F04. Αντιμόνιο "αυτοφύες", Sb+ οξειδιά του

Εφαρμογές: κράματα (π.χ. κράμα τυπογραφικών στοιχείων: 55% Pb + 30% Sb + 15% Sn, κράμα αντιτριβής: 75% Pb + 15% Sb + 8% Sn + 2% Cu). Το britannium (βρετάννιο ή βρετανικό μέταλλο) είναι ένα κράμα (93% Sn + 5% Sb + 2% Cu) με εξαιρετικά απαλή επιφάνεια (ελληνικά συνήθως αναφέρεται ως "αλπακάς"), επιμεταλλώνεται εύκολα και χρησιμοποιείται στην κατασκευή κομψοτεχνημάτων. Τα κινηματογραφικά βραβεία Oscar είναι επιχρυσωμένα αγαλματίδια από britannium. **Άλλες εφαρμογές του αντιμονίου:** μπαταρίες μολύβδου (περιέχουν Sb), ένσφαιροι τριβείς, βιομηχανία σπέρτων (ως Sb_2S_3), φαρμακευτικά προϊόντα.

1.2 Οξείδιο του κασσίτερου με προσμείξεις αντιμόνιου (Antimony doped Tin Oxide, ATO).



Εικ.2: ATO σε μορφή λευκής σκόνης.

Τα νανοσωματίδια του οξειδίου του κασσίτερου με προσμείξεις αντιμόνιου (ATO) αναπτύχθηκαν επιτυχώς για πρώτη φορά με την μέθοδο της συγκαταβύθισης από τα αρχικά υλικά σε κόκκους κασσίτερου και Sb_2O_3 .

Ως ένα σημαντικό μέλος των διάφανων αγώγιμων οξειδίων (TCOs), οξείδιο του κασσίτερου με προσμείξεις αντιμόνιου (ATO) είναι το επίκεντρο εντατικής μελέτης για τις χημικές, μηχανικές, οπτικές, ηλεκτρικές και περιβαλλοντικές ιδιότητες του.

Η εισαγωγή του στοιχείου Sb (αντιμόνιο) στο πλέγμα οξειδίου του κασσίτερου σε μεγάλο βαθμό αυξάνει την αγωγιμότητα ηλεκτρονίων, η οποία καθιστά το υλικό ως εξαιρετικό αγώγιμο.

Τα υμένα ATO είναι διαφανή σε όλη την ορατή περιοχή, ενώ αντανακλούν το υπέρυθρο φως. Τα χαρακτηριστικά αυτά επιτρέπουν στα ATO να χρησιμοποιηθούν ως διαφανή ηλεκτρόδια, καθρέπτες θερμότητας και συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Επίσης, τα νανοσωματίδια ATO έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτροχρωμικά υλικά και για την κατασκευή οθονών. Επιπλέον, τα ATO έχουν εφαρμογές στη διαχείριση πυρηνικών αποβλήτων, είναι καλοί καταλύτες για την οξείδωση της ολεφίνης και επίσης χρησιμοποιούνται ως ανοδικά υλικά σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Μέχρι στιγμής, τα σωματίδια ΑΤΟ συντίθενται από αντίδραση στερεάς κατάστασης και την μέθοδο συγκαταβύθισης . Οι πρώτες ύλες που βοηθούν στη σύνθεση των νανοσωματιδίων ΑΤΟ με τη μέθοδο συγκαταβύθισης είναι όλα τα παράγωγα του μετάλλου που έχουν αναμειχθεί με χλώριο όπως SnCl_4 , SnCl_2 , SbCl_3 και SbCl_5 .

Εφαρμογές ΑΤΟ

Παρακάτω αναφέρονται κάποιες από τις κυριότερες εφαρμογές που έχει το ΑΤΟ:

1. LCD, LED και ECD.
2. Διαφανή ηλεκτρόδια και ηλιακές μπαταρίες.
3. Θερμική ασπίδα όταν αυτό χρησιμοποιείται σε τζάμια κτιρίων.
4. Τζάμια αυτοκινήτων, τραίνων και αεροπλάνων για την προστασία από την ομίχλη και τον παγετό.
5. Λόγω της εξασθένισης των μικροκυμάτων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αίθουσες υπολογιστών και ραντάρ για θωράκιση και προστασία από ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

Τα προϊόντα ΑΤΟ έχουν εξαιρετική ποιότητα για χρήσεις σε εφαρμογές ηλεκτρικής ενέργειας και οπτικής. Λόγω της καλής αγωγιμότητας του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βιομηχανία επικάλυψης χημικών ινών και σε πολυμερικές μεμβράνες ως αντιστατικό υλικό. Επιπλέον έχει καλή διασπορά, αντοχή στις καιρικές συνθήκες, χρήση σε θερμοπλαστικά, αντοχή στη φθορά και ως επιφανειοδραστική ουσία. Η σκόνη του ΑΤΟ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στον τομέα των οπτοηλεκτρονικών συσκευών προβολής.

1.3 Λεπτά υμένια

Τα λεπτά υμένια είναι στρώσεις υλικών που κυμαίνονται από κλάσματα ενός νανομέτρου μέχρι αρκετά μικρόμετρα σε πάχος. Τα βήματα που απαιτούνται για να αναπτυχθεί ένα υμένιο κατά την εφαρμογή μιας τεχνικής εναπόθεσης από ατμό είναι: η δημιουργία των ατμών, η μετανάστευση των ατμών στο υπόστρωμα, η προσρόφηση του υλικού στο υπόστρωμα, οι χημικές αντιδράσεις για να σχηματιστεί το κατάλληλο υλικό, η συνένωση του αντιδρώντος υλικού αρχικά σε νησιά και στην συνέχεια σε υμένιο και τέλος η εκρόφηση (ή επανεξάτμιση) του οποιουδήποτε μη χρησιμοποιημένου προϊόντος από την επιφάνεια του υποστρώματος.

Ημιαγώγιμες ηλεκτρονικές συσκευές και επικαλύψεις οπτικών είναι κάποιες από τις εφαρμογές που επωφελούνται από κατασκευή λεπτών υμενίων.

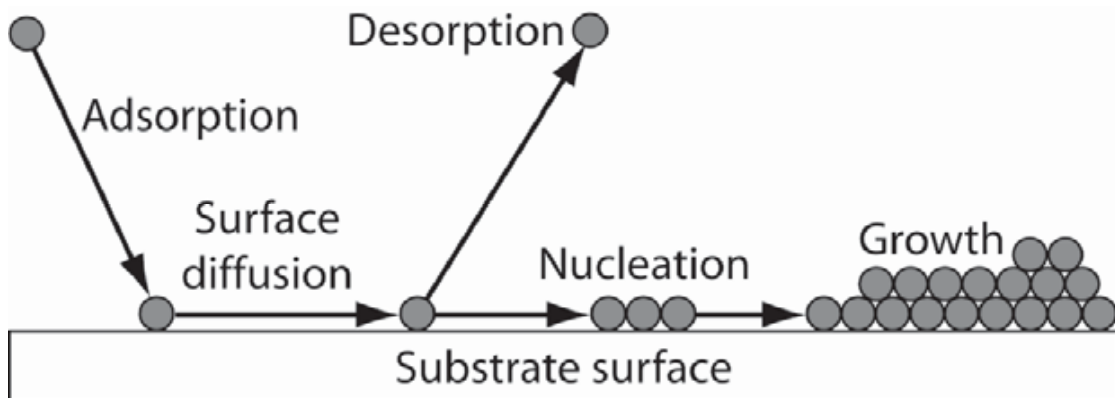
Μία απλή γνωστή εφαρμογή των λεπτών υμενίων είναι ο καθρέφτης των νοικοκυριών, ο οποίος έχει συνήθως μια λεπτή μεταλλική επίστρωση στην πίσω πλευρά ενός φύλλου από γυαλί, η οποία σχηματίζει μια αντανακλαστική επιφάνεια. Αυτό επιτυγχανόταν με την διαδικασία της επαργύρωσης, η οποία κάποτε χρησιμοποιούνταν συνήθως για την παραγωγή καθρεφτών. Ένα πολύ λεπτό υμένιο (λιγότερο από ένα νανόμετρο) χρησιμοποιείται για την παραγωγή διπλών καθρεφτών.

Η απόδοση των οπτικών επικαλύψεων (π.χ. αντανακλαστικές επιστρώσεις) συνήθως ενισχύεται όταν η λεπτή επίστρωση-υμένιο αποτελείται από πολλαπλά στρώματα που έχουν διαφορετικά πάχη και δείκτες διάθλασης. Ομοίως, μια περιοδική δομή από εναλλασσόμενα λεπτά υμένια από διαφορετικά υλικά μπορούν να αποτελέσουν το λεγόμενο υπερπλέγμα που εκμεταλλεύεται το φαινόμενο του κβαντικού εγκλεισμού, περιορίζοντας ηλεκτρικά φαινόμενα σε δύο διαστάσεις. Άλλες εφαρμογές αφορούν σιδηρομαγνητικά και σιδηροηλεκτρικά λεπτά υμένια που χρησιμοποιούνται ως μνήμη του υπολογιστή. Η εφαρμογή επίσης αφορά τα φαρμακευτικά προϊόντα, μέσω της χορήγησης φαρμάκων υπό μορφή λεπτών υμενίων.

Αντίστοιχα, τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μπαταριών τύπου λεπτού υμενίου.

Τα κεραμικά υμένια είναι επίσης σε ευρεία χρήση. Η σχετικά υψηλή σκληρότητα και η αδράνεια των κεραμικών υλικών καθιστούν αυτόν τον τύπο υμενίου ενδιαφέρον για την προστασία ενός υποστρώματος από διάβρωση, οξείδωση και φθορά. Ειδικότερα, η χρήση αυτών των επικαλύψεων σε κοπτικά εργαλεία μπορεί να επεκτείνει τη διάρκεια ζωής τους κατά αρκετές τάξεις μεγέθους.

Παράλληλα γίνεται έρευνα σε μια νέα κατηγορία υμενίων από ανόργανα οξείδια μετάλλων τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή διάφανων τρανζίστορ που είναι φθηνά, σταθερά και φιλικά προς το περιβάλλον.



Εικ.3: Διάγραμμα ανάπτυξης σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια υποστρώματος.

1.4 Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων

Τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία καθημερινά αναπτύσσονται, χρησιμοποιούνται και εξελίσσονται διάφορες μέθοδοι για την ανάπτυξη δομών σε πλήθος υποστρωμάτων.

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία διαδικασιών και τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες βασίζονται καθαρά σε φυσικές ή χημικές διαδικασίες. Οι πιο σημαντικές από αυτές βασίζονται σε χημικές τεχνικές υγρής φάσης, χημικές διεργασίες αέριας φάσης και μεθόδους εξάτμισης.

Πρόσφατα, έχει αναπτυχθεί ένα πλήθος νέων διαδικασιών οι οποίες χρησιμοποιούν συνδυασμό διαφορετικών μεθόδων. Αυτός ο συνδυασμός επιτρέπει έναν πιο ακριβή έλεγχο των μικρο-δομών και των ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων.

Γενικά, οι διαδικασίες ανάπτυξης πρέπει να οδηγούν σε λεπτά στρώματα με αναπαραγωγίσιμες ιδιότητες, όπως είναι η δομή και η σύνθεσή τους και να είναι ελεγχόμενες, ασφαλείς, εύκολα αυτοματοποιήσιμες και οικονομικές.

Οι μέθοδοι ανάπτυξης των λεπτών υμενίων μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τη σύνθεση του περιβάλλοντος της ανάπτυξης :

α. Ανάπτυξη από αέρια φάση

Η ανάπτυξη με τη μέθοδο αυτή γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός φούρνου. Είναι ακριβώς η διαδικασία η οποία ελέγχει την αντίδραση μεταξύ της πηγής εξατμιζόμενου μετάλλου και κάποιου αέριου. Για να ελέγξουμε τη διάμετρο, το λόγο των διαστάσεων και την κρυσταλλικότητα του τελικού υλικού έχουν αξιοποιηθεί διάφορες τεχνικές όπως CVD (θερμική χημική εναπόθεση από ατμό), άμεση θερμική εξάτμιση, PLD (παλμική εναπόθεση με λέιζερ), MOCVD (μέταλλο - οργανική χημική εναπόθεση από ατμό), καθοδικός θρυμματισμός (sputtering), πυρόλυση, κλπ.

β. Ανάπτυξη από υγρή φάση

Είναι ευέλικτη διαδικασία σύνθεσης. Η διαδικασία αυτή απαιτεί θερμοκρασία περιβάλλοντος, πράγμα το οποίο μειώνει το κόστος. Το υμένιο αναπτύσσεται με συμπύκνωση από το τήγμα ή από διάλυμα του υπό ανάπτυξη υλικού (π.χ. ανάπτυξη GaAs από διάλυμα Ga). Η ανάπτυξη όμως περιορίζεται από την σχετικά βραδεία διάχυση μέσα στο διάλυμα/τήγμα και επομένως είναι σχετικά αργή, αλλά δημιουργούνται ποιοτικά υμένια.

γ. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μία ήπια διεργασία, που εφαρμόζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (υδατικά διαλύματα), εμφανίζοντας έτσι μειωμένο ενεργειακό κόστος. Στον χαρακτηρισμό της ως οικονομική τεχνική συντελεί και η δυνατότητα της, να παράγει υλικό με ελάχιστες ή μηδενικές απώλειες, ενώ οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό των αντιδραστηρίων επιτρέποντας έτσι τη χρήση μη υπερκαθαρών πρώτων υλών.

Παράλληλα, η ηλεκτρολυτική απόθεση επιτρέπει την παραγωγή δειγμάτων μεγάλης επιφανείας με την χρήση τεχνολογίας που εφαρμόζεται εύκολα σε βιομηχανική κλίμακα.

Για κάθε τεχνική εναπόθεσης, υπάρχει ένα πλήθος βασικών παραμέτρων οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν.

Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι: (i) η θερμοκρασία του υποστρώματος T_s , (ii) ο ρυθμός εναπόθεσης R , (iii) η πίεση στον θάλαμο P , και (iv) η πυκνότητα ενέργειας J .

Οι μέθοδοι ανάπτυξης με ατμό χωρίζονται με τη σειρά τους σε Χημική Εναπόθεση από Ατμό - Chemical Vapor Deposition (CVD) και Φυσική Εναπόθεση από Ατμό - Physical Vapor Deposition (PVD).

Οι λεπτές επιστρώσεις μπορούν δηλαδή να εναποτεθούν είτε με φυσικές είτε με χημικές μεθόδους. Κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης δημιουργείται αρχικά ατμός του προς εναπόθεση υλικού, που στη συνέχεια μεταφέρεται και συμπυκνώνεται πάνω στο επιλεγμένο υπόστρωμα. Αν κατά τη μεταφορά και τη

συμπύκνωση του ατμού δε συμβαίνει καμία χημική αντίδραση δηλαδή το προς εναπόθεση υλικό απλά αλλάζει φάση, τότε η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως Φυσική Μέθοδος Εναπόθεσης από Ατμό-PVD. Τέτοιες μέθοδοι είναι η εξάχνωση (evaporation) και ο καθοδικός θρυμματισμός (sputtering). Αντίθετα, αν κατά τη μεταφορά του ατμού ή την εναπόθεση του λεπτού στρώματος συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις τότε έχουμε Χημική Εναπόθεση από Ατμό-CVD.

Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων έχει γίνει το μέσο και το κατάλληλο εργαλείο για τη παραγωγή νέων προηγμένων υλικών και συστημάτων που παρουσιάζουν νέες, άγνωστες μέχρι σήμερα ιδιότητες και συμπεριφορά, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις δίνουν τη δυνατότητα να αναδειχθούν και να παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Αυτές οι νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με τη σειρά τους, καθιστούν τα λεπτά υμένια ιδανικά για ένα πλήθος επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα Λεπτά Υμένια είναι οι εξής:

- Μικροηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές
- Τηλεπικοινωνίες
- Αισθητήρες (sensors)
- Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις)
- Οπτοηλεκτρονική
- Οπτική (ανακλαστικές, αντι-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ).
- Επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών
- Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις, επικαλύψεις που αντιστέκονται στη διάβρωση, κτλ.)
- Η τεχνολογία λεπτών υμενίων χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές. Μερικές από αυτές είναι : (1) Διακοσμητική (2) Κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων (3) Συσκευασία τροφίμων κ.τ.λ.



(1) Διακοσμητική ταινία



(2) Εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις **(3)** Συσκευασία τροφίμων

1.5 Διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια

Σήμερα, η προτεραιότητα για την επιστήμη και την τεχνολογία αφορά μεταξύ άλλων φωτοβολταϊκές (Φ / B) εφαρμογές, οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα (OPV), μη-μόνο-κρυσταλλικές συσκευές, φωτο-ηλεκτροχημικές διατάξεις, υβριδικά φωτοβολταϊκά, μονάδες υδρογόνου, ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, και αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας. Θέματα που άπτονται αυτών των τεχνολογιών αφορούν χαμηλού κόστους και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές ανάπτυξης, ανακύκλωση, ανάπτυξη διαδικασιών που επιτρέπουν κατασκευή σε μεγάλες διαστάσεις και ενσωμάτωση σε γραμμές παραγωγής, βελτιστοποίηση προϊόντων και διαδικασιών και άλλα . Για τις περισσότερες από τις φωτονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως τα Φ / B συστήματα, τα ηλεκτρόδια παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της συσκευής. Αυτές οι εφαρμογές απαιτούν διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια που επιτρέπουν στο φως να περάσει από μέσα τους και θα επιτρέψει επίσης να γίνονται ωμικές επαφές. Τα πλέον χρησιμοποιημένα υλικά για το σκοπό αυτό είναι τα οξειδία μετάλλων. Ο όρος "διαφανή αγώγιμα οξειδία (TCO)" αναφέρεται σε τροποποιημένα ημιαγωγικά οξειδία που έχουν ενεργειακό χάσμα αρκετά μεγάλο (≥ 3 eV), που μπορούν να καταστούν διαφανή γύρω από την ορατή περιοχή του φάσματος και με αγωγιμότητα αρκετά υψηλή έτσι ώστε να παρουσιάζουν συμπεριφορά μετάλλου. Λόγω της υψηλής αγωγιμότητας τους, οι επιστρώσεις αυτού του τύπου παρουσιάζουν επίσης υψηλή ανακλαστικότητα στο εγγύς υπέρυθρο. Τα υλικά που χαρακτηρίζονται από ένα συνδυασμό υψηλής οπτικής διαφάνειας στην ορατή περιοχή και υψηλής (σχεδόν μεταλλικής) αγωγιμότητας είναι ταξινομημένα ως διαφανείς αγωγοί. Τέτοια υλικά είναι πολύ ενδιαφέροντα από τεχνολογική άποψη επειδή συνδυάζουν συγκεκριμένες ιδιότητες μετάλλων όπως την καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και τον υψηλό υπέρυθρο συντελεστή ανάκλασης με την υψηλή ορατή διαφάνεια ενός διηλεκτρικού.

Λόγω αυτού του ειδικού συνδυασμού ιδιοτήτων οι διαφανείς αγωγοί έχουν μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών. Οι πρώτοι διαφανείς αγωγοί χρησιμοποιήθηκαν στον 2^ο παγκόσμιο πόλεμο ως διαφανή στοιχεία θέρμανσης στα παράθυρα αεροσκαφών για να αποτρέψουν το

πάγωμα τους. Σήμερα λεπτά υμένια ενός διαφανούς αγώγιμου υλικού χρησιμοποιούνται ως διαφανή ηλεκτρόδια στις οπτοηλεκτρονικές συσκευές όπως τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και οι οθόνες υγρού κρυστάλλου (LCD) ή ως διάφανη πύλη στους αισθητήρες εικόνας στερεάς κατάστασης (φωτογραφικές μηχανές CCD). Οι διαφανείς αγωγοί μελετώνται επίσης για την χρήση σε εκτυπωτές (ως φωτοαγωγός στο τονωτικό). Οι εκλεκτικές φασματικές ιδιότητες (υψηλή ορατή διαφάνεια , υψηλή υπέρυθη ανακλαστικότητα και χαμηλή θερμική εκπομπή) τους καθιστούν εξαιρετικά χρήσιμους για καθρέφτες ή για απεικόνιση θερμότητας (ηλιακούς συσσωρευτές, διπλά βερνικωμένα παράθυρα , λαμπτήρες νατρίου).

Επιπλέον λόγω άριστης μηχανικής και χημικής σταθερότητας, οι διαφανείς αγωγοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν αντιστατικά στρώματα προστατευτικών επιστρώσεων, παραδείγματος χάριν στους φακούς, τα γυαλιά και τα μπουκάλια.

Οι διαφανείς αγωγοί μπορούν κατά προσέγγιση να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες : τα λεπτά μεταλλικά υμένια και τα ημιαγώγιμα οξειδία.

Τα πρώτα πρέπει να είναι υπερβολικά λεπτά (<5nm) έτσι ώστε να επιτευχθεί καλή διαφάνεια. Παραδείγματα διαφανών μετάλλων είναι οι λεπτές επιστρώσεις Au (χρυσού) και Al (αλουμινίου).

Τα ημιαγώγιμα υλικά οξειδίων πρέπει να παρασκευασθούν κάτω από τις σωστές συνθήκες και να προστεθούν σε αυτά τα κατάλληλα υλικά πρόσμιξης (doping) έτσι ώστε να εμφανίσουν τις διαφανείς αγώγιμες ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται έντονα από την στοιχειομετρία της επίστρωσης και τις προσμείξεις. Τα ευρύτερα χρησιμοποιημένα διαφανή αγώγιμα οξειδία είναι : In_2O_3 , SnO_2 , και ZnO , με προσμείξεις με στοιχεία όπως Sn, Sb, F, Al, N_2 .

Τα διαφανή αγώγιμα οξειδία (Transparent Conductive Oxide's) έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές για τρεις ή τέσσερις δεκαετίες αλλά, παρά την μεγάλη έρευνα που έχει γίνει στον τομέα, παραμένουν πολλές αναπάντητες ερωτήσεις και σε εφαρμοσμένο και θεμελιώδες επίπεδο.

Για να επιτύχει τη μέγιστη απόδοση, η κοινότητα που ασχολείται με TCO πρέπει είτε να ανακαλύψει νέα και βελτιωμένα υλικά είτε πρέπει να βρει καλύτερους τρόπους λειτουργίας και βελτίωσης των ήδη υπαρχόντων. Είναι λογική απαίτηση να γίνονται περισσότερες έρευνες σε αυτά τα υλικά ώστε να υπάρχει η δυνατότητα μαζικής κατανάλωσης και χρήσης τους από την βιομηχανία. Διαφορετικά δεν υπάρχει κανένας λόγος προόδου, αν οι έρευνες γίνονται μόνο κλεισμένων των θυρών. Φυσικά, υπάρχουν πολλά ζητήματα βασικής έρευνας που οφείλουν να αντιμετωπιστούν, όμως, οι ανάγκες της βιομηχανίας πρέπει να εξεταστούν προσεκτικά.

Ένα TCO είναι ένας ημιαγωγός με κατάλληλο ενεργειακό χάσμα (band gap), που έχει μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του. Αυτοί οι φορείς προκύπτουν είτε από τις ατέλειες στο υλικό είτε από εξωγενή υλικά πρόσμιξης. Η υψηλή συγκέντρωση φορέων (τα υλικά υποτίθεται ότι είναι n-τύπου ή p-τύπου αν πρόκειται για οπές) προκαλεί την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και στις ορατές και στις υπέρυθρες περιοχές του ηλιακού φάσματος.

Όμως, ένα TCO πρέπει απαραίτητως να συνδυάζει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή τιμή οπτικής διαπερατότητας. Η μείωση της ειδικής αντίστασης συνήθως αντιστοιχεί είτε σε μια αύξηση στη συγκέντρωση φορέων είτε στην βελτίωση της ευκινησίας. Η αύξηση των φορέων φορτίου όμως οδηγεί σε μια αύξηση της απορρόφησης στο ορατό. Από την άλλη, η αύξηση της ευκινησίας δεν έχει καμιά επιβλαβή επίδραση. Για να επιτευχθεί υψηλή τιμή στην ευκινησία των φορέων απαιτείται οπωσδήποτε βελτίωση στις οπτικές ιδιότητες των υμενίων.

Σήμερα, για την παρασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων υψηλής απόδοσης απαιτούνται υλικά και με χαμηλές αλλά και με ιδιαίτερα υψηλές τιμές αγωγιμότητας. Ο ρόλος του υμενίου υψηλής-ειδικής αντίστασης μπορεί να είναι λιγότερο προφανής, αλλά φαίνεται ότι απαιτείται για να αποτραπεί η μείωση στην τάση. Η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των TCOs απαιτεί συνήθως μια ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την επεξεργασία τους.

Αναφορές :

1. NANOTECHNOLOGY - Basic science and emerging technologies
Wilson, Kannangrara, Smith, Simmons, Raguse, CRC Press 2002
2. S.K. Prasad, *Modern Concepts in Nanotechnology*, Discovery Publishing House, 2008
3. Rodgers, P. (2006). "Nanoelectronics: Single file". *Nature Nanotechnology*
4. ATO-coated glass substrates from Planar Systems, Inc., Espoo, Finland.
5. V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, A. Gonçalves, I. Ferreira, H. Águas, and R. Martins, [Thin Solid Films 442, 102 \(2003\)](#).
6. Fundamentals-of-Semiconductors-Physics-and-Materials-Properties-Sender-Fahmi-Kurdistan

Κεφάλαιο 2

Τεχνικές ανάπτυξης

2.1 Μέθοδος εναπόθεσης με πυρόλυση ψεκασμού με την χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP)

Η μέθοδος εναπόθεσης με πυρόλυση ψεκασμού είναι μια τεχνική εναπόθεσης που χρησιμοποιείται πολλές δεκαετίες στη βιομηχανία γυαλιού και στην παραγωγή ηλιακών κυττάρων για την κατασκευή φωτοβολταϊκών.

Είναι μια πολύ απλή και οικονομική μέθοδος επεξεργασίας όσον αφορά τις δαπάνες εξοπλισμού.

Στην τεχνική αυτή, ένα διάλυμα συμπιέζεται-προωθείται με την βοήθεια ενός αδρανούς αερίου όπως είναι το άζωτο, έτσι ώστε αυτό να φτάνει σε μορφή πολύ λεπτών σταγονιδίων πάνω σε ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα. Εκεί, τα συστατικά τα οποία αποτελούν το διάλυμα αντιδρούν και σχηματίζουν μια χημική ένωση η οποία εναποτίθεται υπό μορφή επίστρωσης πάνω στο υπόστρωμα. Η απόσταση που υπάρχει ανάμεσα στο ακροφύσιο και στο υπόστρωμα, καθορίζει το πάχος των υμενίων αλλά και την απαιτούμενη συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος και τον όγκο του ψεκαζόμενου διαλύματος.

Στην συνέχεια θα αναφέρουμε διάφορα πλεονεκτήματα της τεχνικής εναπόθεσης με πυρόλυση ψεκασμού :

- Είναι ένας απλός τρόπος για παραγωγή υμενίων με προσμίξεις οποιασδήποτε αναλογίας με μόνη απαίτηση την προσθήκη της πρόσμιξης σε κάποια μορφή στο διάλυμα ψεκασμού.
- Σε σχέση με τις μεθόδους υψηλής ισχύος όπως της εναπόθεσης μέσω θρυμματισμού, δεν προκαλείται τοπική υπερθέρμανση που

μπορεί να είναι καταστρεπτική για τα υλικά που εναποτίθενται. Δεν υπάρχει κανένας ουσιαστικός περιορισμός στο υλικό, τις διαστάσεις ή το σχήμα των υποστρωμάτων.

- Αντίθετα από άλλες μεθόδους απόθεσης ατμού, η πυρόλυση ψεκασμού δεν απαιτεί υψηλής ποιότητας υποστρώματα, ούτε απαιτεί κενό σε οποιοδήποτε στάδιο. Αυτό είναι ένα πολύ μεγάλο πλεονέκτημα εάν εφαρμόζεται η τεχνική σε βιομηχανικές εφαρμογές.
- Αλλάζοντας την σύσταση του διαλύματος ψεκασμού κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, μπορούν να εναποτεθούν υμένια με στρώσεις ποικίλου πάχους και σύστασης.
- Το πάχος των υμενίων και ο ρυθμός εναπόθεσης μπορούν να ελεγχθούν μεταβάλλοντας τις παραμέτρους ψεκασμού εξαλείφοντας έτσι τα μειονεκτήματα των μεθόδων που παράγουν υμένια περιορισμένου πάχους όπως είναι για παράδειγμα η μέθοδος sol-gel.

Παρακάτω παρουσιάζεται μια υπερηχητική γεννήτρια σωματιδίων (ultrasonic particle generator) που υπάρχει στο κέντρο τεχνολογίας υλικών και φωτονικής (Κ.Ε.Τ.Υ.Φ.) και χρησιμοποιείται για την εναπόθεση υμενίων μέσω πυρόλυσης ψεκασμού.



Εικ.4: Γεννήτρια υπερήχων

Η γεννήτρια υπερήχων (παραπάνω εικόνα) λειτουργεί σε συχνότητα 2.4 MHz ενώ διαθέτει μια μονάδα με ένα μικροεπεξεργαστή στην μπροστινή όψη. Διαθέτει επίσης μια LCD οθόνη και ο χρήστης μπορεί να αλλάξει το ποσοστό με το οποίο παράγονται τα σωματίδια

διαμορφώνοντας το από 0 έως 100% της πλήρους ικανότητας παραγωγής με βήμα αύξησης 5%.



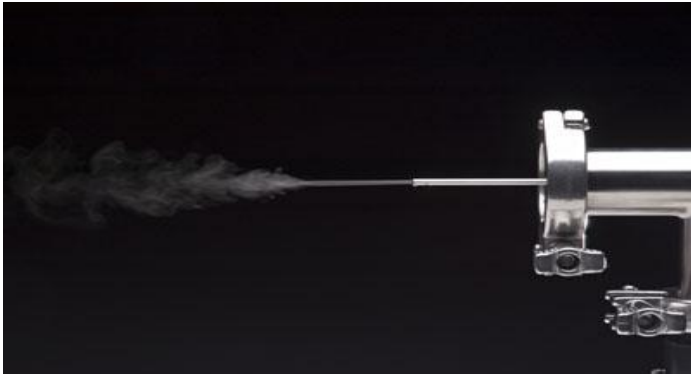
Εικ.5: Το ειδικό δοχείο της συσκευής , για την τοποθέτηση του πρόδρομου διαλύματος.

Μετά την δημιουργία νέφους από το πρόδρομο διάλυμα με τη χρήση μιας παλλόμενης μεμβράνης, αυτό οδηγείται μέσω ειδικών σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα και με τη βοήθεια ενός κοινού ανεμιστήρα ή προωθητικού αερίου (άζωτο) στο θερμαινόμενο υπόστρωμα, όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες.



Εικ.6-7: Ακροφύσιο μεγάλης διατομής

Εάν ο χρήστης επιθυμεί να περιορίσει τη διάμετρο του νέφους του πρόδρομου διαλύματος, σε περίπτωση που τα υποστρώματα είναι μικρά και θα χαθεί μια μεγάλη ποσότητα του νέφους, μπορεί να προσαρμόσει στην έξοδο της διάταξης ένα ακροφύσιο μικρότερης διατομής.



Εικ.8-9: Ακροφύσιο μικρότερης διατομής



Εικ.10: Γεννήτρια υπερήχων

Στην έξοδο του ακροφύσιου τοποθετούμε μια θερμαντική πλάκα και ρυθμίζουμε την θερμοκρασία στην επιφάνεια της στην επιθυμητή θερμοκρασία, π.χ. στους 400°C. Πάνω στην πλάκα αυτή τοποθετούμε κάθε φορά το υπόστρωμα για να γίνει η εναπόθεση του υλικού που επιθυμούμε.

2.2 Ανόπτηση (Annealing)

Ανόπτηση, γενικά, ονομάζεται στη μεταλλουργία η θερμική κατεργασία στην οποία υποβάλλεται ένα μέταλλο ή κράμα, που έχει υποστεί από πριν κάποια άλλη κατεργασία π.χ. σφυρηλάτηση ή ενδοτράχυνση, προκειμένου στη συνέχεια υποβαλλόμενο σε ψύξη να βελτιωθεί η ευκαμψία του.

Κατά την ανόπτηση το υλικό θερμαίνεται μέσα σε ειδικό κλίβανο, ("κλίβανος ανόπτησης"), σε υψηλή θερμοκρασία (500–850°C) για κάποιο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια ψύχεται αργά για αρκετές ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου έτσι ώστε να εξαλειφθούν οι υπολειπόμενες εσωτερικές τάσεις (καταπονήσεις) που προκάλεσε η αρχική κατεργασία. Συνηθέστερα ανόπτηση γίνεται σε υλικά αλουμινίου, προϊόντα και παραγωγή γυαλιού και ειδικότερα στη χαλυβουργία.

Η ανόπτηση γίνεται συνήθως σε μέταλλα ή κράματα που έχουν υποστεί ψυχρή έλαση και περιλαμβάνει τρία στάδια:

1. **Αποκατάσταση** — Κατά το στάδιο αυτό, το υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία περίπου ίση με $0,3T_m$, όπου T_m η θερμοκρασία τήξης του υλικού. Με την θέρμανση του υλικού, επιτυγχάνεται αναδιοργάνωση και αποδέσμευση των κρυσταλλικών διαταραχών (ατελειών) που προκάλεσε η κατεργασία. Η πυκνότητα των διαταραχών μειώνεται λίγο με συνέπεια την μικρή μείωση της σκληρότητας και την μικρή βελτίωση της ολκιμότητας του υλικού.
2. **Ανακρυστάλλωση** — Κατά την ανακρυστάλλωση, το υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από $0,4T_m$. Η υψηλότερη θέρμανση επιτρέπει τον σχηματισμό νέων κόκκων (κρυστάλλων) που έχουν πολύ λίγες διαταραχές και η μικροδομή του υλικού γίνεται πιο

σφαιρική. Επίσης, η πυκνότητα των διαταραχών μειώνεται δραστικά (π.χ. από $10^{15}/\text{m}^2$ πάει στις $10^{10}/\text{m}^2$).

3. **Ανάπτυξη των κρυστάλλων** — Η αύξηση του μεγέθους των κόκκων (κρυστάλλων) επιτυγχάνεται με διατήρηση του υλικού στην θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης για μεγάλο χρόνο. Οι κόκκοι που δημιουργούνται στο στάδιο της ανακρυστάλλωσης αρχίζουν να μεγαλώνουν, καθώς σ' αυτούς ενσωματώνονται οι μικροί κόκκοι που τους περιβάλλουν. Έτσι, μειώνεται σημαντικά η σκληρότητα του υλικού, αλλά και αυξάνεται η αντοχή του.

Όσον αφορά στα οξείδια μετάλλων, η υγρασία μεταβάλλει την αντίστασή τους όπως επίσης και διάφορα αναγωγικά αέρια, τείνουν να αυξήσουν την αγωγιμότητα τους.

Τα μόρια του νερού, όταν προσροφούνται στην επιφάνεια των οξειδίων μετάλλων, επηρεάζουν την αγωγιμότητα με δύο τρόπους που σχετίζονται με τη διάσπασή του νερού σε υδροξύλια και πρωτόνια (H^+). Τα υδροξύλια δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων συνδεόμενα με άτομα μετάλλου και έτσι μεταβάλλουν την αγωγιμότητα με άμεσο τρόπο. Τα πρωτόνια ενώνονται με οξυγόνα της επιφανείας ή του κρυστάλλου και δημιουργούν κενές θέσεις, οι οποίες μπορούν να διαχυθούν στο σώμα του οξειδίου και να δράσουν ως δότες ηλεκτρονίων. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι αργός σε σχέση με τον πρώτο. Έχει βρεθεί ότι αισθητήρες παχέων στρωμάτων βασισμένοι σε SnO_2 , In_2O_3 και ZnO εμφανίζουν απότομη μεταβολή της αγωγιμότητας όταν βρεθούν ξαφνικά από ξηρό περιβάλλον σε περιβάλλον αυξημένης υγρασίας ή αντίστροφα. Στην πρώτη περίπτωση, υπάρχει μια απότομη αύξηση της αγωγιμότητας, ακολουθούμενη από μια αργή εκθετικά μεταβαλλόμενη μείωση που σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας καταλήγει στην αρχική τιμή. Βρέθηκε επίσης εξάρτηση της μορφής της καμπύλης από τη θερμοκρασία ανόπτησης των δειγμάτων.

Υψηλή θερμοκρασία κατασκευής ή ανόπτησης οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών (grain size), καθώς η ενέργεια που προσδίδεται λόγω θέρμανσης προκαλεί αναδιατάξεις των ατόμων του πλέγματος και οδηγεί σε αύξηση της κρυσταλλικότητας, άρα μείωση ενδοκρυσταλλικών ατελειών και βελτίωση της στοιχειομετρίας. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών

προκαλεί σχετική αδρανοποίηση του οξειδίου στις μεταβολές της υγρασίας.

2.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού δειγμάτων

Ο δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των επιστρώσεων (υμενίων) γίνεται συνήθως με διάφορες τεχνικές όπως: την φασματοσκοπία με ενεργειακή διασπορά ακτίνων (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) για τη στοιχειακή ανάλυση ή τον χημικό χαρακτηρισμό του δείγματος, το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) με το οποίο καταγράφονται “εικόνες” της επιφανειακής μορφολογίας των επιστρώσεων και το “σχήμα” των κρυσταλλιτών, με την μορφολογία να μπορεί να καταγραφεί και την τεχνική της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM). Από τις μετρήσεις της τελευταίας αυτής μεθόδου μπορούμε αφενός να παρατηρήσουμε τυχόν αλλαγές στον εγκάρσιο κρυσταλλίτη (lateral grain size), αφετέρου να υπολογίσουμε την τραχύτητα (rms roughness) της επιφάνειας του δείγματος.

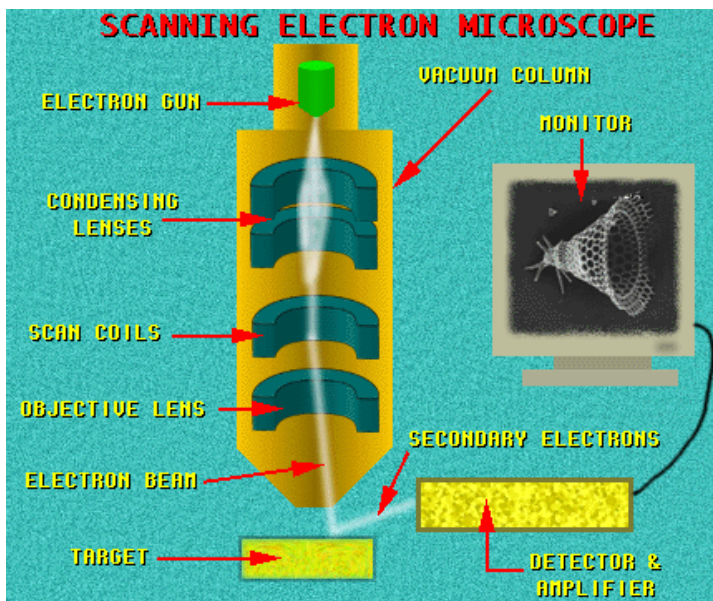
2.3.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της επιφανειακής μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.), διαδικασία που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων όμως περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Η απαίτηση για μεγαλύτερη μεγέθυνση οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που κατασκευάστηκε ενώ στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή

κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. σε ένα κόκκο υλικού) πολύ μικρών διαστάσεων. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά, διαδικασία από την οποία προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία αλλά και στη σύσταση της επιφανείας. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης και ανάλυσης.

Αρχή λειτουργίας SEM

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που απαρτίζουν το μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού.



Εικ.11: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1.)** Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- 2.)** Χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3.)** Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε με περισσότερες λεπτομέρειες σε αυτά.

Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος, μέσα από το οποίο νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό $\sim 0.1-30$ KV (accelerating voltage). Η άνοδος, που είναι θετική, δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο

διάφραγμα (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά βρίσκονται αυτά, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συγκέντρωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών κενού.

Σύστημα ανίχνευσης

Περιλαμβάνει διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα καθώς και το σύστημα παρουσίασης των αποτελεσμάτων (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής αερίου (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελεί σήμερα ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη της μικροδομής στερεών για τους εξής λόγους:

✓ Παρέχει υψηλή διακριτική ικανότητα. Η διακριτική ικανότητα είναι προσεγγιστικά το μισό του μήκους κύματος του μέσου που χρησιμοποιούμε για την παρατήρηση και αντιστοιχεί στην ελαχίστη απόσταση που μπορούμε να δούμε δυο αντικείμενα ξεχωριστά. Πρακτικά μπορούμε να έχουμε διακριτική ικανότητα περίπου 5-6nm.

- ✓ Παρέχει την δυνατότητα τρισδιάστατης απεικόνισης του δείγματος.
- ✓ Επιτρέπει μελέτη δειγμάτων και σε μικρές μεγεθύνσεις.

Για την μελέτη ενός δείγματος με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία. Τα μη αγώγιμα δείγματα που εξετάζονται στο SEM χρειάζονται να επικαλυφθούν με ένα λεπτό στρώμα αγώγιμου υλικού (συνήθως χρυσό). Αυτή η επικάλυψη είναι αναγκαία για να εξαλειφθεί η συσσώρευση στατικών ηλεκτρικών φορτιών από την ενεργειακή δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει το μη αγώγιμο δείγμα. Τυχόν απουσία τέτοιας επικάλυψης προκαλεί φαινόμενα φόρτισης που έχουν σαν αποτέλεσμα αλλοιωμένη απεικόνιση του ειδώλου του δείγματος. Τα λεπτά αγώγιμα βοηθητικά στρώματα μπορούν να σχηματιστούν με ιοντική εξάχνωση ή με DC magnetic sputtering κατάλληλου υλικού. Το στρώμα της επικάλυψης θα πρέπει να είναι ομοιογενούς πάχους και να μην αλληλεπιδρά με το δείγμα.



Εικ.12: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, S.E.M) Κέντρο Έρευνας Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, Κ.Ε.Τ.Υ.Φ. - Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου

2.3.2 Φασματοσκοπία με ενεργειακή διασπορά ακτίνων Χ (EDX)

Η Φασματοσκοπία με ενεργειακή διασπορά ακτίνων-Χ (EDS ή EDX ή EDAX) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη στοιχειακή ανάλυση ή τον χημικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος. Βασίζεται στη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης μιας πηγής ακτίνων Χ με ένα δείγμα. Οι δυνατότητες χαρακτηρισμού του οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στη θεμελιώδη αρχή ότι κάθε στοιχείο έχει μια μοναδική ατομική δομή που επιτρέπει την απορρόφηση ή εκπομπή ακτίνων Χ με ενέργειες που είναι χαρακτηριστικές της ατομικής δομής του, επομένως ένα στοιχείο μπορεί να προσδιοριστεί μοναδικά σε σχέση με ένα άλλο.

Για την προώθηση της εκπομπής των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ από ένα δοκίμιο, μια υψηλής ενέργειας ακτίνα των φορτισμένων σωματιδίων όπως τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια ή μια δέσμη ακτίνων Χ, εστιάζεται στο δείγμα που μελετάται. Η προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο σε μια εσωτερική στοιβάδα κέλυφος, δημιουργώντας παράλληλα ένα κενό εκεί όπου ήταν αρχικά το ηλεκτρόνιο.

Ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική, υψηλής ενέργειας στοιβάδα γεμίζει τότε αυτή το κενό, και η διαφορά ενέργειας μεταξύ της στοιβάδας υψηλότερης ενέργειας και της στοιβάδας χαμηλότερης ενέργειας μπορεί να απελευθερωθεί με τη μορφή ακτίνων-Χ.

Ο αριθμός και η ενέργεια των ακτίνων Χ που εκπέμπονται από ένα δείγμα μπορεί να μετρηθεί με ένα φασματόμετρο διασποράς ενέργειας. Καθώς η ενέργεια των ακτίνων Χ είναι χαρακτηριστικό της διαφοράς ενέργειας μεταξύ των δύο στοιβάδων και την ατομική δομή του στοιχείου από την οποία εκπέμπονται, αυτή επιτρέπει την στοιχειακή ανάλυση του δείγματος .

Εξοπλισμός, η σύνδεση με το SEM

Υπάρχουν τέσσερα κύρια στοιχεία που συνθέτουν την εγκατάσταση του EDX:

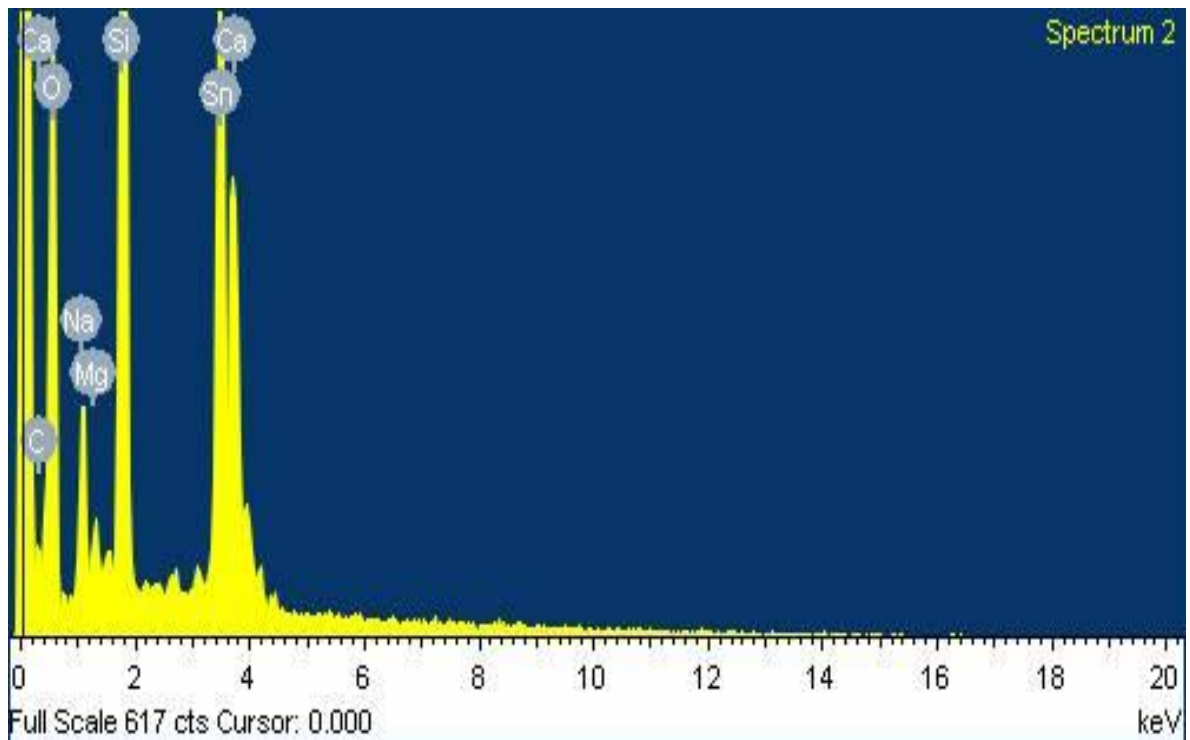
- 1.) Η δέσμη πηγής

- 2.) Ο ανιχνευτής ακτίνων Χ
- 3.) Ο επεξεργαστής παλμού
- 4.) Και ο αναλυτής

Τα συστήματα EDX συνηθέστερα βρίσκονται σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης (SEM-EDX).

Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης είναι εξοπλισμένα με μια κάθοδο και μαγνητικούς φακούς για να δημιουργήσουν και να εστιάσουν μια δέσμη ηλεκτρονίων, και από το 1960 που έχουν εξοπλιστεί με δυνατότητες στοιχειακής ανάλυσης.

Ένας ανιχνευτής χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της ενέργειας των ακτίνων Χ σε ηλεκτρικά σήματα τάσης. Οι πληροφορίες αυτές αποστέλλονται σε έναν επεξεργαστή παλμών, ο οποίος μετρά τα σήματα και τα διαβιβάζει σε μια συσκευή αναλύσεως δεδομένων.

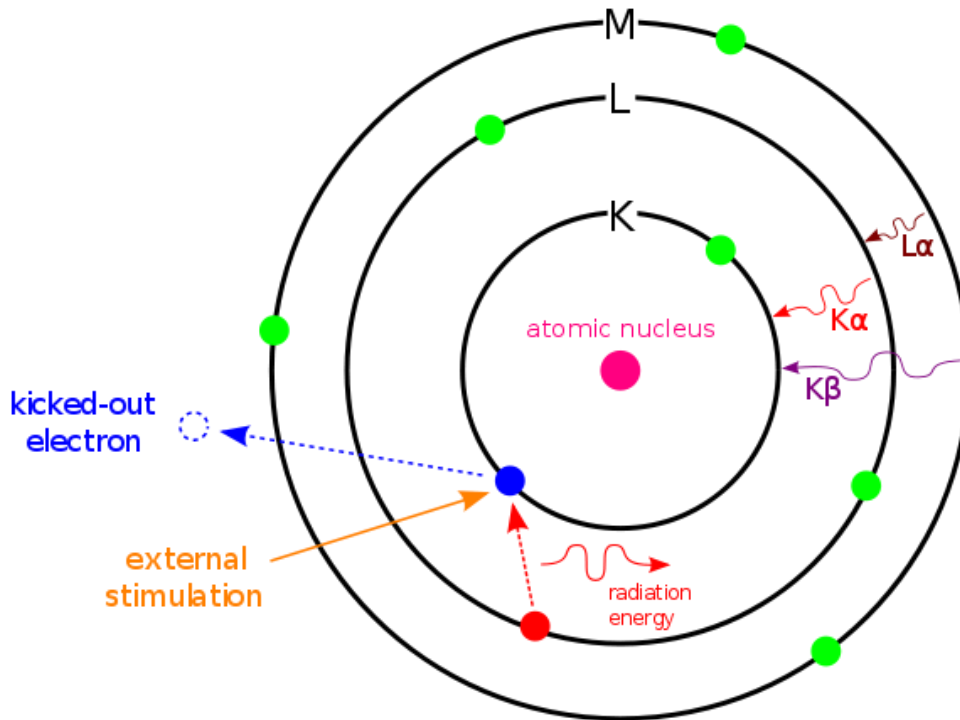


Εικ.13: Φάσμα EDX υλικού ΑΤΟ πάνω σε επιφάνεια γυαλιού

Τεχνολογικές παραλλαγές

Συχνά, αντί της εκπομπής ακτίνων-Χ, η περίσσεια ενέργεια μεταφέρεται σε ένα τρίτο ηλεκτρόνιο από μια άλλη εξωτερική

στοιβάδα, προκαλώντας έτσι την εκτίναξη του. Αυτό το εκτινασόμενο ηλεκτρόνιο λέγεται ηλεκτρόνιο Auger, και η μέθοδος χαρακτηρισμού που χρησιμοποιεί ανάλυση του είναι γνωστή ως φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (AES).



Εικ.14: Αρχή του EDX

Ακρίβεια του EDX

Η ακρίβεια του φάσματος EDX μπορεί να επηρεαστεί από πολλούς παράγοντες. Τα τρία πρώτα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (H, He και Li) δεν έχουν αρκετά ηλεκτρόνια ώστε να παράγουν χαρακτηριστικές ακτίνες X, οπότε δεν ανιχνεύονται με φασματοσκοπία ακτίνων-X.

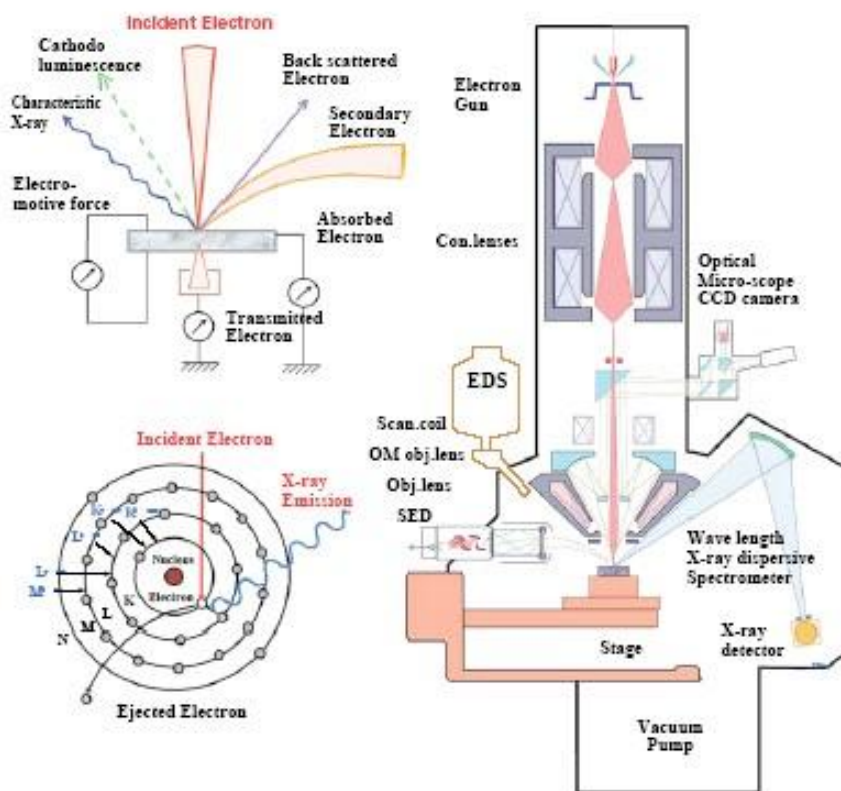
Επίσης, πολλά στοιχεία θα έχουν αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές (π.χ., Ti KB και KαV, Mn και Fe KB Kα).

Η ακρίβεια του φάσματος μπορεί επίσης να επηρεαστεί από την φύση του δείγματος. Ακτίνες X μπορούν να παραχθούν από οποιοδήποτε άτομο του δείγματος που θα είναι αρκετά διεγερμένο από την εισερχόμενη ακτίνα. Αυτές οι ακτίνες X εκπέμπονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση



Εικ.15: Oxford Instruments INCAx-act Detector (GDD)

Electron Probe Micro analyzer WD/ED Combined Microanalyzer



Εικ.16: Διάγραμμα λειτουργίας EDX

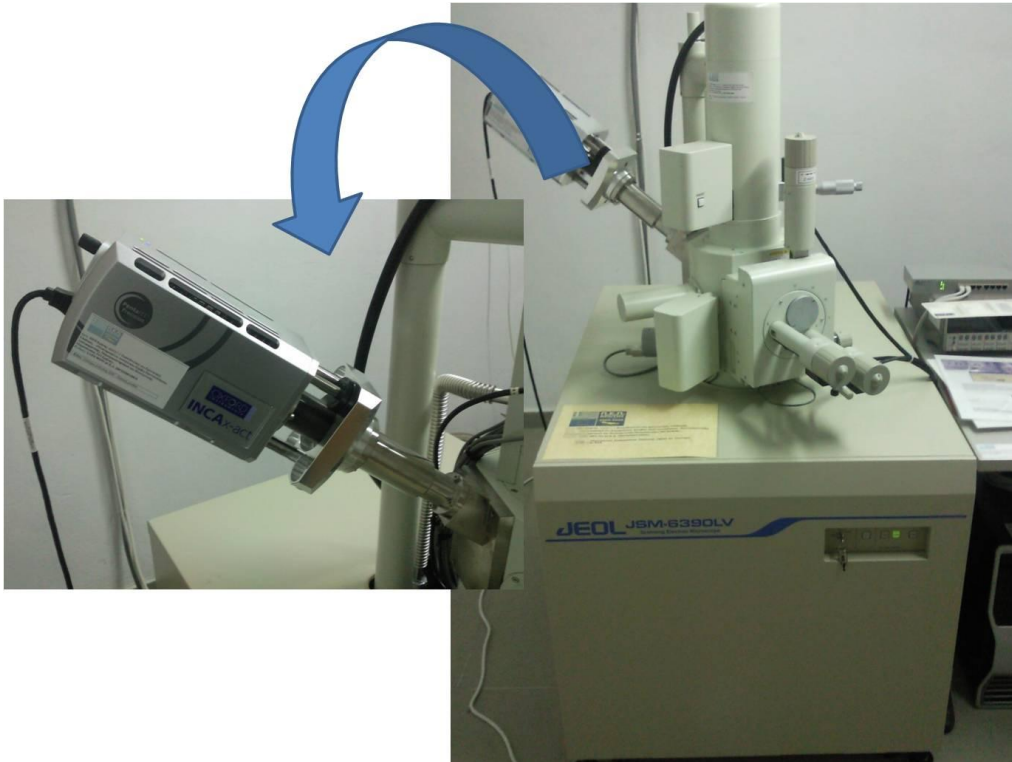


Fig.17: Energy Dispersive X-ray Analyzer (SEM-EDX)

2.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Επιφανειακή αντίσταση λεπτού υμενίου:

Ως επιφανειακή αντίσταση λεπτού υμενίου ορίζεται η έμφυτη επιφανειακή αντίσταση του υλικού του υμενίου σε ροή ρεύματος. Η επιφανειακή αντίσταση δεν εξαρτάται από τις φυσικές διαστάσεις του υλικού. Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm, η αντίσταση ενός υλικού είναι ίση με το λόγο της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού προς το ρεύμα που ρέει στο υλικό δια μέσου δύο ηλεκτροδίων.

$$R = V/I$$

Όπου : R: αντίσταση (Ω), V: τάση (V), I: ρεύμα (A).

Αυτή η ηλεκτρική αντίσταση είναι ανάλογη του μήκους του δείγματος και της ειδικής αντίστασής του και αντιστρόφως ανάλογη της επιφάνειας του δείγματος.

$$R = \rho * \frac{l}{A}$$

Όπου : ρ : ειδική αντίσταση, l: μήκος, A: επιφάνεια

2.4.1 Escoria HMS-3000 Σύστημα Μέτρησης Hall

Το σύστημα μέτρησης Hall HMS-3000 είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα για την μέτρηση της αντίστασης αλλά και της συγκέντρωσης φορέων και της κινητικότητας των φορέων φορτίου σε ημιαγωγούς. Το HMS-3000 περιλαμβάνει λογισμικό με δυνατότητα παρουσίασης καμπύλης I-V για τον έλεγχο της σωστής ωμικής συμπεριφοράς από τον χρήστη που φτιάχνει τις επαφές του δείγματος. Το σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρίσει διάφορα υλικά, συμπεριλαμβανομένων ημιαγωγών και σύνθετων υλικών (τύπου n και p), όπως Si, Ge, SiGe, SiC, GaAs, InGaAs, INP, GaN, ZnO, TCOs, μέταλλα κλπ., τόσο σε 300K αλλά και 77K (θερμοκρασία δωματίου και θερμοκρασία υγρού αζώτου).



Εικ.18: Διάταξη του HMS-3000

Χαρακτηριστικά :

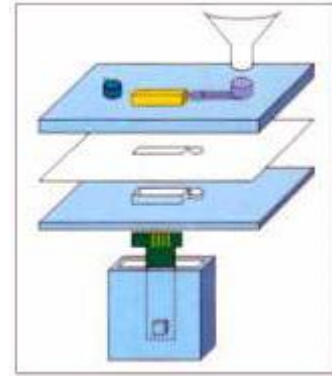
- ✓ Περιλαμβάνει Η/Υ και μόνιμους μαγνήτες. Χρησιμοποιώντας μόνιμο μαγνήτη δεν απαιτείται ογκώδης πηγή ρεύματος.
- ✓ Υπάρχουν 5 περιοχές ρεύματος που μειώνουν το σφάλμα μέτρησης στο ελάχιστο.
- ✓ Τα δεδομένα εισάγονται με απλό χειρισμό παρέχοντας τον όγκο/συγκέντρωση φορέων φορτίου στο δείγμα, την κινητικότητα φορέων, τον συντελεστή Hall, την αντίσταση, την αγωγιμότητα, την μαγνητική αντίσταση και το α (κάθετο/οριζόντιο εύρος αντίστασης).



Εικ.19 PCB για συγκράτηση δείγματος (6mm x 6mm, 20mm x 20mm)

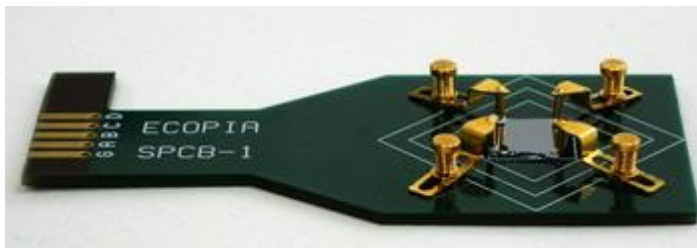


Εικ.20 Πυκνότητα μαγνητικής ροής στο σύστημα εισόδου 0.55T ή 1.0T



Εικ.21 Σύστημα μέτρησης χαμηλής θερμοκρασίας (77K,300K)

Λόγω της χρήσης Spring Clip, δεν απαιτείται η συνήθης διαδικασία συγκόλλησης δειγμάτων με την χρήση μικρών καλωδίων.



Εικ.22 :Spring Clip

Το Spring Clip είναι για χρήση με τον μαγνήτη 0.55 Tesla (όχι για τον 1.0 Tesla) και έχει ελατήρια κλιπς για να έλθει σε επαφή το δείγμα χωρίς την χρήση καλωδίων συγκόλλησης. (Όταν χρησιμοποιείται το Spring Clip, συνήθως οι επαφές πρέπει να είναι ακόμη επικαλυμμένες με ένα αγωγικό υλικό, όπως το ίνδιο για να εξασφαλιστεί η καλή επαφή)



Εικ.23: Το Spring Clip είναι για την τοποθέτηση δειγμάτων πάχους 2mm έως και 4,5 mm

Συγκρότηση διάταξης

- ✓ Σταθερή πηγή ισχύος για την τροφοδοσία συστήματος
- ✓ Θήκη δείγματος μέτρησης
- ✓ Σετ μόνιμου μαγνήτη
- ✓ Πρόγραμμα μέτρησης Hall Effect (σε λειτουργικό Windows)
- ✓ Χωνί για την είσοδο υγρού αζώτου

Χαρακτηριστικά

- ✓ Ικανότητα μέτρησης χαμηλής και υψηλής αντίστασης, συγκέντρωση φορέων και κινητικότητα και συντελεστής Hall σε ημιαγωγούς
- ✓ DC μετρήσεις
- ✓ Van der Paw and Hall Bar μετρήσεις
- ✓ Πλακέτα συστήματος (θερμοκρασία δωματίου ή 77K)

▶ **Product Specifications**

▲ TOP

① Common Specifications.

1) General Factors

Input Current	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentration ($1/\text{cm}^3$)	Mobility ($\text{cm}^2/\text{Volt} \cdot \text{sec}$)	Magnetic Flux Density(T)	Temperature (K)	Sample Measurement Board
1nA - 20mA	$10^{-4} \sim 10^7$	$10^7 \sim 10^{21}$	$1 \sim 10^7$	0.27 0.31 0.37 0.51 1	77 300	PCB Sample Board 6mm×6mm 20mm×20mm

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά λειτουργίας του συστήματος HMS-3000

Ακολουθούν οι μόνιμοι μαγνήτες :

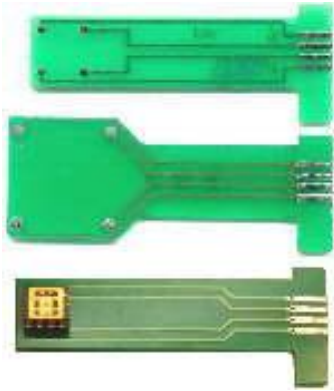


Εικ.24-25: Μόνιμος μαγνήτης 0.55 Tesla



Εικ.26-27: Μόνιμος μαγνήτης 1.0 Tesla

Δείγματα πλακετών για συγκόλληση/ δείγματα δοκιμής :



Εικ.28 : Πλακέτες συγκράτησης δείγματος

1. Η πρώτη πλακέτα στην εικόνα 30 αφορά για χρήση δειγμάτων πάχους $< 6\text{mm} \times 6\text{mm}$.
2. Η δεύτερη πλακέτα στην εικόνα 30 αφορά για χρήση δειγμάτων πάχους $< 20\text{mm} \times 20\text{mm}$.
3. Η Τρίτη πλακέτα στην εικόνα 30 αφορά για χρήση Socketed IC's.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 10-13-2011 USER NAME: Kyriakos

SAMPLE NAME: 6 COM PORT: COM3 TEMP: 300K

I = 1.00 uA DELAY = 0.100 [S]

D = 10.000 [um] B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-91.257	-96.799	6.275	6.478	6.608
90.233	97.616	-6.277	-6.502	-6.660
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-90.994	-97.316	6.729	6.798	6.914
90.677	97.056	-6.027	-6.187	-6.339

RESULT

Bulk concentration = -1.415E+17 [/ cm ³]	Sheet Concentration = -1.415E+14 [/ cm ²]
Mobility = 1.036E-1 [cm ² / Vs]	Conductivity = 2.348E-3 [1 / Ω cm]
Resistivity = 4.258E+2 [Ω cm]	Average Hall Coefficient = -4.412E+1 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -1.306E+3 [cm ³ / C]	B-D Cross Hall Coefficient = 1.218E+3 [cm ³ / C]
Magneto-Resistance = 2.338E+2 [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = 9.341E-1

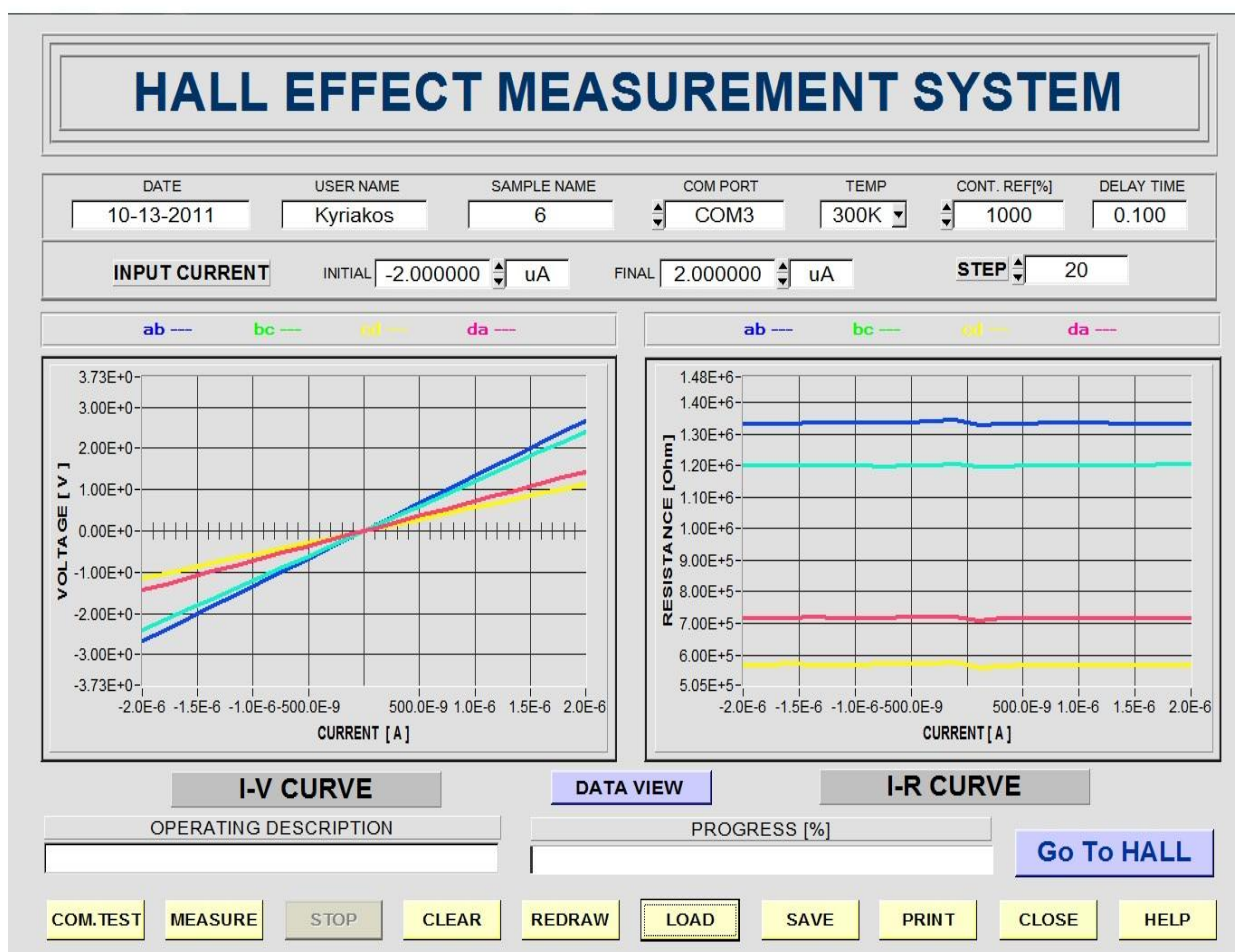
OPERATING DESCRIPTION

PROGRESS [%]

[GoTo I/V CURVE](#)

COM.TEST
MEASURE
STOP
CLEAR
CALCUL
LOAD
SAVE
PRINT
CLOSE
HELP

Εικ.29: Φύλλο αποτελεσμάτων του λογισμικού HMS ECOPIA 3000

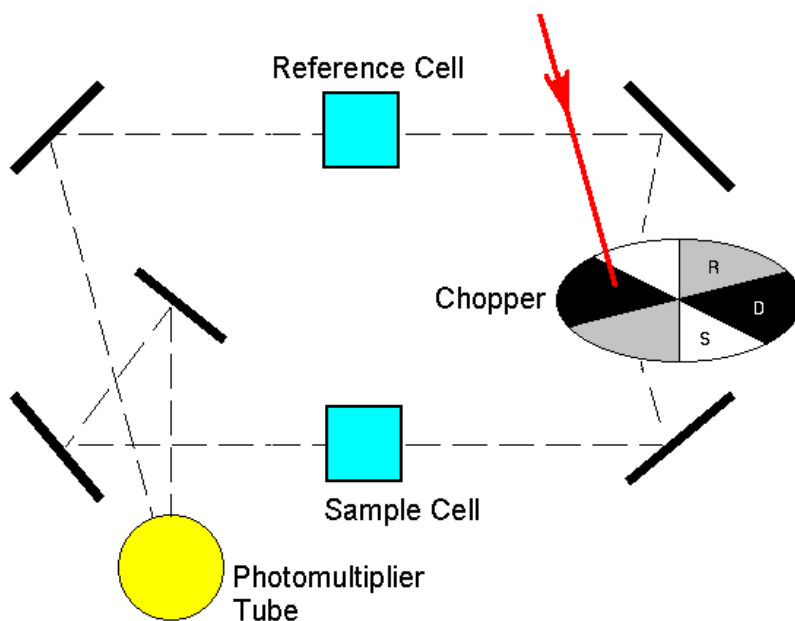


Εικ.30: Καμπύλες I-V και I-R από το λογισμικό HMS ECOPIA 3000

2.5 Οπτικός χαρακτηρισμός. Οπτικές ιδιότητες, Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-Vis spectroscopy).

Το φάσμα απορρόφησης ενός υλικού στην περιοχή υπεριώδους-ορατού παρέχει πληροφορίες για τις οπτικές του ιδιότητες, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την ηλεκτρονική του δομή αλλά και δείχνει την δυνατότητα του να χρησιμοποιηθεί ως διάφανο υλικό. Παράλληλα, δίνει την δυνατότητα υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος και αποτελεί μέτρο της ποιότητας των υλικών. Οι οπτικές ιδιότητες (οπτική διαπερατότητα) των δειγμάτων καταγράφηκαν με τη βοήθεια ενός φασματόμετρου διέλευσης/ανάκλασης Shimadzu 2401-PC UV/VIS σε μήκη κύματος $\lambda=300-1000$ nm.

Το Shimadzu 2401-PC UV/VIS είναι ένα σύστημα διπλής δέσμης με ενσωματωμένη σφαίρα ολοκλήρωσης. Το δείγμα και η δέσμη αναφοράς εισέρχονται εναλλακτικά στη σφαίρα ολοκλήρωσης για να φωτίσουν το δείγμα το οποίο προκαλεί ανάκλαση. Από μία τρύπα στο κάτω μέρος της σφαίρας ολοκλήρωσης ανιχνεύεται από τον φωτοπολλαπλασιαστή η μέση ένταση του διάχυτου φωτός.



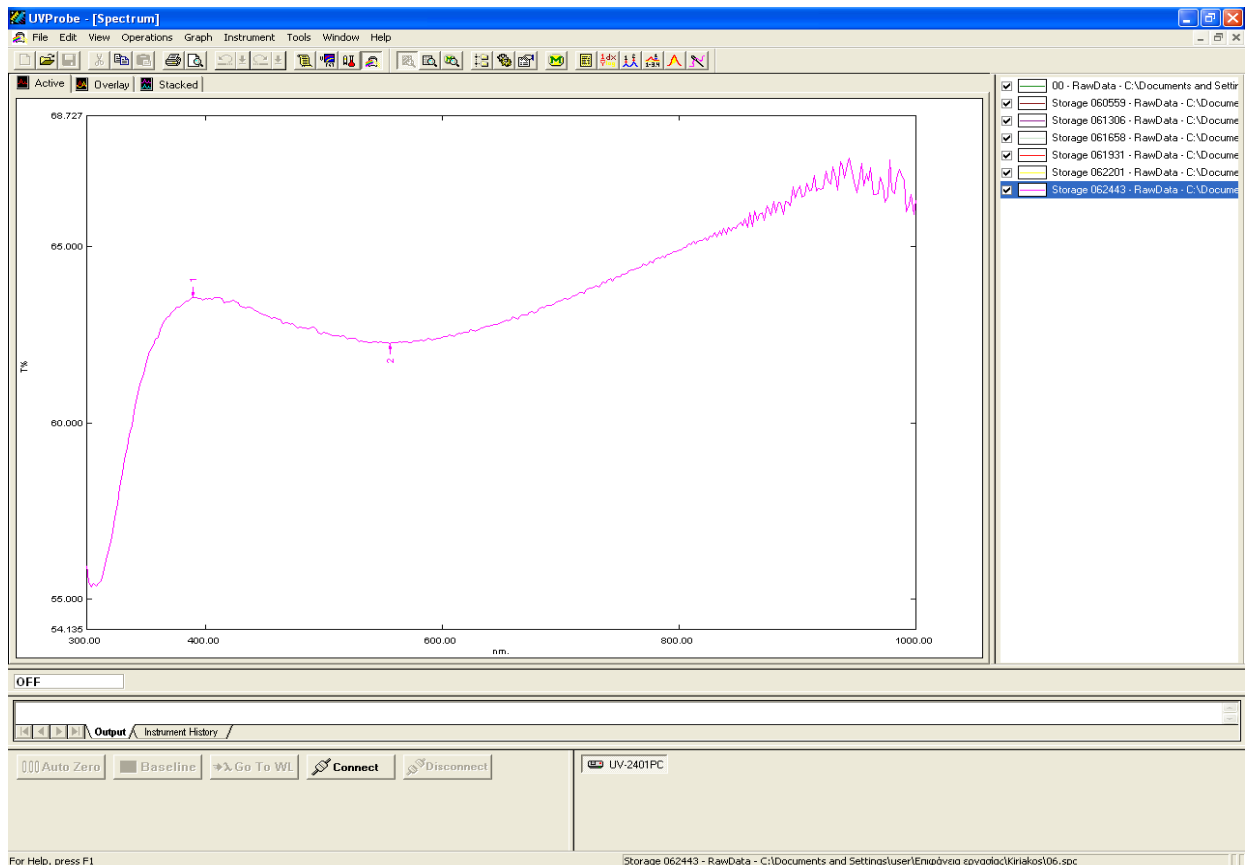
Εικ.31: Διάγραμμα λειτουργίας φασματόμετρου συστήματος διπλής δέσμης

	Shimadzu UV-2401PC	
Wavelength Range	190-1100	
Resolution	0.1 nm	
Wavelength Accuracy	0.3 nm	
Scan Speed	0.83 to 25 nm/s	
Stray @ 220 nm	Light	0.015% @ 220 nm
Photometric Accuracy	±	0.004 @ A=1
Beams	Double	

Εικ.32: Στοιχεία λειτουργίας φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού Shimadzu 2401-PC



Εικ.33: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Shimadzu 2401-PC



Εικ.34: Διάγραμμα διαπέρασης για μήκη κύματος από 300-1000 nm δείγματος ΑΤΟ

Γενικά, ο λόγος της έντασης του φωτός που διαπερνά ένα δείγμα I προς την αρχική ένταση I_0 δίνεται από το νόμο του Beer - Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

Όπου το δείγμα έχει πάχος d και συντελεστή απορρόφησης α . Αν υπάρχει στο δείγμα και ανακλαστικότητα R , τότε η διαπερατότητα δίνεται από την εξίσωση:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d}$$

Η ανακλαστικότητα είναι σχεδόν σταθερή και μικρή και δεν λαμβάνεται υπόψη. Από την παραπάνω σχέση και αφού εξαλειφθεί η ανακλαστικότητα του υποστρώματος γυαλιού (ή Corning 7059) που συνήθως υπάρχει στα δείγματα προσδιορίζεται ο συντελεστής απορρόφησης:

$$\alpha = \frac{\ln(T_s)}{d}, \text{ με } T_s = T/T_c$$

όπου, T_s η διαπερατότητα του δείγματος, T_c η διαπερατότητα του γυαλιού.

Αναφορικά με την συσχέτιση της διαπερατότητας ενός δείγματος με την ενεργειακή του κατανομή, για απευθείας μεταβάσεις μεταξύ των ακμών των παραβολικών ενεργειακών ζωνών η εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων ($h\nu$) δίνεται από την εξίσωση:

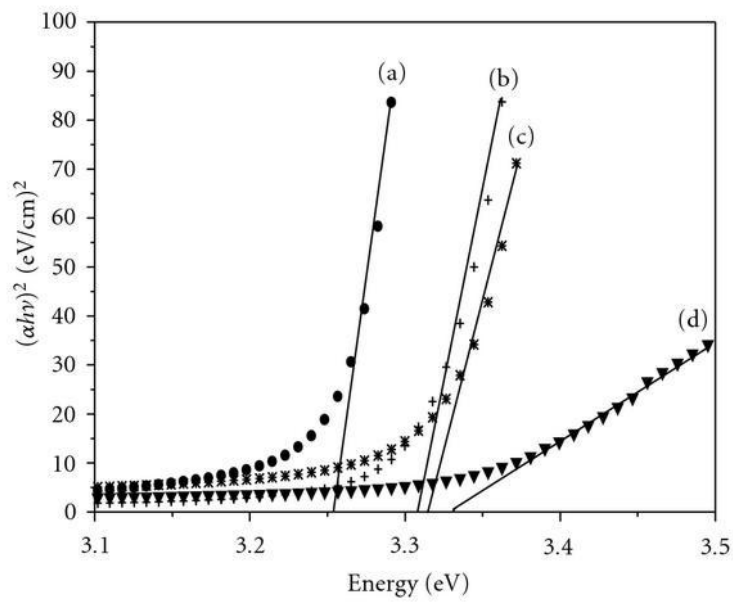
$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2}$$

ή

$$\alpha(h\nu) = A^* \left(\frac{hc}{\lambda} - E_g \right)^{1/2}$$

όπου, A^* είναι μια πολλαπλασιαστική σταθερά, και E_g το ενεργειακό χάσμα του υλικού.

Επομένως, κάνοντας τη γραφική παράσταση του α^2 σαν συνάρτηση της ενέργειας ($h\nu$) του φωτονίου και προσαρμόζοντας μια ευθεία γραμμή στην περιοχή πάνω από την ακμή απορρόφησης, υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα ως η τομή αυτής της ευθείας με τον άξονα χ . Ένα παράδειγμα υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος σε απλό ή με προσμείξεις με Sb ZnO φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικ.35: $(\alpha h\nu)^2$ σαν συνάρτηση της ενέργειας (eV) για υμένια ZnO: (a) απλά, (b) με πρόσμειξη 3wt% Sb, (c) με πρόσμειξη 5wt% Sb, και (d) με πρόσμειξη 10wt% Sb.

Αναφορές :

1. J. Rockenberger, U.Z. Felde, M. Tisher, L. Troger, M. Hasse, H.
2. Weller, J. Chem. Phys. 112 (2000) 4296
3. Gamard, O. Babot, B. Jousseau, M.C. Rasclé, T. Toupance,
4. G. Campet, Chem. Mater. 12 (2000) 3419.
5. U. Lavrencic Stangar, B. Orel, Z.C. Orel, P. Bukovec, M. Kosec,
6. SPIE 1727 (1992) 166.
7. D. Szczuko, J. Werner, G. Behr, S. Oswald, K. Wetzig, Surf.
8. Interface Anal. 31 (2001) 484.
9. HMS-3000 MANUAL Ver 3.5 (03-Nov-2008)
10. O. Dulub et al. / Surface Science 519 (2002) 201–217
11. J.C. Simpson and J.F. Cordaro. J. Appl. Phys. 63 (1988), p. 1781
12. Orr, P. J.; Kearns, S. L. (2011). "X-Ray Microanalysis of Burgess Shale and Similarly Preserved Fossils". *Quantifying the Evolution of Early Life*. Topics in Geobiology. 36. pp. 271–299
13. Instruction manual ISR-240A INTEGRATING SPHERE ASSEMBLY FOR UV-2400 series, SHIMADZU

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 3

3.1 Καθαρισμός υποστρωμάτων

Γενική διαδικασία καθαρισμού υποστρώματος.

Προκειμένου να εξασφαλιστεί ανάπτυξη λεπτών υμενίων χωρίς ανεπιθύμητες προσμείξεις και να βελτιωθεί η προσκόλληση τους πάνω στο υπόστρωμα, είναι σημαντικός ο πολύ προσεκτικός καθαρισμός των υποστρωμάτων ως ένα από τα πιο σημαντικά αρχικά βήματα σε όλες τις τεχνικές εναποθέσεων λεπτών υμενίων.

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές ή βήματα καθαρισμού υποστρώματος που απαιτούνται για να εξασφαλισθεί ότι το υπόστρωμα είναι πάντοτε καθαρό από ανεπιθύμητες προσμείξεις και ξένα υλικά που μπορεί να υπάρχουν λόγω της διαδικασίας κατασκευής του. Διαφορετικές προσμείξεις έχουν διαφορετικές ιδιότητες και ως εκ τούτου έχουν διαφορετικές απαιτήσεις για την απομάκρυνση τους από το υπόστρωμα. Ακολουθούν ορισμένα παραδείγματα των πλέον συνηθισμένων μεθόδων για τον καθαρισμό ενός υποστρώματος.

Εξάλειψη των σωματιδίων

Η μόλυνση των υποστρωμάτων με αδιάλυτα σωματίδια είναι ένα κοινό πρόβλημα. Υπάρχουν δύο τεχνικές που χρησιμοποιούνται συχνά για την αφαίρεση αυτών των σωματιδίων από το υπόστρωμα: 1) καθάρισμα με υπέρηχους και 2) συνδυασμός μηχανικού τριψίματος και ψεκασμού υψηλής πίεσης. Το καθάρισμα με υπέρηχους βασίζεται στο βύθισμα του υποστρώματος μέσα σε ένα υγρό μέσο που υποβάλλεται σε ακτινοβολία από υπέρηχους. Η ηχητική διέγερση προκαλεί το σχηματισμό και την κατάρρευση μικροσκοπικών φυσαλίδων, διαδικασίας που δημιουργεί κρουστικά κύματα, που χαλαρώνουν και εκτοπίζουν τα σωματίδια. Η διαδικασία απαιτεί ένα σύστημα φιλτραρίσματος που θα αφαιρεί τα σωματίδια από το λουτρό καθώς αυτά αποσπώνται. Ένα μειονέκτημά του είναι ότι μπορεί να προκαλέσει μηχανική καταστροφή στο υπόστρωμα.

Το μηχανικό τρίψιμο βασίζεται σε μία βούρτσα που περιστρέφεται και υδρολισθαίνει πάνω από έναν διαλύτη που εφαρμόζεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτό σημαίνει ότι η βούρτσα δεν έρχεται ακριβώς σε επαφή με το υπόστρωμα, αλλά ο διαλύτης που μετακινείται στην επιφάνεια από την περιστρεφόμενη βούρτσα απομακρύνει τα σωματίδια από την επιφάνεια του υποστρώματος. Καθώς αυτό συμβαίνει, γίνεται ψεκασμός υψηλής πίεσης με απιονισμένο νερό πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, που βοηθά στον καθαρισμό της επιφάνειας από σωματίδια.

Χημική απομάκρυνση ρυπογόνων ουσιών από τα υμένια.

Χημικά διασυνδεδεμένες επιστρώσεις ρυπογόνων ουσιών μπορούν να αφαιρεθούν από την επιφάνεια ενός υποστρώματος με χημικά καθαρισμό. Ο χημικός καθαρισμός επιτυγχάνεται με διάφορες προσεγγίσεις, ανάλογα την φύση των ρυπογόνων ουσιών και το είδος της επιφάνειας. Σε γενικές γραμμές πάντως, ο χημικός καθαρισμός γίνεται με μια σειρά από λουτρά οξέος και ξεπλύματος. Παραδείγματος χάριν, η απομάκρυνση ρυπογόνων ουσιών από ένα υπόστρωμα που δεν έχει τίποτα άλλο παρά μόνο θερμικά εναποτιθέμενο οξείδιο, μπορεί να πραγματοποιηθεί με τα ακόλουθα βήματα: προκαταρκτικός καθαρισμός, απομάκρυνση των οργανικών καταλοίπων και μετάλλων, απομάκρυνση της επίστρωσης από ένυδρο οξείδιο που δημιουργήθηκε κατά το προηγούμενο βήμα, εκρόφηση των ατομικών και ιοντικών ρύπων και ξήρανση. Η αποθήκευση των καθαρισμένων υποστρωμάτων πρέπει να αποφεύγεται, αλλά εάν είναι αναγκαία, πρέπει να γίνεται σε κλειστά γυάλινα δοχεία μέσα σε ένα θάλαμο με ατμόσφαιρα αζώτου.

Σχετικά με το υπό χρήση γυαλί και τον καθαρισμό του.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση που μελετάμε, δηλαδή της ανάπτυξης λεπτών υμενίων ΑΤΟ, τα χρησιμοποιούμενα υποστρώματα είναι κοινά πλακίδια μικροσκοπίου. Γενικά, ένα υπόστρωμα γυαλιού μπορεί να έχει διαφορετική σύσταση που κυμαίνεται από γυαλί soda lime, βοριοπυριτικό γυαλί, αργιλιο-βοριοπυριτικό γυαλί, μέχρι καθαρό διοξείδιο του πυριτίου. Το γυαλί Sodalime, κοινώς γνωστό και σαν γυαλί κατασκευής υαλοπινάκων, είναι γενικά το πιο χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα. Τα πλακίδια μικροσκοπίου συνήθως γίνονται από τέτοιο γυαλί χρησιμοποιώντας διαδικασία είτε επίπλευσης είτε τραβήγματος γυαλιού. Στην περίπτωση της διαδικασίας επίπλευσης γυαλιού, το

γυαλί ψύχεται σε λουτρό τετηγμένου κασσίτερου εμπλουτίζοντας έτσι μια πλευρά του γυαλιού με οξείδιο του κασσιτέρου. Το αποτέλεσμα και των δύο διαδικασιών είναι επίπεδα φύλλα γυαλιού που είναι λεία σε μοριακή κλίμακα και δεν απαιτούν περεταίρω στίλβωση. Το γυαλί Sodolime περιέχει περίπου 13% οξείδιο του νατρίου. Αυτό το στοιχείο είναι ιδιαίτερα διαλυτό σε νερό, με το οποίο αντιδρώντας σχηματίζει υδροξείδιο του νατρίου. Αυτή η αντίδραση εμφανίζεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, όπου η υγρασία δημιουργεί μια επίστρωση υδροξειδίου του νατρίου που καλύπτει την επιφάνεια του γυαλιού. Αυτό το στρώμα μπορεί να επηρεάσει την πρόσφυση της επιφάνειας του γυαλιού και είναι καλό να απομακρύνεται με νερό. Ένα άλλο αποτέλεσμα του σχηματισμού του υδροξειδίου του νατρίου είναι η αντίδραση του με το διοξείδιο του άνθρακα στον αέρα, που οδηγεί στον σχηματισμό σκόνης ανθρακικού νατρίου στην επιφάνεια του γυαλιού που αναφέρεται ως "άνθιση".[1]

Το βοριοπυριτικό γυαλί, γνωστό και ως πυρέξ, χρησιμοποιείται πιο σπάνια αφού η διαδικασία διαμόρφωσής του δεν προσφέρεται για φτηνή παραγωγή μεγάλων επίπεδων φύλλων γυαλιού.

Το αργιλιο-βοριοπυριτικό γυαλί, όπως είναι το γυαλί Corning με κωδικό 1737F, είναι ένα γυαλί με υψηλό βαθμό ανθεκτικότητας. Το προϊόν Corning, που κατασκευάζεται με διαδικασία "τήξης-τραβήγματος", προσφέρει αυξημένη χημική αντοχή, υψηλή αντοχή σε παραμορφώσεις για θερμοκρασίες μέχρι 700° C και άριστες οπτικές ιδιότητες. Παράγεται για εφαρμογές σε επίπεδες οθόνες, όπου απαιτείται ένα μεγάλο φύλλο λείου και επίπεδου γυαλιού πάχους 0.9-1,1 χιλιοστών.

Τέλος, τα υποστρώματα διοξειδίου του πυριτίου αφορούν γενικά μία ακριβή επιλογή. Κατασκευασμένα με διεργασίες όπως η υδρόλυση των πρόδρομων μορίων με φλόγα, τα οποία τήκονται για να σχηματίσουν ένα στέρεο υλικό που στην συνέχεια γυαλίζεται για να σχηματίσει λεία επιφάνεια. Η απομάκρυνση των υπολειμμάτων στίλβωσης από αυτές τις επιφάνειες είναι μία σημαντική πρόκληση, που μπορεί όμως να οδηγήσει σε αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειάς τους.

Μία πιο ενδιαφέρουσα πηγή επιφανειών διοξειδίου του πυριτίου είναι το στρώμα φυσικού οξειδίου που βρίσκεται σε πλακίδια πυριτίου τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ημιαγωγών. Αυτά

προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως υψηλή ποιότητα λείας επιφάνειας σε συνδυασμό με τη μηχανική αντοχή του υποστρώματος πυριτίου.

Για τις γυάλινες επιφάνειες, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι διαδικασίες καθαρισμού που περιγράφονται παρακάτω είναι αποτελεσματικές για την απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων. Οι διαδικασίες είναι σχεδιασμένες για να απομακρύνουν πάχος οργανικών υπολειμμάτων της τάξεως μίας μονοστοιβάδας, δηλαδή ισοδύναμο πάχος ενός νανομέτρου ή ενός γραμμαρίου ανά 1000 τετραγωνικά μέτρα της επιφάνειας. Η παρουσία σε ένα υπόστρωμα οργανικών υμενίων με πάχος της τάξης των 0,1 μικρομέτρων ή περισσότερο θα δημιουργήσει γενικά σημαντικές δυσκολίες καθαρισμού. Ως εκ τούτου, είναι αναγκαίο να απομακρυνθούν αρχικά όλα τα μεγάλα κατάλοιπα με διαλύτη ή επιφανειοδραστικό διάλυμα πριν από την εφαρμογή αυτών των διαδικασιών. Ειδικότερα, αυτό περιλαμβάνει την αφαίρεση όλων των ειδικών πλαστικών προστατευτικών υμενίων ή χρωμάτων. Εάν αφαιρεθεί ένα πλαστικό υμένιο, πρέπει να αφαιρεθούν επίσης τα υπολείμματα κόλλας που παραμένουν στην επιφάνεια του γυαλιού.

Οι διαδικασίες καθαρισμού για τα υποστρώματα γυαλιού μπορούν να χωριστούν σε τρεις γενικές κατηγορίες: καθαρισμός με οξύ, καθαρισμός με αλκαλικό διάλυμα και στεγνό καθάρισμα. Οι δύο πρώτες κατηγορίες περιλαμβάνουν υγρό καθάρισμα, όπου η απομάκρυνση των σωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί ταυτόχρονα με την επιφανειακή ενεργοποίηση. Η τρίτη κατηγορία έχει μικρή ή καθόλου επίδραση στην απομάκρυνση των σωματιδίων αλλά προσφέρει γενικά ένα γρήγορο και απλό τρόπο για την ενεργοποίηση των επιφανειών. Ο αλκαλικός καθαρισμός γενικά οδηγεί σε ένα ελαφρύ χάραγμα της επιφάνειας του γυαλιού. Αντίθετα, ο καθαρισμός με οξύ, αν και μπορεί να διυλίζει στοιχεία από την επιφάνεια του γυαλιού, συνήθως δεν συνεπάγεται την χάραξή του.

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτών των διαδικασιών καθαρισμού συνοψίζονται ως εξής.

Οι διαδικασίες καθαρισμού με υγρό, είναι απλό να εφαρμοστούν και γρήγορες στην χρήση. Ωστόσο, αποφέρουν σημαντικά απόβλητα και απαιτούν είτε την διάθεση σημαντικού χρόνου από τον χρήστη ή την

χρήση εξελιγμένων μηχανημάτων. Ως εκ τούτου είναι κατάλληλες για τον περιστασιακό καθαρισμό δειγμάτων σε ερευνητικά εργαστήρια.

Ένα σημείο προσοχής για αυτές τις τεχνικές είναι η απαίτηση να ακολουθηθούν από ξέβγαλμα και στέγνωμα των δειγμάτων. Το τελευταίο βήμα πρέπει να είναι προσεκτικό για να επιτευχθεί μία ομοιόμορφη, καθαρή και στεγνή επιφάνεια στο υπόστρωμα.

Η απολίπανση με ατμό βασίζεται στην συμπύκνωση των ατμών ενός πρόσφατα αποσταγμένου διαλύτη. Μπορεί να απομακρύνει την σκόνη και τα οργανικά κατάλοιπα αλλά δεν προσφέρει γενικά ομοιόμορφα διαβρέξιμη στο νερό επιφάνεια, επειδή οδηγεί σε υπολειπόμενα οργανικά μόρια, που παραμένουν προσροφημένα στην επιφάνεια του γυαλιού.

Οι διαδικασίες στεγνού καθαρίσματος απαιτούν την προμήθεια κατάλληλου εξοπλισμού. Έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να καθαρίσουν μεγάλες ποσότητες δειγμάτων με λίγα ή καθόλου απόβλητα και μικρή συμμετοχή του χρήστη. Άλλο πλεονέκτημα είναι ότι δημιουργούν άμεσα μία καθαρή, ομοιόμορφα διαβρέξιμη και στεγνή επιφάνεια στο υπόστρωμα.

Διαδικασίες καθαρισμού

Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι πιο κοινές διαδικασίες καθαρισμού για υποστρώματα γυαλιού είναι το ο καθαρισμός με διάλυμα οξέος, ο καθαρισμός με αλκαλικό διάλυμα και το στεγνό καθάρισμα.

A. Καθαρισμός με διάλυμα οξέος

Είναι μια από τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες διαδικασίες καθαρισμού επιφανειών γυαλιού και πυριτίου σε μικρά ερευνητικά εργαστήρια. Έχει το πλεονέκτημα ότι είναι εύκολο να ετοιμαστεί, απαιτώντας απλά την αγορά βασικών χημικών και την χρήση ενός απαγωγού. Ωστόσο, προκαλεί σημαντικά τοξικά απόβλητα και ως εκ τούτου σπάνια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιομηχανικές εφαρμογές. Η βασική ιδέα είναι η ανάμειξη ενός πυκνού οξέος με ένα ισχυρό οξειδωτικό.

Η αρχική προσέγγιση ήταν η χρήση ενός κορεσμένου διαλύματος διχρωμικού καλίου σε πυκνό θειικό οξύ. Το διάλυμα, γνωστό ως διάλυμα επιχρωμίωσης, παρασκευάζεται με την πλήρη διάλυση 20 γραμμαρίων διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) σε 90 γραμμάρια νερού, που ακολουθείται από την αργή προσθήκη 900 γραμμαρίων πυκνού θειικού οξέως. Η αντίδραση ανάμειξης είναι εξαιρετικά εξώθερμη, εκθέτοντας τον παρασκευαστή σε υψηλό κίνδυνο πιτσιλίσματος. Το διάλυμα αυτό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για όσο διάστημα παραμένει καφέ χωρίς να γίνεται πράσινο χρώμα που καθορίζει την κατάσταση οξείδωσης.

Το δείγμα βυθίζεται στο διάλυμα για 20 λεπτά, ενώ στη συνέχεια βυθίζεται για άλλα 20 λεπτά σε πυκνό διάλυμα 1:1 υδροχλωρικού οξέως/νερού για την απομάκρυνση των ιόντων χρωμίου από την επιφάνεια. Μετά ακολουθεί ξέβγαλμα με καθαρό νερό και στέγνωμα της επιφάνειας του δείγματος. Το τελευταίο θα πρέπει να γίνεται όπως στην απομάκρυνση σωματιδίων, φροντίζοντας να μην δημιουργηθούν ραβδώσεις νερού πάνω στην επιφάνεια.

Η χρήση του διαλύματος επιχρωμίωσης είναι γενικά επικίνδυνο στις περισσότερες ερευνητικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί το ιόν του χρωμίου είναι ιδιαίτερα τοξικό για το περιβάλλον και δημιουργεί ένα σοβαρό πρόβλημα αποβλήτων, ακόμη και σε μικρές ποσότητες. Περαιτέρω η παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα παραπάνω διαλύματα θεωρείται από νομοθετικούς οργανισμούς ισχυρό καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Επίσης, η προσθήκη χλωρίου ή άλλων αλογόνων στο διάλυμα επιχρωμίωσης μπορεί να δημιουργήσει το εξαιρετικά τοξικό και πτητικό καρκινογόνο χλωριούχο χλώριο. Αυτό επιβάλλει η χρήση της επιχρωμίωσης να γίνεται κάτω από έναν απαγωγό.

Ο καθαρισμός επιχρωμίωσης, όπως περιγράφεται στην παραπάνω παράγραφο, έχει αποδειχθεί να είναι επαρκής για την δημιουργία μίας ομοιόμορφα διαβρέξιμης επιφάνειας σε φυσικό στρώμα οξειδίου ενός κρυστάλλου πυριτίου. Αυτό το καθαρό υπόστρωμα, όσο είναι ακόμα υγρό, παρουσιάζει ομοιόμορφη εναπόθεση ενός φορτισμένου-προσροφημένου μονοστρώματος από επιφανειοδραστικό διάλυμα.[2]

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [3] για να επιτευχθεί μια ομοιογενής στεγνή επιφάνεια, αυτό το μονοστρώμα μπορεί να αποδομηθεί με

ακτινοβολία UV. Αυτό φαίνεται να δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα για την εναπόθεση ενός ανιονικού επιφανειοδραστικού μονοστρώματος από ένα επιφανειοδραστικό διάλυμα. . Επιπλέον, η επανυδάτωση αυτού του επιφανειοδραστικού στρώματος οδηγεί σε ένα σχετικά ομοιόμορφο πάχος, γεγονός που δείχνει ομοιόμορφες ιδιότητες της ενυδατωμένης επιφάνειας του υποστρώματος.

Η εξακρίβωση της επιτυχίας μιας διαδικασίας καθαρισμού με οξύ είναι πάντοτε απαραίτητη. Το δείγμα πρέπει να είναι εντελώς διαβρεγμένο από νερό κατά την διάρκεια ξηπλύματος με καθαρό νερό. Η πλήρης διαβρεξιμότητα μιας επιφάνειας στο νερό στο πλαίσιο αυτό σημαίνει ότι οποιαδήποτε στρώμα νερού στην επιφάνεια δεν πρέπει να έχει υποστεί ρήξη. Η ρήξη παρατηρείται όταν σχηματίζονται στεγνά σημεία σε σημεία που το στρώμα νερού έχει υποχωρήσει και χαρακτηρίζεται από την παρουσία μιας υγρής ταινίας με πάχος ενός χιλιοστού δίπλα σε μια "στεγνή" ζώνη (όπως φαίνεται μέσω οπτικού ελέγχου). Αυτό μπορεί να επαληθευτεί περαιτέρω, εφόσον απαιτείται, συγκρατώντας την ροή του νερού και κρατώντας το υπόστρωμα κατακόρυφα. Το στρώμα του νερού θα είναι τότε λεπτό και καθώς λεπταίνει, θα πρέπει να παρατηρούνται φωτεινοί κροσσοί συμβολής. Αν σχηματίζονται στεγνά μπαλώματα πριν φανούν οι κροσσοί συμβολής, το γυαλί δεν είναι εντελώς υγρό σε αυτές τις περιοχές και ο καθαρισμός απέτυχε. Με την ολοκλήρωση αυτής της δοκιμής, το γυαλί πρέπει να βραχεί εκ νέου αμέσως και να στεγνώσει προσεκτικά όπως περιγράφεται παραπάνω.

Τέλος οι διαδικασίες καθαρισμού με οξύ δεν είναι αποτελεσματικές για την πλήρη αφαίρεση μορίων φθορανθράκων όπως τα περφθοροσιλάνια που είναι πάνω σε γυάλινες επιφάνειες. Επιπλέον, ρυπαντές πολυ-διμεθυλοσιλοξάνης (PDMS ή λάδι πυριτίου), δεν μπορούν να αφαιρεθούν καλά χρησιμοποιώντας τον καθαρισμό με οξύ. Η ρύπανση PDMS βρίσκεται συχνά σε περιβάλλοντα όπου χρησιμοποιούνται λάδια αντλίας κενού ή απομονώσεις από καουτσούκ πυριτίου . Τα μόρια PDMS προσροφούνται έντονα σε γυάλινες επιφάνειες και γενικά δεν απομακρύνονται από επιφανειοδραστικό διάλυμα ή με καθαρισμό με οξύ. Πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ότι το PDMS και τα μόρια φθορανθράκων σιλανίου να μην έρχονται σε επαφή με το διάλυμα οξέος καθαρισμού καθώς μπορεί να το μολύνουν σε σημείο που να

μην μπορεί το γυαλί να γίνει πλέον υδρόφιλο, δηλαδή να αυξηθεί η υδροφοβικότητά του.

B. Αλκαλικό διάλυμα καθαρισμού.

Τα διαλύματα αυτά, που γίνονται συνήθως από υδροξείδιο του νατρίου (ή υδροξείδιο του καλίου) διαλυμένο σε νερό, έχουν σχεδιαστεί για να χαράσσουν ελαφρά την επιφάνεια του γυαλιού. Διαλύματα με pH παραπάνω από 9 μπορούν να χαράζουν γυάλινες επιφάνειες. Η κατασκευή ενός υδατικού διαλύματος NaOH είναι μια σχετικά απλή διαδικασία, ενώ η χάραξη που επιφέρει στ γυαλί εξασφαλίζει την απομάκρυνση επιφανειακών υπολειμμάτων, οδηγώντας σε μια καθαρή επιφάνεια. Το γυαλί μπορεί να καθαριστεί με έκθεση για 15 λεπτά σε ένα κορεσμένο υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου σε θερμοκρασία δωματίου. Σε περίπτωση που το γυαλί είναι καλυμμένο με ένα μη διαβρέξιμο στρώμα, η έκθεση θα πρέπει να παραταθεί έτσι ώστε το διάλυμα να φτάσει στο γυαλί κάτω από το μη διαβρέξιμο στρώμα. Αλκοολούχα διαλύματα NaOH ή KOH μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την βελτίωση των ιδιοτήτων διαβροχής του διαλύματος. Ο καθαρισμός με αλκαλικό διάλυμα πρέπει να ακολουθείται από βύθισμα 5 λεπτών σε διάλυμα 1M υδροχλωρικού οξέος, για να εξουδετερωθεί η επίδραση του αλκαλίου στην επιφάνεια του γυαλιού.

Στη συνέχεια, θα πρέπει να ακολουθεί ένα βύθισμα 20 λεπτών σε καθαρό νερό. Το δείγμα θα πρέπει να ελεγχθεί για τη καθαριότητα της επιφάνειας μέσω ελέγχου της διαβρεξιμότητας, όπως περιγράφηκε νωρίτερα, που ακολουθείται από προσεκτική ξήρανση στο αέρα, όπως περιγράφεται στην διαδικασία απομάκρυνσης σωματιδίων.

Τέλος, η γυάλινη επιφάνεια μπορεί να χαραχθεί μετά από έκθεση σε διάλυμα ιόντων φθορίου, όπως αυτό που παράγεται σε ένα υδατικό διάλυμα υδροφθορικού οξέος. Η λύση αυτή έχει συμπεριληφθεί σε αυτή την ενότητα, παρά το γεγονός ότι αφορά οξύ, επειδή ο καθαρισμός βασίζεται στην χάραξη της γυάλινης επιφάνειας. Τα ιόντα φθορίου μπορούν να σπάσουν τους δεσμούς σιλοξιλάνης. Πιο πυκνά διαλύματα HF χρησιμοποιούνται για την διάλυση μακροσκοπικών κομματιών γυαλιού. Αυτά τα πυκνά διαλύματα HF δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για να καθαρίζονται γυάλινες επιφάνειες, καθώς η ικανότητα τους για γρήγορη χάραξη αυξάνει την τραχύτητα της

επιφάνειας του γυαλιού. Μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται στο χειρισμό του υδροφθορικού οξέος, ακόμη και σε αραιά διαλύματα. Είναι εξαιρετικά τοξικό και η έκθεση του δέρματος ή η εισπνοή μπορεί να αποβεί μοιραία. Το οξύ διαπερνά το δέρμα και μεταναστεύει προς τα οστά. Κατά την διάρκεια της μετάβασής του, εξουδετερώνει νευρικές απολήξεις, οπότε δεν προκαλείται πόνος ή αίσθηση. Όταν φθάνει στα οστά, η λαμβάνει χώρα απασβέστωση. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε νέκρωση και πιθανό ακρωτηριασμό. Η έκθεση του δέρματος σε μία έκταση περίπου μεγαλύτερη από τη παλάμη του χεριού μπορεί να οδηγήσει σε καρδιακή ανεπάρκεια. Έτσι, η χρήση του υδροφθορικού οξέως δεν συνιστάται παρά μόνο σε καλά ελεγχόμενα περιβάλλοντα.

Γ. Στεγνό καθάρισμα

Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει αρκετές διαδικασίες καθαρισμού μιας επιφάνειας γυαλιού χωρίς να το αγγίζουμε ή να μεταβάλλουμε σημαντικά την σύνθεση της επιφάνειας του. Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται και η προστασία ασφαλείας τους απαιτούν σημαντικά μεγαλύτερη επένδυση κεφαλαίου από τις παραπάνω χημικές διαδικασίες για τον καθαρισμό μικρού αριθμού δειγμάτων γυαλιού. Βασίζονται είτε σε υψηλές θερμοκρασίες ή στην χρήση πλάσματος για την αποδόμηση και εκρόφηση οργανικών ρύπων από την επιφάνεια του γυαλιού. Οι διαδικασίες στεγνού καθαρισμού παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούν επαφή και επομένως προκύπτει άμεσα μια στεγνή και καθαρή επιφάνεια υποστρώματος, έτοιμη να δεχθεί στη συνέχεια μια επίστρωση. Παράγουν λίγα απόβλητα και δεν απαιτούν σημαντική συνεισφορά από τον χρήστη, ιδιότητες που τις καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικές για αναβάθμιση σε βιομηχανικές διεργασίες. Η αποδοτικότητά τους στον καθαρισμό διαφόρων τύπων ρυπαντών από μια ποικιλία υποστρωμάτων τις καθιστά ελκυστικές για χρήση σε ερευνητικά εργαστήρια.

Μια από τις πιο βασικές διαδικασίες για τον καθαρισμό γυάλινων επιφανειών είναι η χρήση της πυρόλυσης. Αυτή περιλαμβάνει την θέρμανση του γυαλιού σε θερμοκρασία άνω των 300 ° C, συνήθως 500 ° C, για χρόνο περισσότερο από 30 λεπτά.

Ένας συνήθης κύκλος καθαρισμού αποτελείται από μια αύξηση της θερμοκρασίας από θερμοκρασία δωματίου στους 500° C σε διάστημα

τεσσάρων ωρών, ακολουθούμενη από παραμονή για πέντε ώρες στους 500 ° C και την επιστροφή σε θερμοκρασία δωματίου σε διάστημα πέντε ωρών. Οι αργές αυξήσεις και μειώσεις της θερμοκρασίας έχουν σχεδιαστεί κατάλληλα έτσι ώστε να αποφεύγονται θραύσεις του γυαλιού από θερμικό σοκ.

Αυτή η διαδικασία παράγει λίγα απόβλητα. Στηρίζεται στην αποδόμηση και εκρόφηση οργανικών ρύπων από την επιφάνεια του γυαλιού. Έχει βρεθεί ότι είναι αποτελεσματική στην αύξηση της διαβρεξιμότητας γυάλινων επιφανειών μολυσμένων από οποιαδήποτε ρύπανση από οργανικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των μορίων PDMS ή φθοράνθρακων. Αυτή η διαδικασία μπορεί να δημιουργήσει υπολείμματα αιθάλη ενώ δεν είναι αποτελεσματική στην αφαίρεση αυτής της αιθάλης. Όταν χρησιμοποιείται αυτή η διαδικασία, είναι σημαντικό η ρύπανση της γυάλινης επιφάνειας από υπολείπόμενα να είναι της τάξης πάχους νανομέτρων ή λιγότερο.

Αυτό απαιτείται προκειμένου να αποφευχθούν μακροσκοπικά υπολείμματα στην επιφάνεια του γυαλιού, όπως ο άνθρακας ή άλλη ανόργανη ύλη. Η τεχνική αυτή δεν αφαιρεί τα σωματίδια σκόνης από την επιφάνεια γυαλιού. Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται όταν η τεχνική χρησιμοποιείται σε γυαλί sodalime, όπου η παρουσία υγρασίας μπορεί να εκλύσει αλκάλια από το γυαλί, δημιουργώντας ένα υπόλειμμα από υδροξείδιο του νατρίου στην επιφάνεια του γυαλιού. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα όταν χρησιμοποιείται αέρας με υγρασία περιβάλλοντος, με την προϋπόθεση ότι η κυκλοφορία του αέρα γύρω από τα δείγματα θα είναι περιορισμένη.

Μια πιο αποτελεσματική διαδικασία για τον καθαρισμό υποστρωμάτων είναι η χρήση πλάσματος. Αυτή η διαδικασία είναι κατάλληλη για τη εκβιομηχάνιση του καθαρίσματος και έχει χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες μεγάλες βιομηχανικές διαδικασίες. Ο καθαρισμός μπορεί να βασίζεται σε πλάσμα οξυγόνου για την άμεση οξείδωση υδρογονανθράκων, ή ένα πλάσμα αργού για την υποβάθμιση και εκρόφηση τους. Τέτοιες διαδικασίες είναι κατάλληλες για τον καθαρισμό γυάλινων επιφανειών και για την ενεργοποίηση πολυμερικών επιφανειών. Η χρήση του πλάσματος δίνει το πλεονέκτημα της ικανότητας διεύθυνσης στο εσωτερικό πολύπλοκων δομών. Η δημιουργία του πλάσματος απαιτεί ένα ειδικά σχεδιασμένο

αντιδραστήρα. Σε γενικές γραμμές, το συγκεκριμένο αέριο που θα χρησιμοποιηθεί εισάγεται στον αντιδραστήρα για να διαμορφώσει μια ατμόσφαιρα σε μειωμένη πίεση. Στη συνέχεια, ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (RF ή σε συχνότητα μικροκυμάτων) εισάγεται στον θάλαμο, για να δημιουργήσει το πλάσμα. Μερικά συστήματα πλάσματος λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση, οπότε δεν υπάρχει απαίτηση για ένα θάλαμο κενού. Ο καθαρισμός με πλάσμα έχει ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό, την αποτελεσματική θερμοκρασία λειτουργίας ($k_b T$ ισοδύναμη ενέργεια) που είναι πολλών χιλιάδων βαθμών. Μάλιστα, αυτό επιτυγχάνεται με την σύζευξη της ενέργειας στην αέρια φάση, χωρίς να παρουσιάζεται έντονη αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Για παράδειγμα, αυτή η διαδικασία μπορεί να καθαρίσει τα κατάλοιπα του άνθρακα από τις επιφάνειες χωρίς υπερβολική θέρμανση.

Οι τεχνικές καθαρισμού πλάσματος βρίσκουν επίσης εφαρμογή στην ενεργοποίηση επιφανειών άλλων ανόργανων υποστρωμάτων και οργανικών πολυμερών.

Μια άλλη τεχνική για τον καθαρισμό γυάλινων επιφανειών που έχει αναφερθεί είναι ο καθαρισμός με λέιζερ.[4]

Αυτός στηρίζεται σε μια υπέρυθρη δέσμη φωτός υψηλής ενέργειας που ακτινοβολεί την επιφάνεια για να εκροφήσει ρυπαντές. Αν και δεν υπάρχουν στοιχεία για την διαβρεξιμότητα των επιφανειών, η τεχνική φαίνεται να είναι ικανή για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων που διαχέονται στην επιφάνεια του γυαλιού και βρίσκονται σε βάθος της τάξης 10 Å.

Αποδοτικά υδρόφιλες και κυρίως άκρως διαβρέξιμες γυάλινες επιφάνειες μπορούν επίσης να επιτευχθούν με την χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), όπως περιγράφεται από τον John R.[5]-[6]

Η τεχνική αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως εξέλιξη του καθαρισμού της κορώνας η οποία χρονολογείται από το 1956.

Ο καθαρισμός με UV ακτινοβολία και όζον είναι πιο εύκολα να υλοποιηθεί με τη χρήση λαμπτήρων υδραργύρου χαμηλής πίεσης, ο οποίος εκπέμπει ακτινοβολία σε μήκη κύματος 184,9 και 253,7 nm. Η πρώτη από αυτές τις ακτινοβολίες παράγει όζον από το οξυγόνο της

ατμόσφαιρας, ενώ η δεύτερη σε συνδυασμό με το όζον οξειδώνει τους οργανικούς ρυπαντές που βρίσκονται στην επιφάνεια του γυαλιού. Η απόσταση δείγματος λάμπας είναι κρίσιμη, αφού το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται για την οξείδωση των οργανικών ουσιών απορροφάται από το όζον. Ένα έως τρία εκατοστά απόσταση συνήθως δίνουν καλά αποτελέσματα. Ένα μη βελτιστοποιημένο σύστημα καθαρισμού απαιτεί περιόδους έκθεσης από 15 έως 30 λεπτά για να καταστήσει διαβρέξιμη μία γυάλινη επιφάνεια. Βελτιστοποίηση του συστήματος μπορεί να μειώσει αυτή τη χρονική διάρκεια σε λιγότερο από δύο λεπτά. Η διαδικασία παρέχει υψηλό βαθμό ευελιξίας και ευκολίας χρήσης και καθαρίζει υποστρώματα χωρίς επαφή σε σχετικά σύντομο χρόνο, χωρίς ισχυρή θέρμανση.

Η θερμοκρασία του δείγματος γενικά δεν υπερβαίνει τους 60 ° C, επομένως, το σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση επιφάνειας πολυμερικού υποστρώματος. Η αποτελεσματικότητά του στους φθοράνθρακες είναι χαμηλότερη από ότι στις επιφάνειες των υδρογονανθράκων, πιθανόν λόγω του μηχανισμού οξείδωσης και την αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία των μορίων φθοράνθρακων. Ο καθαρισμός με UV ακτινοβολία και όζον μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά επιστρώσεις οργανικών ρύπων πάχους της τάξης του 1 nm. Για επιστρώσεις με πάχος τάξης 1 μm, κατά πάσα πιθανότητα, μόνο η επιφάνεια της επικάλυψης θα καταστεί υδρόφιλη. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να καθαριστεί από πριν το υπόστρωμα με οργανικούς διαλύτες ή επιφανειοδραστικούς διαλύτες για την απολίπανση του και την αφαίρεση μακροσκοπικών ρύπων. Αυτή η διαδικασία καθαρισμού δεν θα απομακρύνει τη σκόνη και άλλα σωματίδια από την επιφάνεια του υποστρώματος.

Η επιρροή του καθαρισμού στην επιφάνεια του γυαλιού.

Μια γυάλινη επιφάνεια δεν είναι αδρανής και η διαδικασία καθαρισμού που χρησιμοποιείται θα αλλάξει γενικά την κατάσταση της. Ένα σαφές παράδειγμα είναι η επίδραση του καθαρισμού με οξύ σε γυάλινες επιφάνειες sodalime. Το sodalime γυαλί περιέχει 13% οξείδιο του νατρίου. Αυτό το συστατικό, καθώς και το οξείδιο του ασβεστίου που βρίσκεται στο γυαλί μπορεί να διυλιστούν από την επιφάνεια μετά την έκθεση στο διάλυμα οξέος. Μια επιφάνεια

γυαλιού sodalime που είναι καθαρισμένη με οξύ μοιάζει πιο πολύ σε μια επιφάνεια πυριτίου παρά σε μια μόλις σχηματισμένη επιφάνεια γυαλιού.

Αντίθετα ο καθαρισμός μιας επιφάνειας γυαλιού sodalime με λάμπα UV σε συνδυασμό με όζον θα έχει ελάχιστη ή καμία επιρροή στην σύνθεση της επιφάνειας του γυαλιού. Αν χρησιμοποιείται η πυρόλυση, όπου το γυαλί έχει θερμανθεί έως τους 500°C, δηλαδή σε θερμοκρασία λίγο μικρότερη από αυτή που το μαλακώνει (περίπου 550°C), η διαδικασία μπορεί να δημιουργήσει εκ νέου μια κατάσταση της γυάλινης επιφάνειας όμοια με αυτή που υπήρχε σε νέο-σχηματισμένη επιφάνεια. [7]

Ο Lelah και ο Marmur περιγράφουν την διαβρεξιμότητα επιφάνειας γυαλιού sodalime, όπως αυτή μετρήθηκε με την παρατήρηση του ρυθμού διασποράς σταγόνων νερού, μετά από συνδυασμό υγρού καθαρισμού και πυρόλυσης

Ανάλογα με το υγρό που χρησιμοποιήθηκε στην διαδικασία καθαρισμού, η διαβρεξιμότητα του γυαλιού sodalime καθοριζόταν είτε από το τελικό στάδιο της πυρόλυσης, είτε από το πρώτο στάδιο υγρού καθαρισμού. Οι διαφορές στην συμπεριφορά γυάλινης επιφάνειας που υφίσταται θερμικό καθαρισμό μπορεί να σχετίζονται με την έκπλυση διαφόρων συστατικών, όπως το οξειδίο του νατρίου, όταν η χρονική διάρκεια της θερμικής κατεργασίας δεν επαρκεί η θερμοκρασία δεν είναι αρκετά υψηλή για να δημιουργήσει εκ νέου την σύσταση της γυάλινης επιφάνειας.

Έχει διαπιστωθεί ότι η μόλυνση γυάλινων επιφανειών ύστερα από καθαρισμό μπορεί να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό τους. Σε ένα πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά είδη γυαλιού: sodalime με τη μορφή πλακιδίων μικροσκοπίου, αργιλιοβοριπυριτικό γυαλί με τη μορφή Corning 1737F και επιφάνειες πυριτίου, με τη μορφή στρώματος φυσικού οξειδίου σε πλακέτες πυριτίου. Τα υποστρώματα είχαν καθαριστεί χρησιμοποιώντας διάλυμα επιχρωμίωσης και στη συνέχεια αδρανοποιήθηκαν σε υδροχλωρικό οξύ, όπως περιγράφεται παραπάνω στην ενότητα "Καθαρισμός με οξύ". Αφού τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε υγρά μολυσμένα με οκτάνια, καταγράφηκε η γωνία διαβροχής νερού ως συνάρτηση του χρόνου πόντισης.

Καθώς η γωνία επαφής κάθε σταγόνας νερού που εναποτίθεται παραμένει σταθερή, βρέθηκε ότι οι σταγόνες που εναποτέθηκαν σε μεταγενέστερους χρόνους είχαν μεγαλύτερες γωνίες επαφής. Η αύξηση αυτή παρατηρήθηκε σε μια περίοδο πέντε έως επτά λεπτών, μετά την οποία οι τιμές της γωνίας επαφής παρέμειναν αρκετά σταθερές. Μετά την αφαίρεση του οκτανίου και το στέγνωμα με φύσημα, η γωνία επαφής νερού στα υποστρώματα ήταν 30°-50°, συμπεριφορά που έδειχνε μόλυνση των υποστρωμάτων. Τα τρία υποστρώματα που είναι καθαρισμένα με οξύ συμπεριφέρθηκαν κατά τρόπο παρόμοιο. Ωστόσο, στα υποστρώματα που είχαν καθαριστεί με τη πυρόλυση, διαπιστώθηκε ότι η επιφάνεια πυριτίου μολύνθηκε περισσότερο (η γωνία επαφής αυξήθηκε περίπου από 20° σε 60°), ενώ το sodalime γυαλί παρέμεινε διαβρέξιμο στο νερό, επιδεικνύοντας όχι ισχυρή προσρόφηση του οκτανίου. Το πυρολυμένο αργιλιοβοριοπυριτικό γυαλί παρουσίασε μια παρόμοια συμπεριφορά ρύπανσης με το υπόστρωμα που είχε καθαριστεί με οξύ. Όλες αυτές οι επιφάνειες ήταν υδρόφιλες μετά από καθαρισμό με οξύ ή πυρόλυση. Ωστόσο, η διαφορά στην ευαισθησία τους ως προς τη μόλυνση δείχνει σημαντικές διαφορές ως προς τη σύνθεση της επιφάνειάς τους.[8]

Ο Lelah και ο Marmur αναφέρουν διαφορές στην διαβρεξιμότητα καθαρισμένου γυαλιού μετά από έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα, που ποικίλουν σε σχέση με την τεχνική που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του γυαλιού sodalime. Για εφαρμογές επίστρωσης, μπορεί να βρεθεί γενικά μια τάση στην ποιότητα, με τα πλακίδια πυριτίου να αποτελούν το καλύτερο υπόστρωμα, ακολουθούμενα από τα Corning 1737 και τέλος το γυαλί sodalime. Και τα τρία είδη βέβαια αποτελούν υποστρώματα υψηλής ποιότητας για την πρόσφυση εναποθέσεων οξειδίων μετάλλου.

Μηχανικά στιλβωμένες γυάλινες επιφάνειες παρουσιάζουν πολύ διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τον καθαρισμό, από φρεσκοσχηματισμένες γυάλινες επιφάνειες. Η διαδικασία στίλβωσης βασίζεται σε γυάλισμα χρησιμοποιώντας αρχικά χονδροειδής και σταδιακά λεπτότερη σκόνη για να φέρει την επιφάνεια στην επιθυμητή ομαλότητα. Μερικές από τις σκόνες μπορούν να παραμείνουν ενσωματωμένες στην επιφάνεια του γυαλιού ενώ είναι πιθανό να εμφανιστούν λανθάνουσες γρατζουνιές καθώς το γυαλί καθαρίζεται και η σκόνη απομακρύνεται.[9]

Περαιτέρω, η διαδικασία λείανσης μπορεί να δημιουργήσει μικροσκοπικές ρωγμές στην επιφάνεια του γυαλιού, ρωγμές που μπορεί να ενισχυθούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας καθαρισμού. Κρίσιμες παράμετροι για τον περιορισμό της αύξησης της τραχύτητας και άλλων ελαττωμάτων σε επιφάνεια από στιλβωμένο γυαλί είναι η σκληρότητα του γυαλιού και η χημική ανθεκτικότητα του. Το τελευταίο καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τα διαλυτά συστατικά που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση γυαλιού. Ο καθαρισμός τέτοιων γυάλινων επιφανειών έχει περιγραφεί από τους [10]

Συμπεράσματα

Σήμερα είναι διαθέσιμη μια μεγάλη ποικιλία από διαδικασίες καθαρισμού που οδηγεί σε υπόστρωμα γυαλιού διαβρέξιμο και ελεύθερο από σωματίδια. Μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δείχνει γρήγορα ότι οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό ποικίλουν ανάλογα με την διεργασία που θα ακολουθήσει στη γυάλινη επιφάνεια. Στην πραγματικότητα, κάποιες εφαρμογές μπορεί να ανεχθούν ένα σημαντικό επίπεδο οργανικής μόλυνσης της επιφάνειας του γυαλιού. Υπό αυτές τις συνθήκες, μια λιγότερο επιθετική διαδικασία καθαρισμού μπορεί να επιτρέψει τη χρήση λιγότερο τοξικών και λιγότερο επιθετικών καθαριστικών υγρών. Τέλος, ένα κοινό σημείο σε όλες τις διαδικασίες καθαρισμού είναι ότι η επιφάνεια θα πρέπει να είναι επικαλυμμένη ή να χρησιμοποιηθεί το συντομότερο δυνατό μετά τον καθαρισμό. Επιφάνειες από γυαλί, και, ειδικότερα, καθαρές και διαβρέξιμες γυάλινες επιφάνειες, έχουν υψηλή ενέργεια επιφάνειας. Έτσι, έχουν την τάση να προσροφούν σωματίδια και οργανική ρύπανση από το ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Η αποθήκευση των επιφανειών σε πρόσφατα οξειδωμένα δοχεία αλουμινίου μπορεί να μειώσει την προσρόφηση των οργανικών ρύπων μορίων από τον αέρα του περιβάλλοντος.[11]

Η ρύπανση από σωματίδια μπορεί γενικά να δημιουργήσει अपарадеκτα ελαττώματα σε επιστρώσεις. Προσροφημένα μόρια οργανικών ρύπων, πάχους λιγότερου από μια πλήρη μονοστρωματική κάλυψη (της τάξης nm) , μπορεί να δημιουργήσει μια ετερογενή διαβρεξιμότητα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μη ομοιόμορφες επικαλύψεις, ιδίως όταν η εναπόθεση γίνεται από υγρό περιβάλλον. Οι γυάλινες επιφάνειες δεν είναι ποτέ απόλυτα καθαρές στον αέρα του

περιβάλλοντος. Γενικά συνιστάται η γυάλινη επιφάνεια να χρησιμοποιηθεί μέσα σε λίγα λεπτά μετά τον καθαρισμό της. Η εναπόθεση καινοτόμων λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων είναι γενικά λειτουργική και δουλεύει παρά την παρουσία στο υπόστρωμα ξένων ουσιών από το περιβάλλον. Βέβαια είναι επιθυμητό να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος ελαττωμάτων της επίστρωσης που μπορεί να προκληθεί από τυχαία ρύπανση του περιβάλλοντος. Με βάση τα παραπάνω, τα υποστρώματα γυαλιού μικροσκοπίου sodalime που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων ATO στην παρούσα πειραματική εργασία, είχαν καθαριστεί χρησιμοποιώντας επιχρωμίωση όπως περιγράφεται στην παράγραφο "Καθαρισμός με διάλυμα οξέος", διαδικασία που ακολουθήθηκε από επαλήθευση της επιτυχίας της διαδικασίας καθαρισμού. Κατά την διάρκεια της όλης διαδικασίας καθαρισμού χρησιμοποιήθηκε διπλά αποσταγμένο νερό. Επίσης, η ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού ήταν εξασφαλισμένη και από την ανόπτηση του υποστρώματος πριν από την εναπόθεση με πυρόλυση ψευκασμού.

Αναφορές :

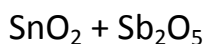
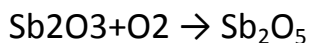
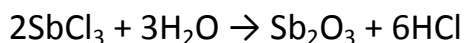
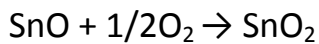
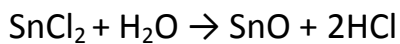
1. O'Mara Richard, Contamination of Glass, A Label Adhesion Problem, ASTM Standardization News, 1989; November: 34-38
2. Birch WR, Garoff S, Knewton M, Suter RM, Satija S, The Molecular Structure of Autophobic Monolayers and Precursing Films of a Cationic Surfactant on the Silicon Oxide/Silicon Surface, Colloids and Surfaces 1994;89: 145.
3. Birch WR, Garoff S, Knewton M, Suter RM, Satija S, The Molecular and Microscopic Structure of Precursing Thin Films of Anionic Surfactant on the Silicon Oxide/Silicon Surface. Langmuir 1995; 11: 48.
4. Stowers Irving F, Advances in cleaning metal and glass surfaces to micron-level cleanliness, Journal of Vacuum Science Technology 1978;15:751-754.
5. Vig John R, UV/Ozone Cleaning of Surfaces. Journal of Vacuum Science Technology A 1985; 3: 1027-1035
6. Vig John R, "UV/Ozone Cleaning of Surfaces." In Treatise on Clean Surface Technology, K. L. Mittal, ed. New York: Plenum Press, 1987.
7. Pulker Hans, Chapter 4, "Cleaning of Substrate Surfaces," in Coatings on Glass, New York: Elsevier 1984; 52-63, and references therein
8. Lelah Michael D and Marmur A, Wettability of Soda-Lime Glass: The Effect of Cleaning Procedures, Ceramic Bulletin 1979;58: 1121-1124
9. Lelah Michael D and Marmur A, Wettability of Soda-Lime Glass: The Effect of Cleaning Procedures, Ceramic Bulletin 1979;58: 1121-1124
10. Grosskopf Klaus, Cleaning of sensitive glass surfaces, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (PSISDG, 0277786X, Symp. Opt. Surf. Technol.) 1983; 381: 98-104..
11. Pulker Hans, Chapter 4, "Cleaning of Substrate Surfaces," in Coatings on Glass, New York: Elsevier 1984; 52-63, and references therein
12. L.J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* **20** (1958/1959), p. 220.

3.2 Εναπόθεση υμενίων

Η τεχνική ανάπτυξης υμενίων με πυρόλυση ψεκασμού βασίζεται σε αντιδράσεις που ενεργοποιούνται θερμικά μεταξύ συμπλεγμάτων ατόμων υγρού/ατμού διαφορετικών χημικών ειδών. Σε αυτή τη διαδικασία, τα αντιδραστήρια διαλύονται μέσα σε υγρό μεταφορέα που ψεκάζεται πάνω σε ένα θερμαινόμενο ή μη θερμαινόμενο υπόστρωμα υπό μορφή μικροσκοπικών σταγονιδίων. Στην περίπτωση του θερμαινόμενου υποστρώματος, το υπόστρωμα πρέπει να διατηρείται σε υψηλή θερμοκρασία, πάνω από 400°C. Τα ψεκαζόμενα σταγονίδια υφίστανται πυρόλυση για να σχηματίσουν ένα ενιαίο κρύσταλλο ή ένα σύμπλεγμα κρυσταλλιτών του επιθυμητού τελικού προϊόντος, στο οποίο η περίσσεια διαλυτών και πτητικών υποπροϊόντων διαφεύγει με την μορφή υδρατμών. Το θερμαινόμενο υπόστρωμα παρέχει την θερμική ενέργεια που χρειάζεται για την αποσύνθεση και την ανασύνθεση των στοιχείων, τη συσσωμάτωση και την κρυστάλλωση των κρυσταλλιτών για τον σχηματισμό ενός υμενίου. Τα λεπτά υμένια $Sb:SnO_2$ που εναποθέτονται σε υποστρώματα γυαλιού sodalime (πλακίδια μικροσκοπίου) με πυρόλυση ψεκασμού με την βασική πειραματική διάταξη που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 2. Η εναπόθεση έγινε χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομο διάλυμα κολλοειδές από oxochloroalchoolates του Sn και του Sb. Το διάλυμα αυτό ετοιμάστηκε χρησιμοποιώντας 9g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ και 0.5g Sb_2Cl_3 σε αιθανόλη όγκου 100ml, το οποίο ζεστάθηκε υπό ανακάτεμα για 2,5 ώρες.

3.3 Σύνθεση υλικού ΑΤΟ

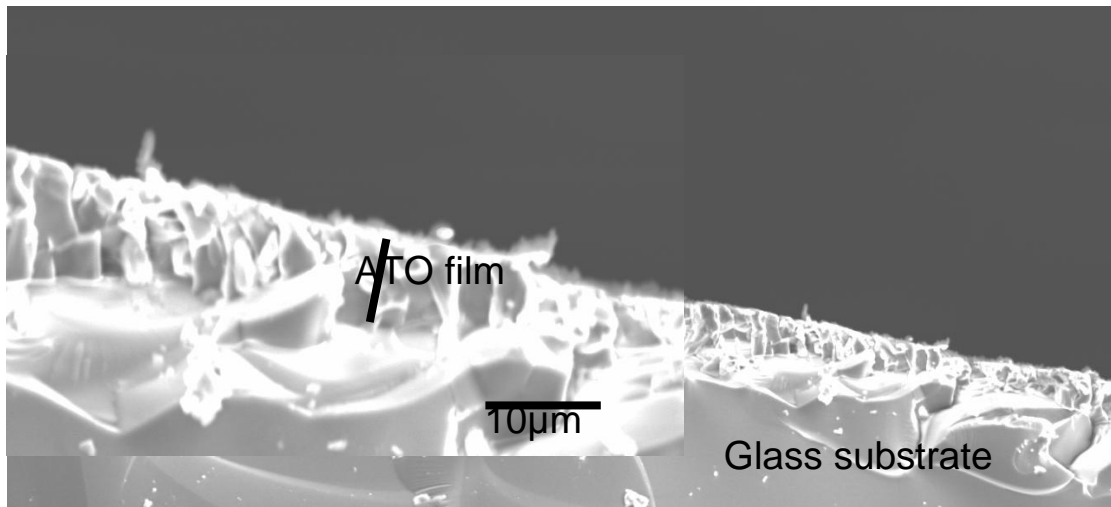
Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την διάρκεια της εναπόθεσης των υμενίων ΑΤΟ από πρόδρομο διάλυμα sol σε θερμοκρασία > 300°C είναι οι ακόλουθες:



Για την βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης όσον αφορά την οπτική εμφάνιση και σε σχέση με την εναπόθεση ενός ομοιογενούς υμενίου πάνω στο υπόστρωμα, έγιναν διαφορετικές δοκιμαστικές εναποθέσεις.

Μετά από αυτό, εναποτέθηκαν διαφορετικές σειρές υμενίων ΑΤΟ. Ο κύριος στόχος αυτής της πειραματικής εργασίας ήταν να εναποτεθούν λεπτά υμένια ΑΤΟ με οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες κατάλληλες για εφαρμογές σε διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια. Αυτό σημαίνει μεγάλη διαπερατότητα στην ορατή περιοχή του φάσματος και χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση. Για το σκοπό αυτό, υμένια με διαφορετικά πάχη εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα υπό θερμοκρασία 400°C, ενώ στη συνέχεια έγινε ανόπτηση σε φούρνο για 10 λεπτά σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες : 500°C και 700°C. Τα πάχη των υμενίων εκτιμήθηκαν πραγματοποιώντας μετρήσεις SEM κατά μήκος ενός τμήματος του υμενίου. Η προετοιμασία για την μέτρηση του πάχους έγινε με κοπή υμενίου-υποστρώματος χρησιμοποιώντας ένα κοπίδι διαμαντιού με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει ένα εγκάρσιο τμήμα στο υμένιο ΑΤΟ. Στην συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε σε ένα ειδικό στήριγμα του SEM για να επιτραπεί η ορθή εκτίμηση του πάχους με βάση μια κάθετη απεικόνιση στο υπόστρωμα. Η ομογένεια του πάχους του υμενίου ελέγχθηκε κατά μήκος του δείγματος για να εξασφαλιστεί ότι δεν θα

υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Ακόμα και έτσι, η εκτίμηση του πάχους του υμενίου δίνεται με ένα σημαντικό σφάλμα.



Εικ.36: από SEM ενός τμήματος της ταινίας πάχους $\sim 9\mu\text{m}$.

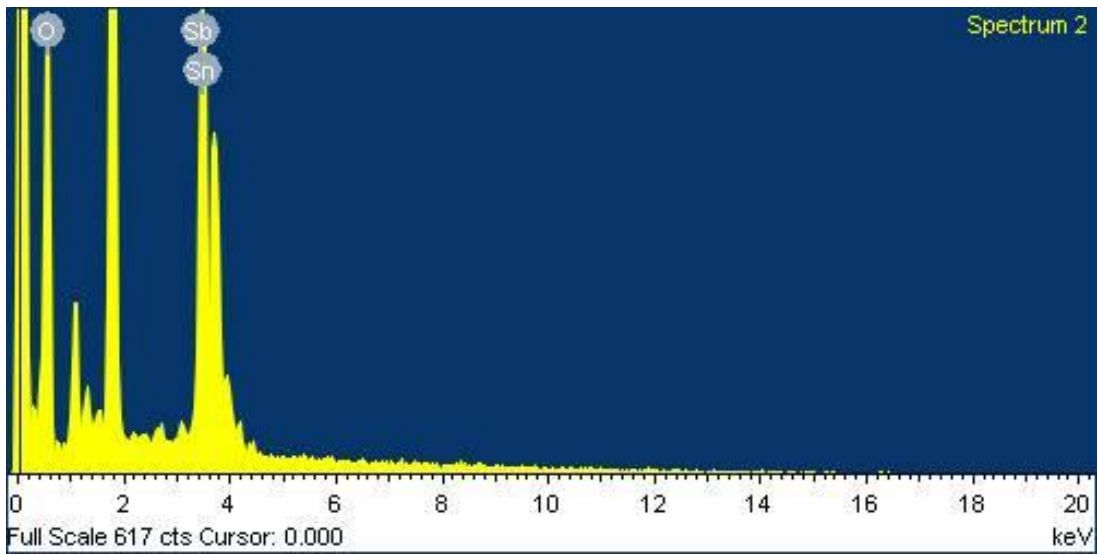
3.4 Συστατική ανάλυση EDX

Η ανάλυση EDX των υμενίων Sb:SnO₂ με διαφορετικό πάχος που αναπτύχθηκαν με πυρόλυση ψεκασμού όπως περιγράφεται παραπάνω πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το σύστημα ανάλυσης EDX που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 2 δείχνουν την χημική συστατικότητα των Sb:SnO₂ υμενίων που αναπτύχθηκαν με την τεχνική της πυρόλυσης ψεκασμού, επιβεβαιώνουν την αναμενόμενη στοιχειομετρία, με τις τιμές να πλησιάζουν τις ατομικές αναλογίες που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των πρόδρομων ουσιών.

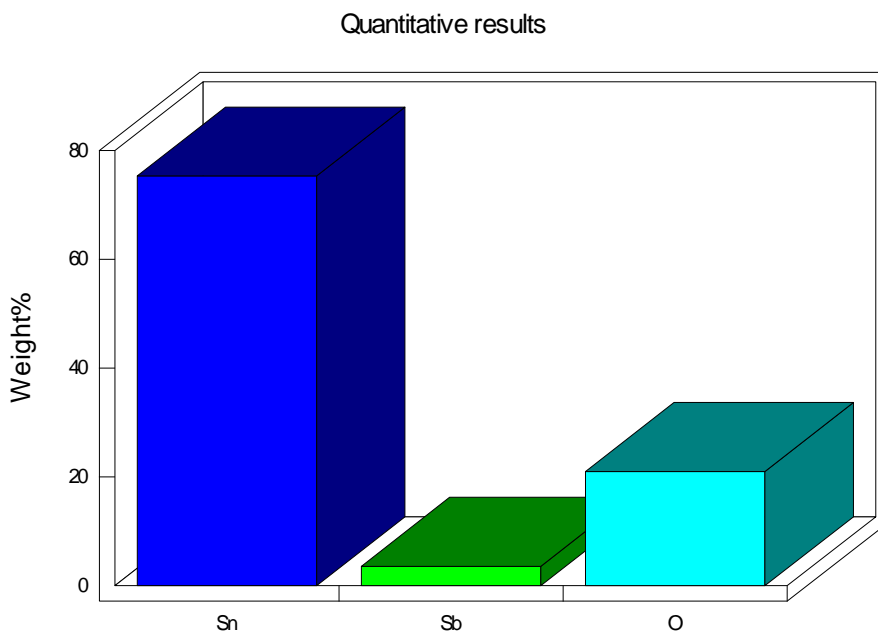
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula	Number
					of ions
Sn L	75.38	32.09	95.71	SnO ₂	3.87
Sb L	3.59	1.49	4.29	Sb ₂ O ₃	0.18
O	21.03	66.42			8.00
Totals	100.00				
				Cation sum	4.04

Πίνακας 2: Χημική συστατικότητα των Sb:SnO₂ υμενίων που αναπτύχθηκαν με την τεχνική της πυρόλυσης ψεκασμού

Στην εικόνα 37 παρουσιάζεται το φάσμα EDX σχετικά με την σύσταση των υμενίων ATO.



Εικ.37

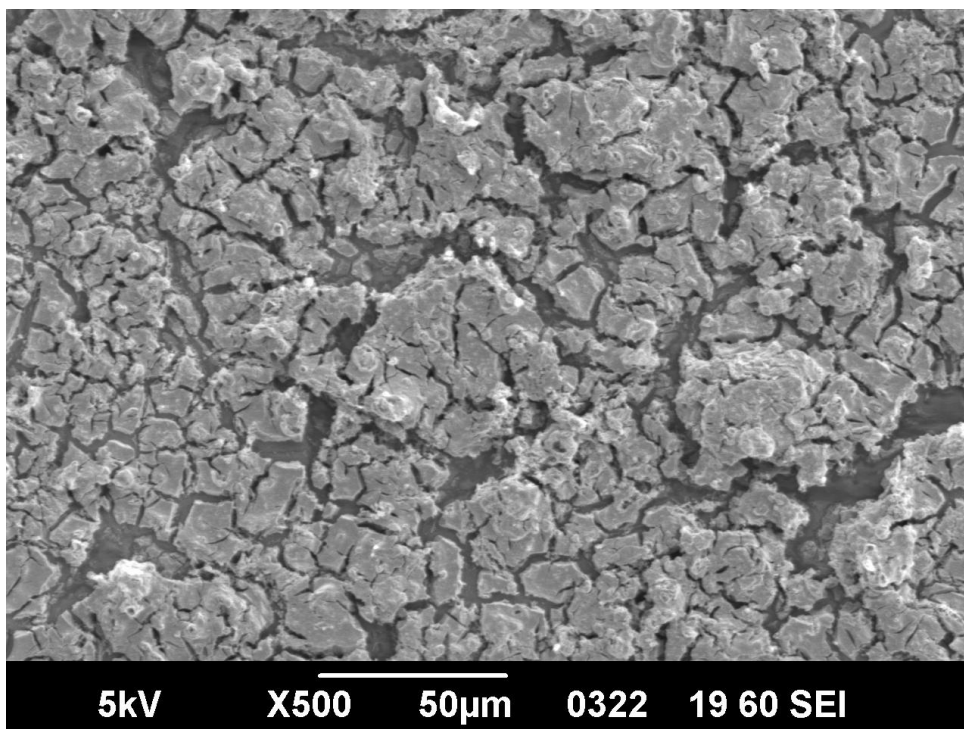


Εικ.38: Κατανομή των επιμέρους ατομικών στοιχείων σε υμένα ΑΤΟ, όπου φαίνεται ότι τα υμένα διαθέτουν 5% Sb

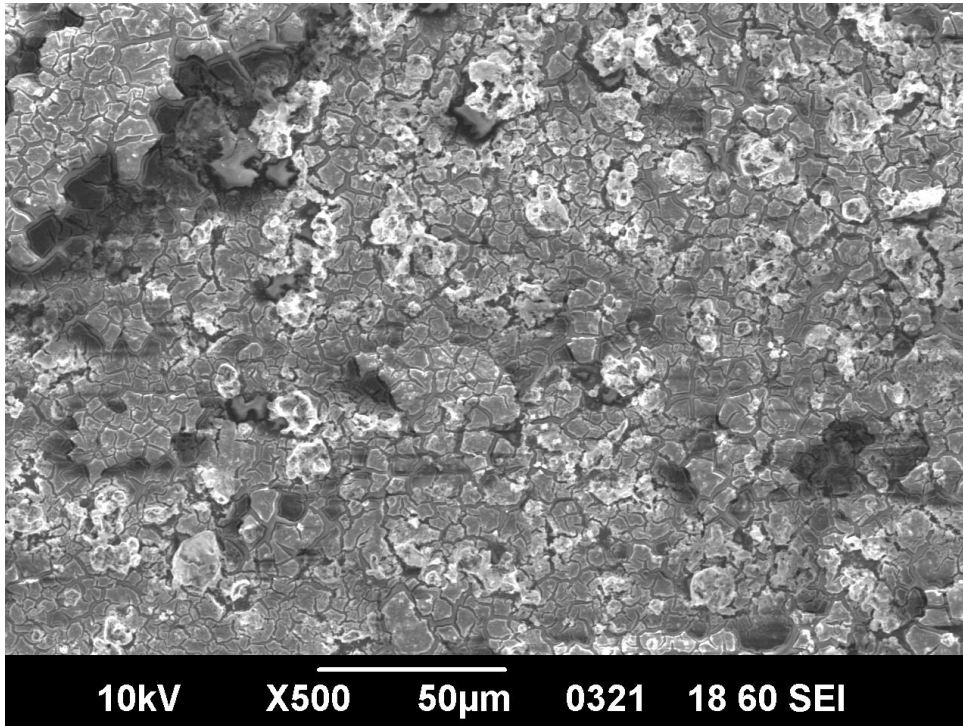
3.5 Μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (S.E.M)

Ο χαρακτηρισμός SEM των επιφανειών των υμενίων ATO έγινε με σκοπό να εξακριβωθεί η ποιότητα της επιφάνειας και να αναλυθεί η επίδραση του πάχους και της θερμοκρασίας ανάπτυξης στη μορφολογία του ATO.

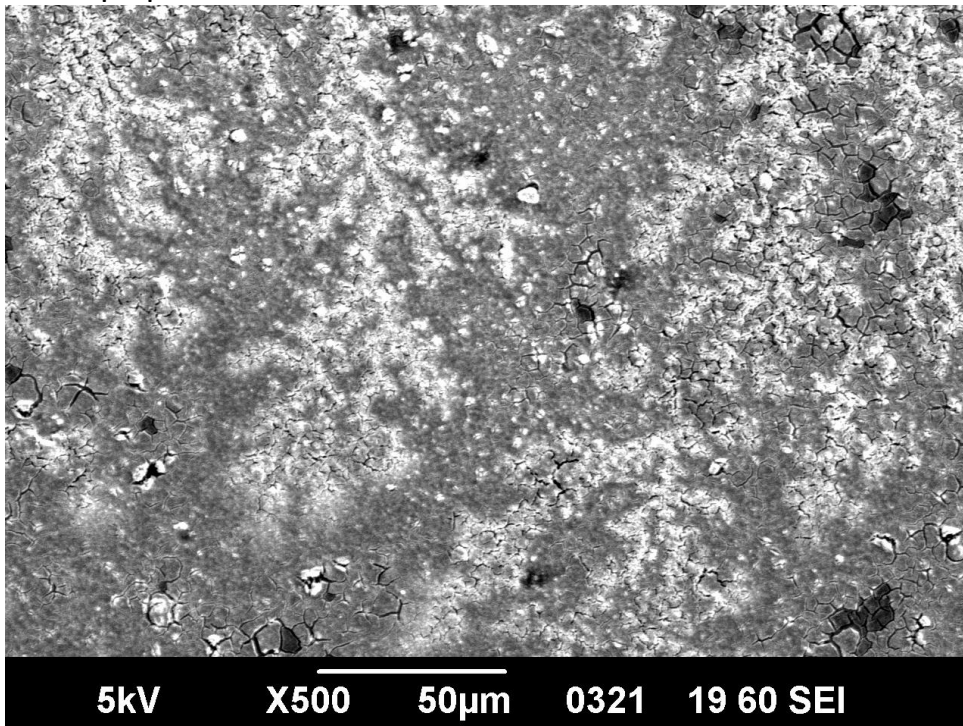
Κατά την διάρκεια της βελτιστοποίησης της διαδικασίας ανάπτυξης των υμενίων ATO χρησιμοποιήθηκε απεικόνιση χαμηλής μεγέθυνσης, η οποία επέτρεπε τον έλεγχο της ομοιογένειας και της ομοιομορφίας της επικάλυψης του υποστρώματος. Ορισμένες εικόνες από διάφορες επικαλύψεις ATO που λήφθηκαν κατά την διάρκεια της βελτιστοποίησης της εναπόθεσης με πυρόλυση ψεκασμού είναι οι ακόλουθες:



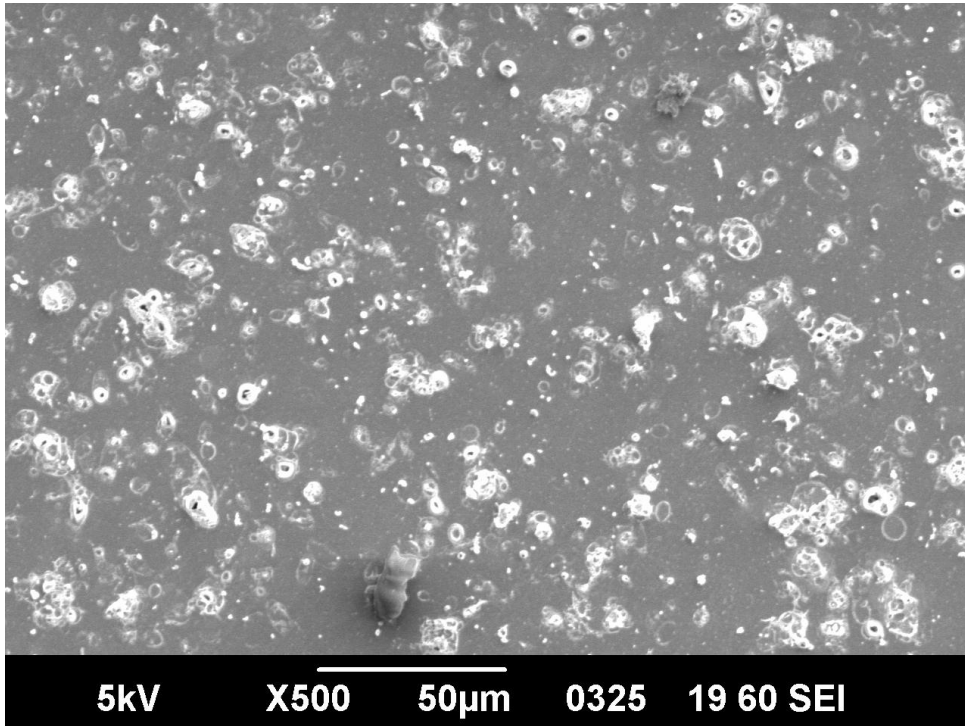
Εικ.39: Χαμηλής ποιότητας εναπόθεση. Δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως υμένιο.



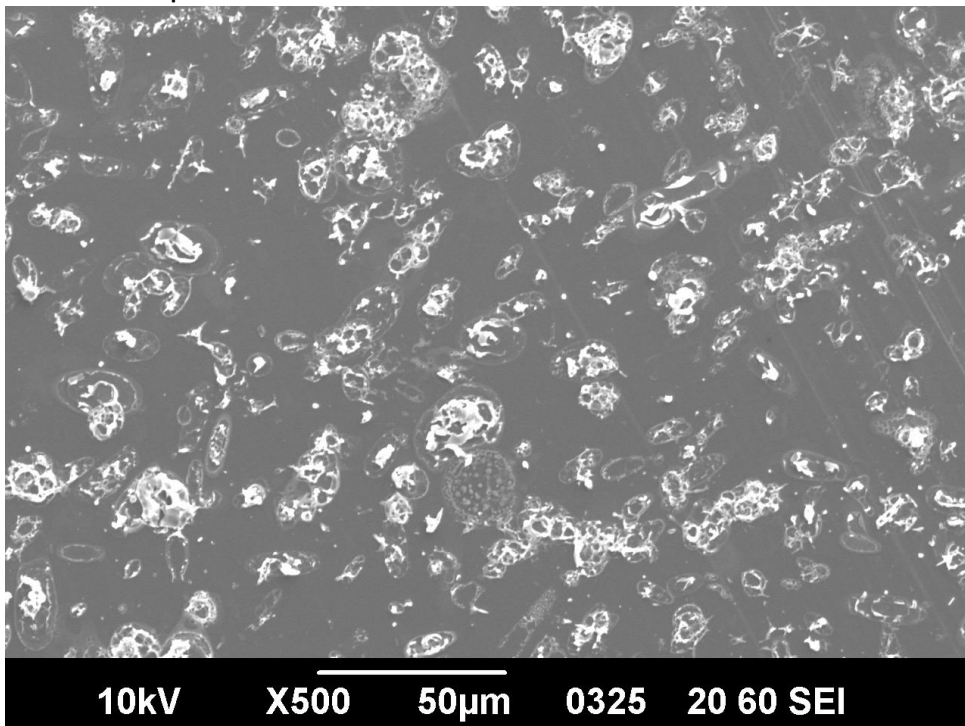
Εικ.40: Υμένιο με ρωγμές και κακή προσκόλληση στο υπόστρωμα.



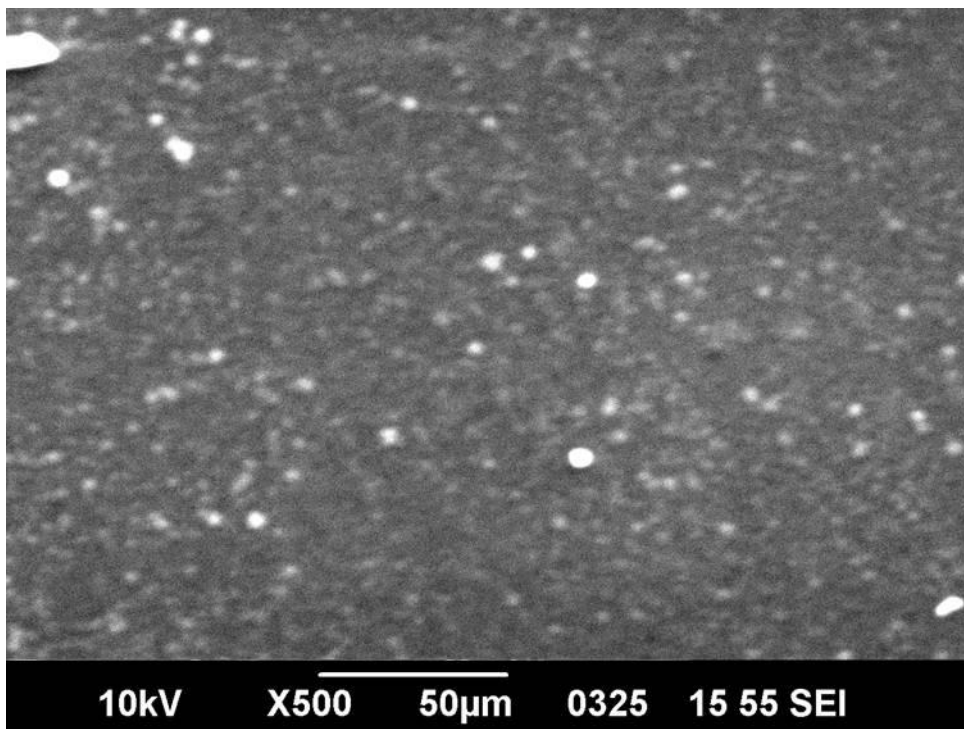
Εικ.41: Υμένιο με λιγότερες ρωγμές στην επιφάνεια και καλύτερη προσκόλληση, το οποίο όμως δείχνει περιοχές μη αγωγίμες που είναι φορτισμένες με ηλεκτρόνια (λευκές περιοχές στην εικόνα).



Εικ.42: Βελτιωμένη ποιότητα στην επιφάνεια. Υμένιο χωρίς ρωγμές. Όμως υπάρχουν πιτσιλιές και σκασμένες φυσαλίδες στην επιφάνεια, οι οποίες σχηματίστηκαν κατά την εναπόθεση.

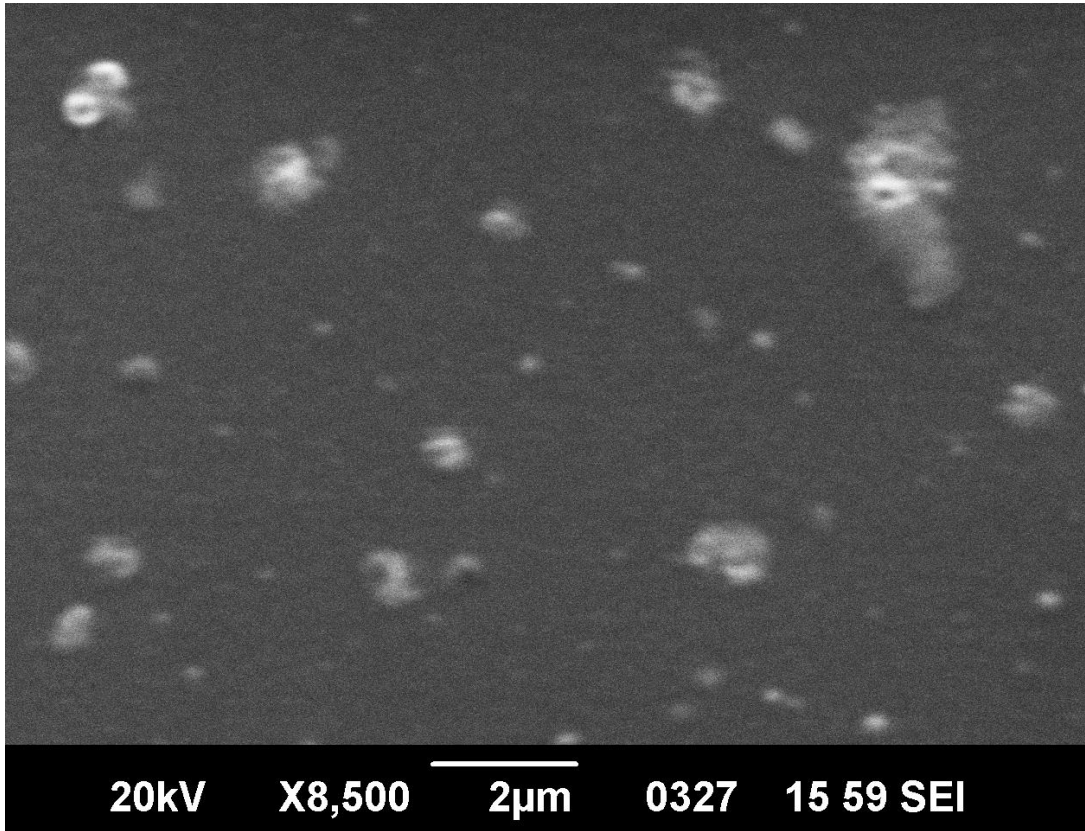


Εικ.43: Περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας της επιφάνειας κατά την διάρκεια της βελτιστοποίησης της εναπόθεσης.

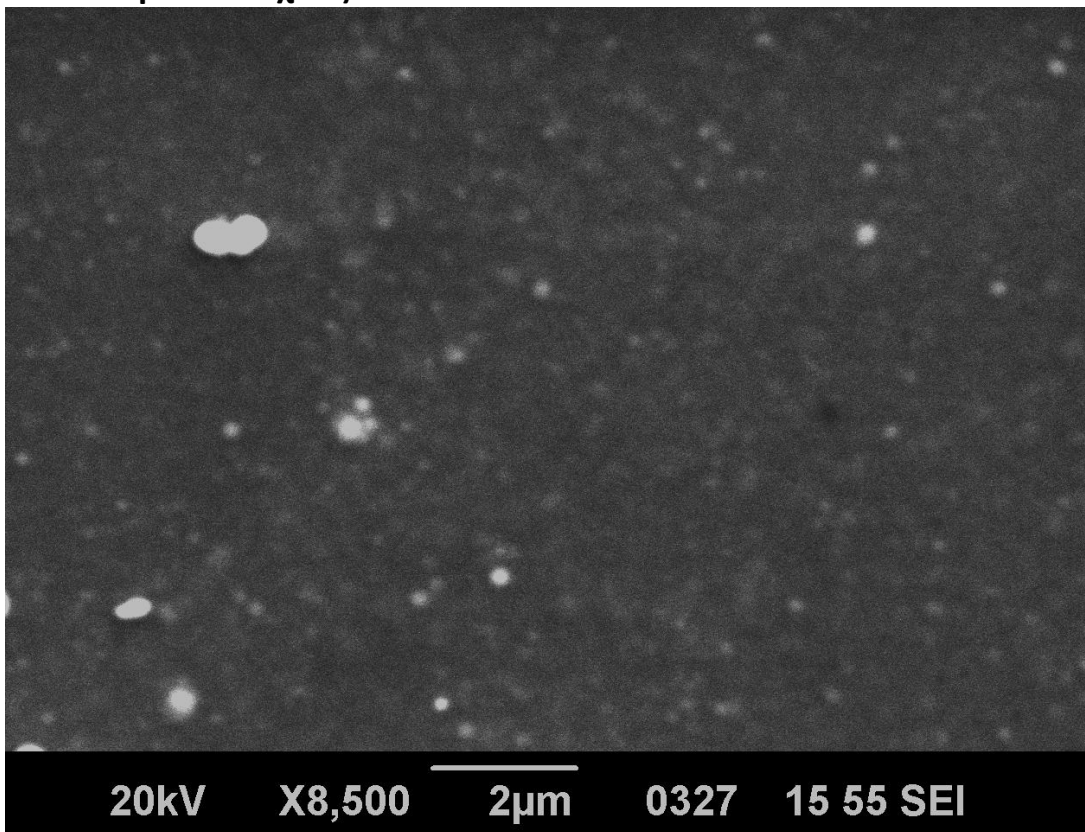


Εικ.44: Βελτιστοποιημένο ομοιογενές υμένιο ATO.

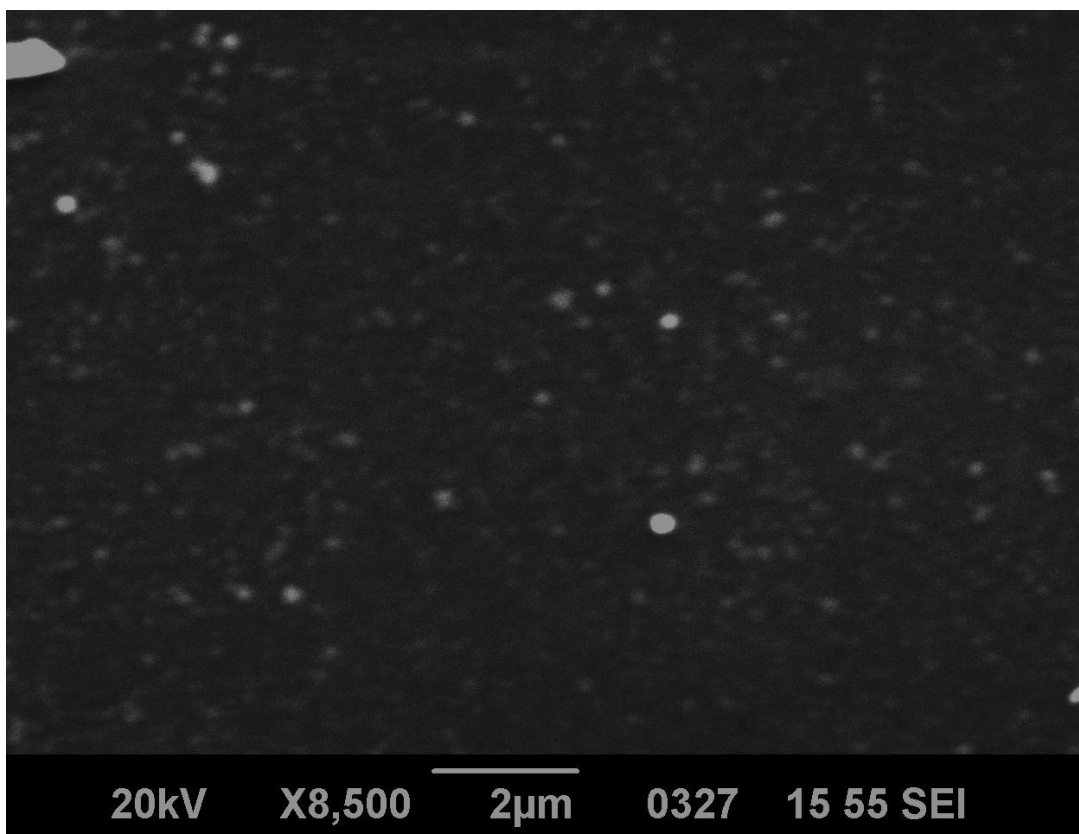
Η επίδραση του πάχους του υμενίου, ιδιότητα που ελέγχεται από τον χρόνο εναπόθεσης και τον αριθμό των εναποθετημένων στρωμάτων στην επιφάνεια μελετήθηκε επίσης με το SEM. Για παράδειγμα, οι εικόνες για τα υμένια που εναποτέθηκαν στους 400°C και ανοπτήθηκαν στους 700°C για 10 λεπτά φαίνονται παρακάτω :



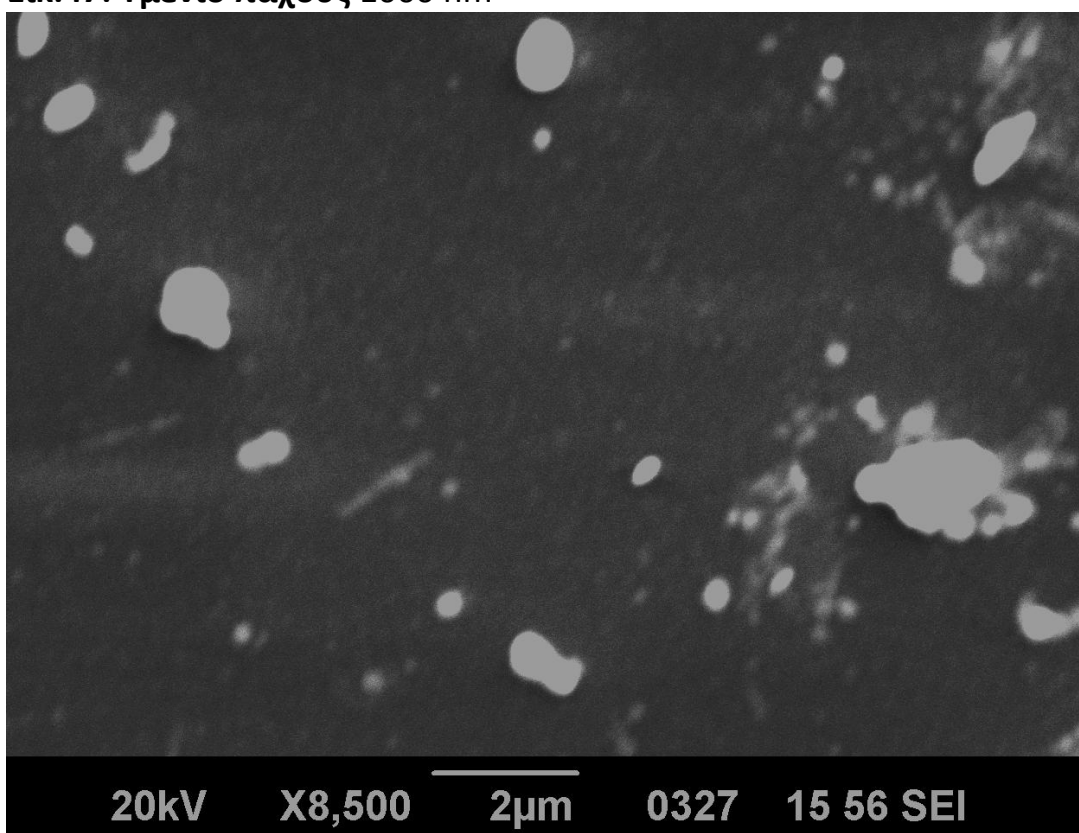
Εικ.45: Υμένιο πάχους 500 nm



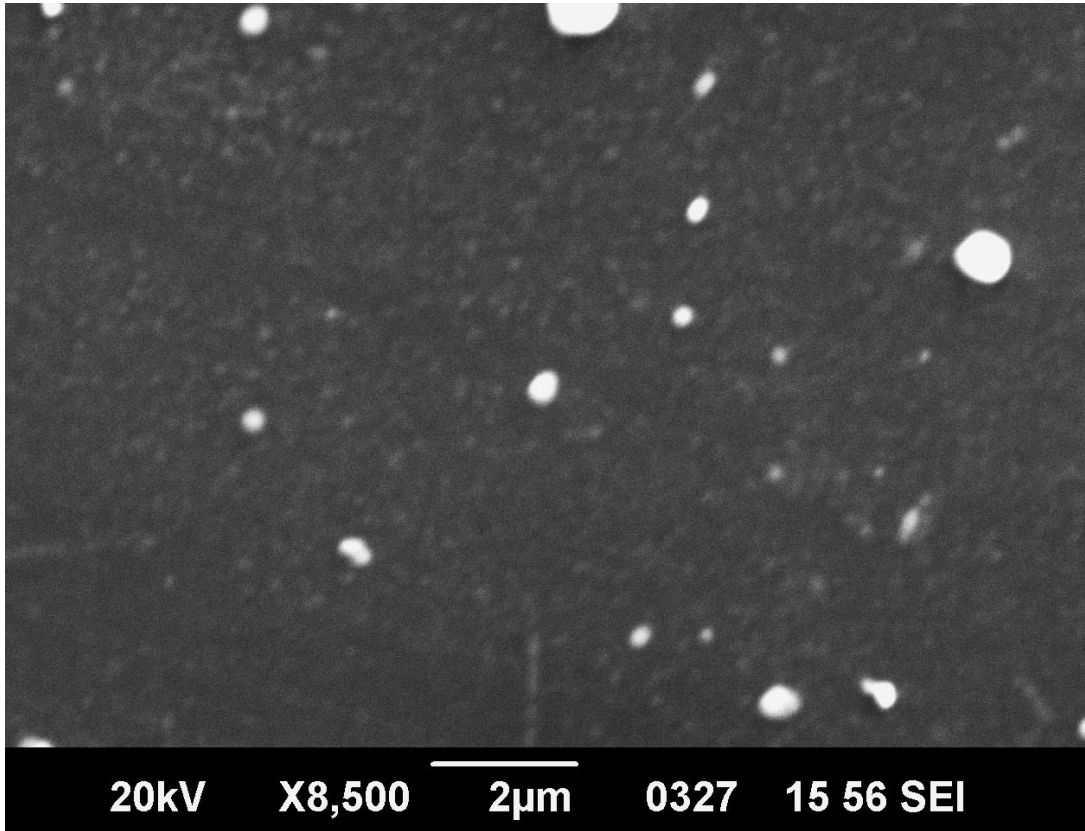
Εικ.46: Υμένιο πάχους 750 nm



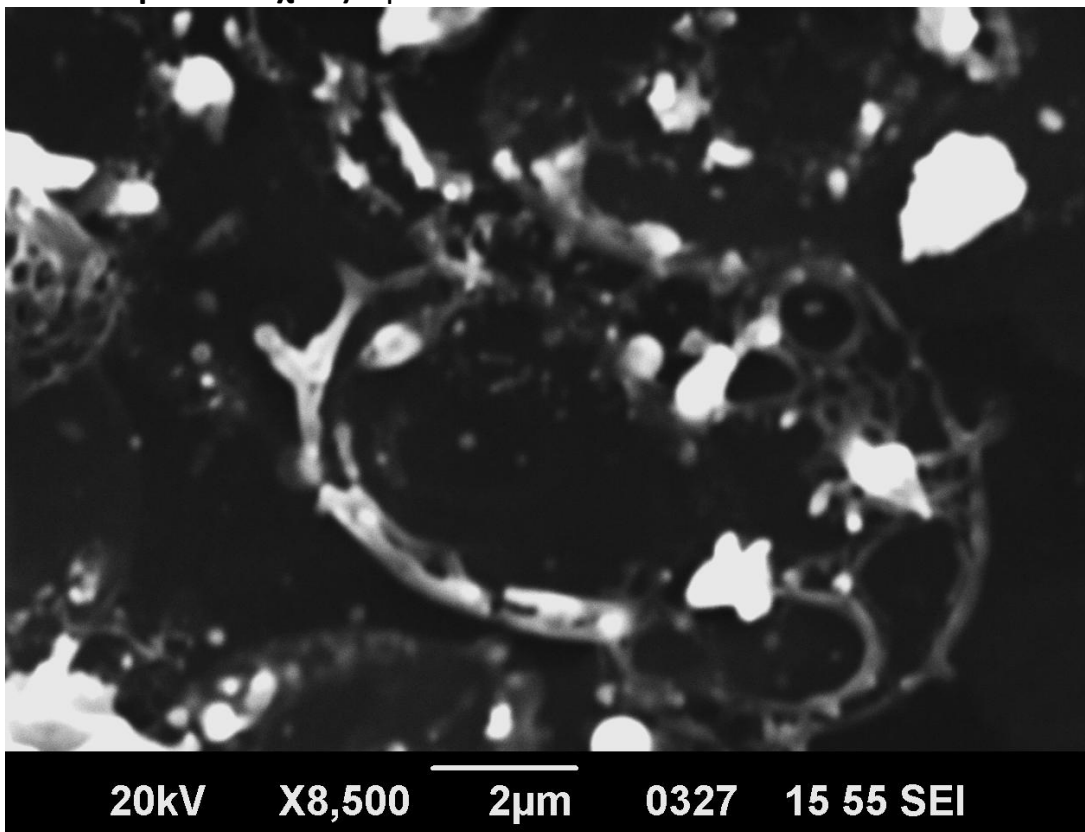
Εικ.47: Υμένιο πάχους 1000 nm



Εικ.48: Υμένιο πάχους 5 μm



Εικ.49: Υμένιο πάχους 6 μm



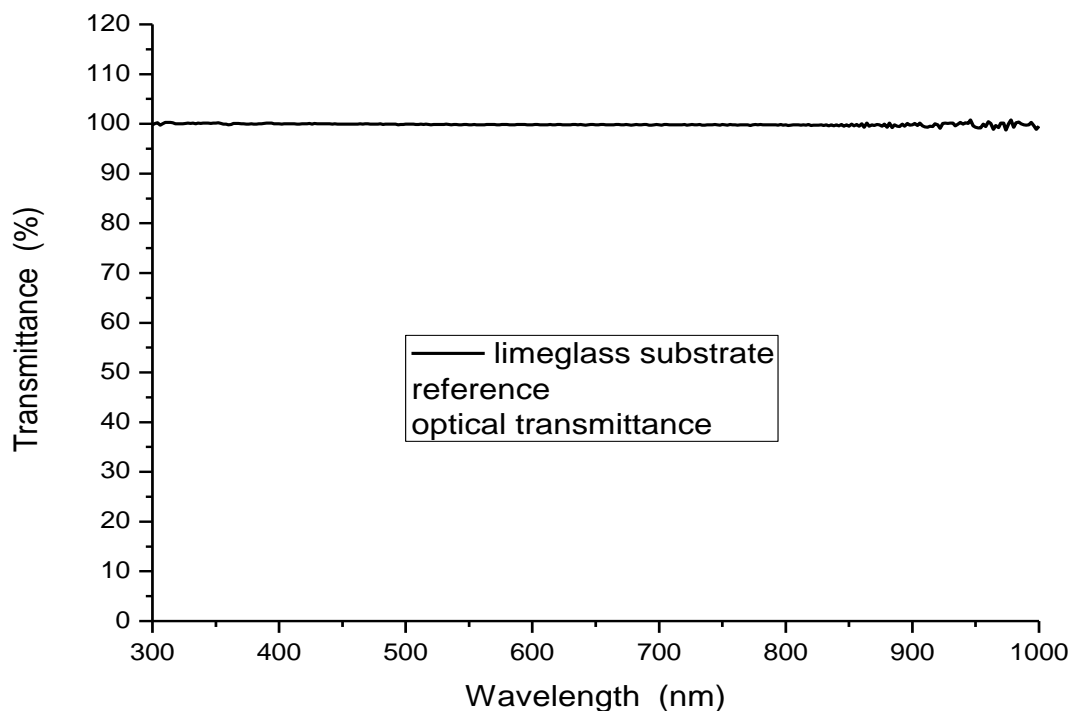
Εικ.50: Υμένιο πάχους 10 μm

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η αύξηση του πάχους οδηγεί σε σημαντική τραχύτητα της επιφάνειας.

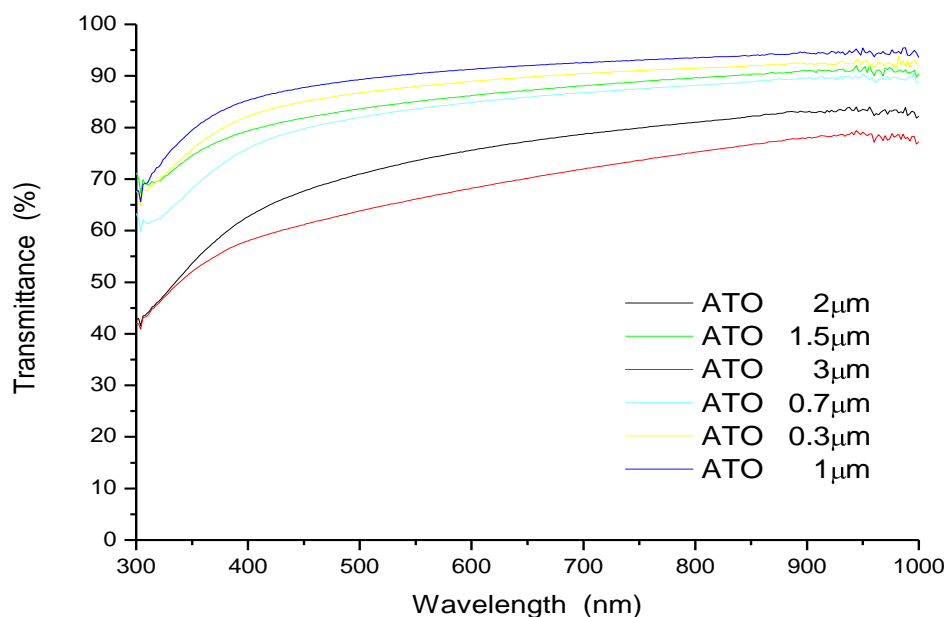
3.6 Οπτικές ιδιότητες (Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού)

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήσαμε για την καταγραφή των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων ATO ήταν το Shimadzu 2401-PC UV/VIS. Η παρατήρηση αφορούσε σε μήκη κύματος $\lambda=300-1000$ nm.

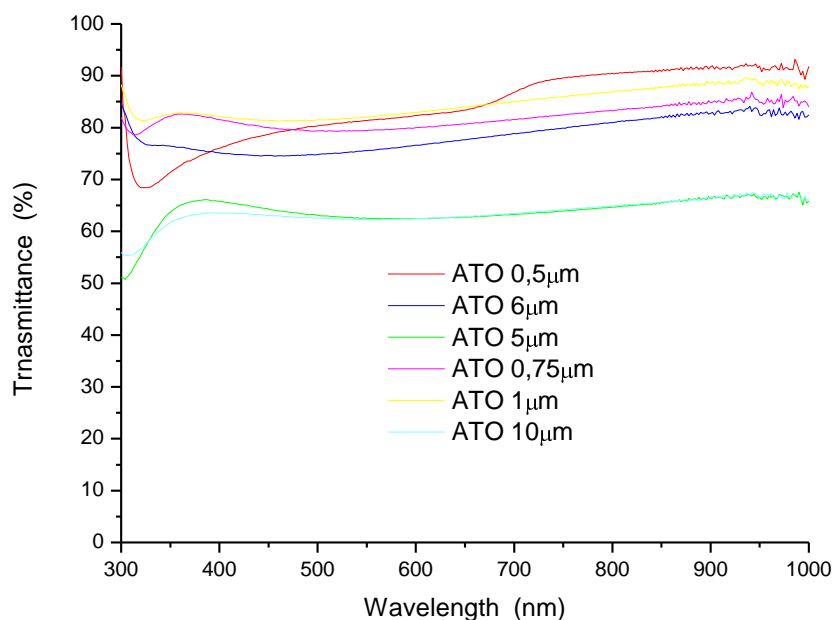
Παρακάτω στο γράφημα που ακολουθεί φαίνεται η διαπερατότητα του γυαλιού sodalime που χρησιμοποιήσαμε για τις επιστρώσεις ATO.



Γράφημα διαπερατότητας γυαλιού sodalime χρησιμοποιώντας σαν αναφορά το ίδιο γυαλί σε όλα τα υμένια. Στην συνέχεια παρατίθεται ένα συγκεντρωτικό γράφημα δειγμάτων ATO διαφορετικού πάχους για υμένια που εναποτέθηκαν στους 400°C και ανοπτήθηκαν μετά σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες στους 500°C και 700°C για 10 λεπτά.

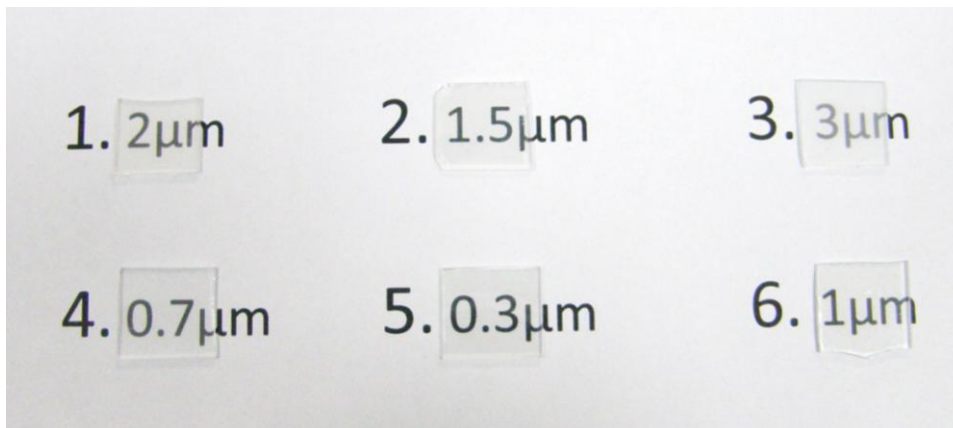


Φάσμα οπτικής διαπερατότητας για υμένια με διαφορετικό πάχος που εναποτέθηκαν στους 400°C και ανοιπήθηκαν μετά στους 500°C για 10 λεπτά.



Φάσμα οπτικής διαπερατότητας για υμένια με διαφορετικό πάχος που εναποτέθηκαν στους 400°C και ανοιπήθηκαν μετά στους 700°C για 10 λεπτά.

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω φάσμα, η οπτική διαπερατότητα στην ορατή περιοχή του φάσματος για όλα τα υμένια κυμαίνεται από 60% έως 80%. Αξίζει να σημειωθεί ότι για υμένια με διαφορετικό πάχος που εναποτέθηκαν στους 400°C και ανοπτήθηκαν μετά στους 700°C για 10 λεπτά, η οπτική διαπερατότητα κατά μήκος του φάσματος παρουσιάζει ελάχιστο στα 310 nm περίπου, μετά αυξάνεται καθώς φτάνουμε στην ορατή περιοχή περίπου στα 400 nm, παραμένει σταθερή μέχρι περίπου τα 700 nm και τέλος αυξάνεται ελαφρώς στην συνέχεια. Η συμπεριφορά αυτή είναι ισχυρότερη για τις ταινίες με πάχος κάτω από 1 μm. Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι πολύ παχιά υμένια είναι άριστα διαφανή στο ορατό φάσμα. Για παράδειγμα, παρακάτω παρουσιάζεται μία εικόνα υμενίων τοποθετημένων πάνω σε χαρτί με το αντίστοιχο πάχος, όπου είναι εμφανής η διαφάνεια.



Εικ.51: Δείγματα υμενίων ΑΤΟ διαφορετικού πάχους

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.5 το φάσμα UV-VIS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εστιάσουμε στο ενεργειακό χάσμα (E_g) στην περίπτωση υλικών με άμεσο ενεργειακό χάσμα όπως του ZnO. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το SnO₂ είναι ένα υλικό που δεν έχει άμεσο ενεργειακό χάσμα, δεν εστιάσαμε στο οπτικό του ενεργειακό χάσμα από αυτό το φάσμα.

3.7 Αποτελέσματα ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Η μέθοδος van der Pauw είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την μέτρηση της αντίστασης και του συντελεστή Hall ενός δείγματος. Η δύναμή της έγκειται στην ικανότητά της να μετρά με ακρίβεια τις ιδιότητες οποιουδήποτε αυθαίρετου δείγματος εφόσον το δείγμα είναι περίπου δισδιάστατο (είναι πολύ λεπτότερο από ότι πλατύ) και τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στη περιμέτρώ του.

Από τις μετρήσεις που γίνονται με αυτή τη μέθοδο μπορούν να υπολογισθούν οι ακόλουθες ιδιότητες του υλικού :

- 1) Η ειδική αντίσταση του υλικού
- 2) Ο τύπος πρόσμιξης (δηλ. εάν πρόκειται για υλικό p-τύπου ή n-τύπου)
- 3) Η πυκνότητα ηλεκτρικών φορέων πλειοψηφίας (φορείς ανά μονάδα επιφάνειας). Από αυτό το μέγεθος μπορούν να βρεθούν η πυκνότητα φόρτισης και το επίπεδο πρόσμιξης.
- 4) Η κινητικότητα των φορέων πλειοψηφίας.

Αυτή η μέθοδος υποστηρίχτηκε πρώτα από τον Leo J. Van der Pauw το 1958.

Συνθήκες που απαιτούνται για την χρησιμοποίηση της τεχνικής αυτής :

- 1) Το δείγμα πρέπει να έχει μία επίπεδη μορφή ομοιομόρφου πάχους.
- 2) Το δείγμα δεν πρέπει να έχει μεμονωμένες τρύπες.
- 3) Το δείγμα πρέπει να είναι ομοιογενές και ιστροπικό.
- 4) Και οι 4 επαφές πρέπει να βρίσκονται στα άκρα του δείγματος.
- 5) Η επιφάνεια οποιασδήποτε μεμονωμένης επαφής θα πρέπει να είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους μικρότερη από τη επιφάνεια του δείγματος.

Φαινόμενο Hall σε ημιαγωγούς.

Όταν ένας ημιαγωγός που διαρρέεται από ρεύμα διατηρείται σε ένα μαγνητικό πεδίο, οι φορείς φορτίου του ημιαγωγού δέχονται μια

δύναμη κάθετη και στο μαγνητικό πεδίο και στο ρεύμα. Σε ισορροπία, εμφανίζεται μία τάση στα άκρα του ημιαγωγού. Αυτό είναι το φαινόμενο Hall.

Ο απλός τύπος για τον συντελεστή Hall γίνεται πιο περίπλοκος στους ημιαγωγούς, όπου οι φορείς είναι γενικά ηλεκτρόνια και οπές που ενδέχεται να βρίσκονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και να έχουν διαφορετικές κινητικότητες.

Για μέτρια μαγνητικά πεδία ο συντελεστής Hall σε ημιαγωγούς δίνεται από:

$$R_H = \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_h^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2}$$

όπου n είναι η συγκέντρωση ηλεκτρονίων, p η συγκέντρωση οπών, μ_e η κινητικότητα ηλεκτρονίων, μ_h η κινητικότητα οπών και e η απόλυτη τιμή του φορτίου του ηλεκτρονίου.

Για μεγάλα εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία, η απλούστερη έκφραση είναι αυτή για ένα μόνο τύπο φορέων :

$$R_H = \frac{(p - nb^2)}{e(p + nb)^2}$$

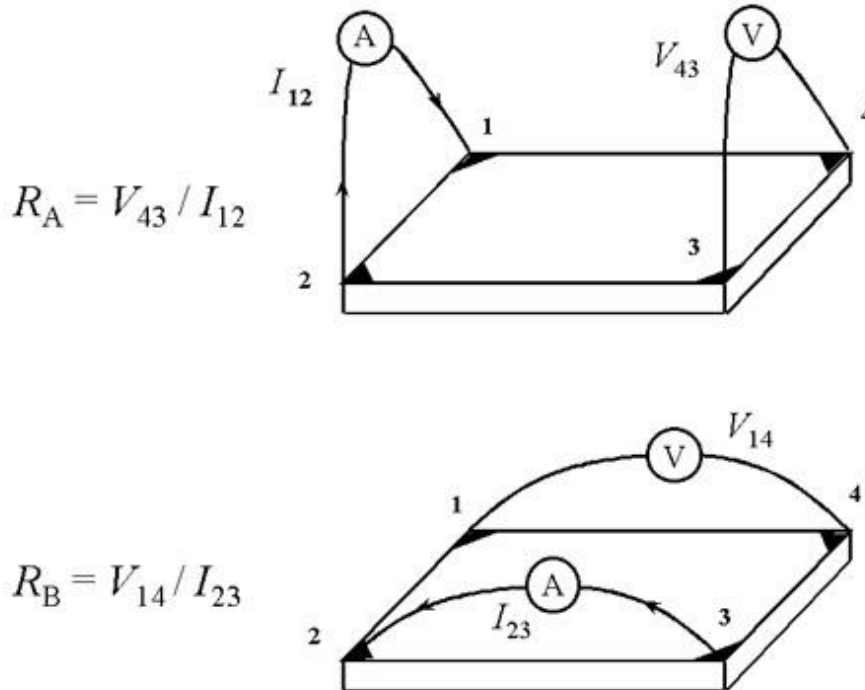
με

$$b = \frac{\mu_e}{\mu_h}$$

Η τεχνική van der Pauw.

Προκειμένου να καθοριστούν και ο χρόνος χαλάρωσης (μέση ελεύθερη διαδρομή) και η πυκνότητα φορέων (παράμετροι Fermi), χρειάζεται συνδυασμός μέτρησης της ειδικής αντίστασης και μέτρησης Hall. Αυτό επιτυγχάνεται με την τεχνική van der Pauw, η οποία λόγω της ευκολίας της χρησιμοποιείται ευρέως στην έρευνα και στην βιομηχανία για τον προσδιορισμό της αντίστασης ομοιόμορφων δειγμάτων. Όπως έχει σχεδιαστεί αρχικά από τον van der Pauw η τεχνική χρησιμοποιεί ένα μικρό δείγμα-πλάκα αυθαίρετου σχήματος (αλλά χωρίς τρύπες ή μη αγώγιμες περιοχές ή προσθήκες) που περιέχει 4 πολύ μικρές επαφές

τοποθετημένες στην περιφέρεια (κατά προτίμηση στις γωνίες) της πλάκας. Μία σχηματική αναπαράσταση μιας ορθογώνιας van der Pauw διάταξης παρουσιάζεται στην εικ.52.



Εικ.52

Ο στόχος της μέτρησης της αντίστασης είναι να καθοριστεί η ειδική αντίσταση φύλλου του δείγματος, δηλαδή της R_s . Ο van der Pauw απέδειξε ότι στην πραγματικότητα υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές αντιστάσεις R_A και R_B , που συνδέονται με τους αντίστοιχους ακροδέκτες όπως φαίνεται στην εικόνα 52. Τα R_A και R_B σχετίζονται με το R_s (της αντίστασης φύλλου) μέσα από την εξίσωση van der Pauw:

$$\exp(-\pi R_A / R_s) + \exp(-\pi R_B / R_s) = 1$$

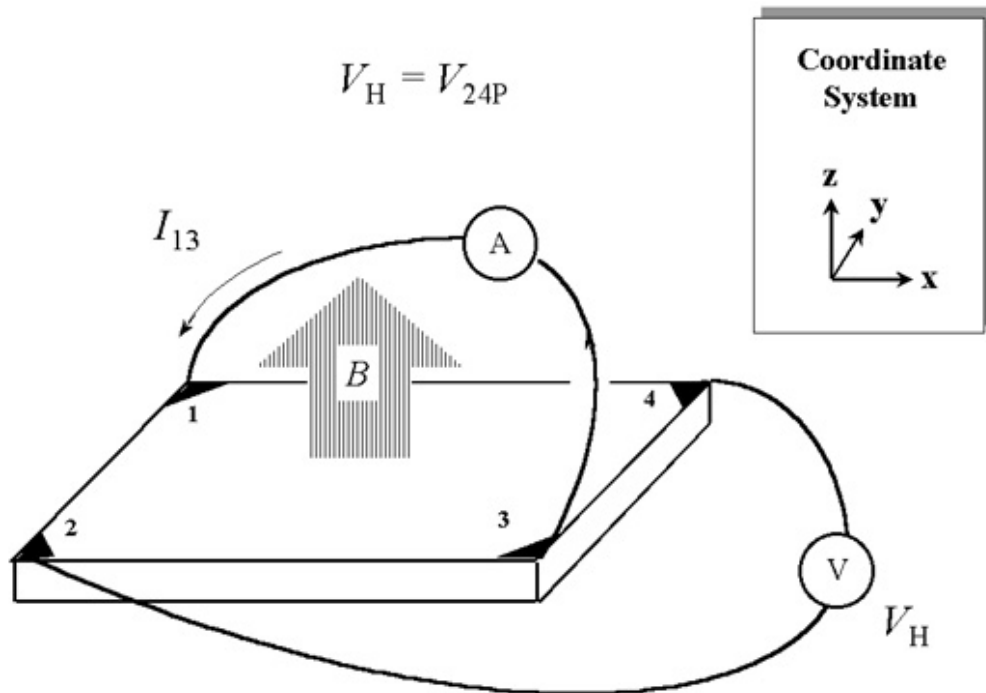
Αυτή μπορεί να επιλυθεί αριθμητικά ως προς την R_s . Η ηλεκτρική αντίσταση σε όλο τον όγκο μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση $\rho = R_s D$ όπου D είναι το πάχος του υμενίου.

Για την απόκτηση των δύο χαρακτηριστικών αντιστάσεων R_A και R_B εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα μεταξύ των επαφών 1 και 2 και μετριέται η τάση V_{43} (μεταξύ των επαφών 4 και 3), όπως φαίνεται στην εικόνα .

Στη συνέχεια εφαρμόζεται ρεύμα I μεταξύ των επαφών 2 και 3, ενώ μετριέται η τάση V_{14} (μεταξύ των επαφών 1 και 4). Έτσι τα R_A και R_B δίνονται από τις σχέσεις :

$$R_A = V_{43}/I_{12}; R_B = V_{14}/I_{23}.$$

Ο στόχος της μέτρησης Hall με την τεχνική van der Pauw είναι να καθοριστεί η πυκνότητα φορέων φύλλου n_s μετρώντας την τάση Hall V_H . Η μέτρηση της τάσης Hall βασίζεται σε μία σειρά μετρήσεων τάσης με συνεχές ρεύμα και ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται κάθετα προς το επίπεδο του δείγματος. Μπορεί όμως η μέτρηση Hall να πραγματοποιηθεί και με την διαδικασία και το δείγμα, που παρουσιάζονται στην εικόνα 53 .



Εικ.53

Για την μέτρηση της τάσης Hall, ένα ρεύμα εξαναγκάζεται να περάσει από το ζευγάρι επαφών 1 και 3 ενώ η τάση Hall V_H (V_{24}) μετριέται με το άλλο ζευγάρι επαφών 2 και 4. Μόλις προσδιοριστεί η τάση Hall , η πυκνότητα φορέων φύλλου μπορεί να υπολογισθεί μέσω της σχέσης:

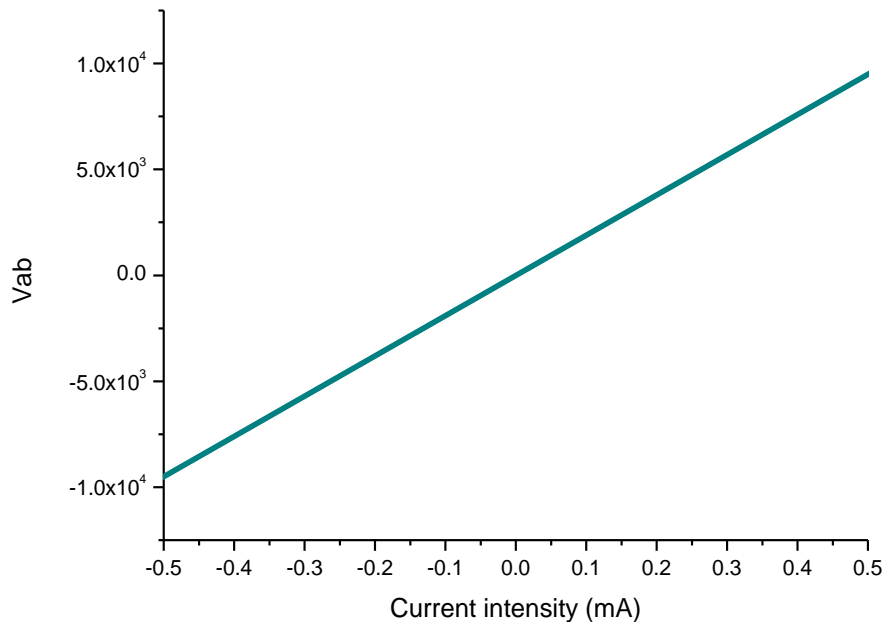
$$n_s = \frac{IB}{e|V_H|}$$

Η πυκνότητα φορέων σε όλο τον όγκο τότε είναι:

$$n = n_s/d$$

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των εναποθετημένων υμενίων ATO, που είναι n-τύπου, μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύστημα μετρήσεων Hall που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2 χρησιμοποιώντας έναν μαγνήτη 0.55 Tesla. Οι μετρήσεις έγιναν στη γραμμική περιοχή των χαρακτηριστικών I-V κατά μήκος των 4 κατευθύνσεων λαμβάνοντας υπόψη την τεχνική van der Pauw που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων Hall από το λογισμικό που αντιστοιχεί στις ωμικές επαφές υποδοχέα 4 σημείων.[12]

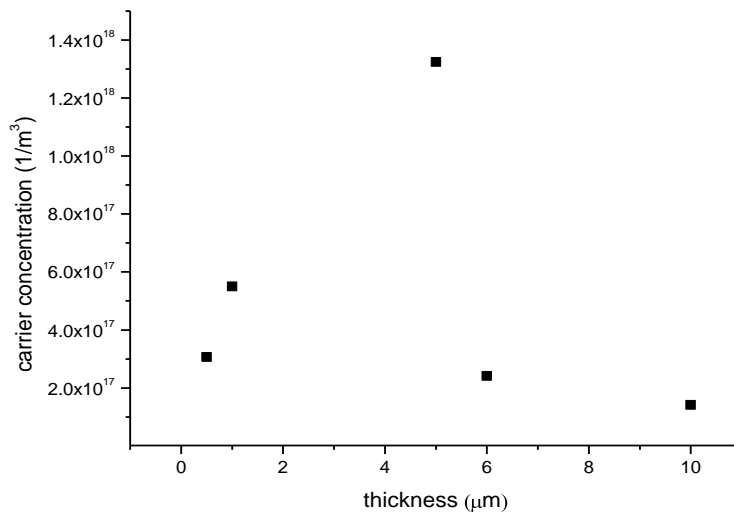
Για παράδειγμα, η ακόλουθη εικόνα δείχνει την I-V για υμένιο ATO με πάχος περίπου 700 nm.



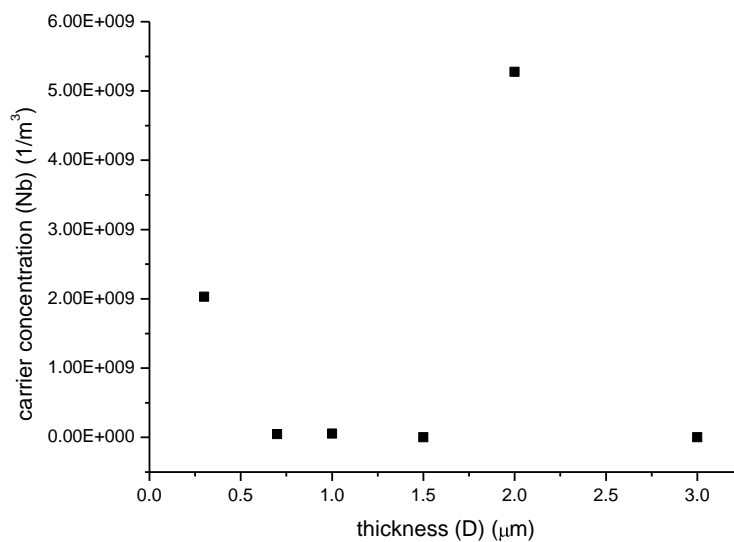
Πίνακας αποτελεσμάτων ηλεκτρικών μετρήσεων HALL δειγμάτων ΑΤΟ

FILM THICKNESS (μm)	Carrier concentration (1/m³)	Sheet carrier concentration (1/m²)	Sheet resistance Ω cm	Carrier mobility cm/Vs
Ταινίες που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 500°C για 10 λεπτά.				
0.3	2.028E+9	6.085E+6	6.801E+01	4.525E+01
0.7	4.789E+7	3.352E+5	3.248E+01	4.014E+03
1	5.400E+7	5.400E+5	3.777E+02	3.060E+02
1.5	2.494E+6	3.741E+4	6.166E+03	4.059E+02
2	5.275E+9	1.055E+8	1.137E+01	1.041E+02
3	8.834E+4	2.650E+3	4.525E+05	1.562E+02
Ταινίες που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 700°C για 10 λεπτά.				
0.5	3.062E+17	1.531E+13	2.135E+01	9.547E-01
0.75	Δεν μπορούσε να μετρηθεί εξαιτίας της ασυμμετρίας των επαφών			
1	5.502E+17	5.502E+13	Σ 5.189E+00	2.186E+00
5	1.324E+18	6.619E+14	9.647E+00	4.888E-01
6	2.413E+17	1.448E+14	1.108E+01	2.334E+00
10	1.415E+17	1.415E+14	4.258E+02	1.036E-01

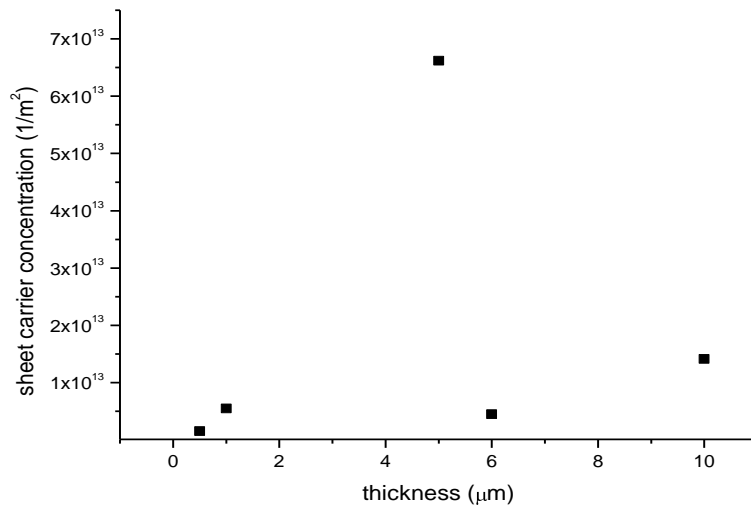
Στη συνέχεια, ας δούμε της εξάρτηση των ηλεκτρικών μεγεθών των υμενίων από τις συνθήκες εναπόθεσης και τα βασικά χαρακτηριστικά τους:



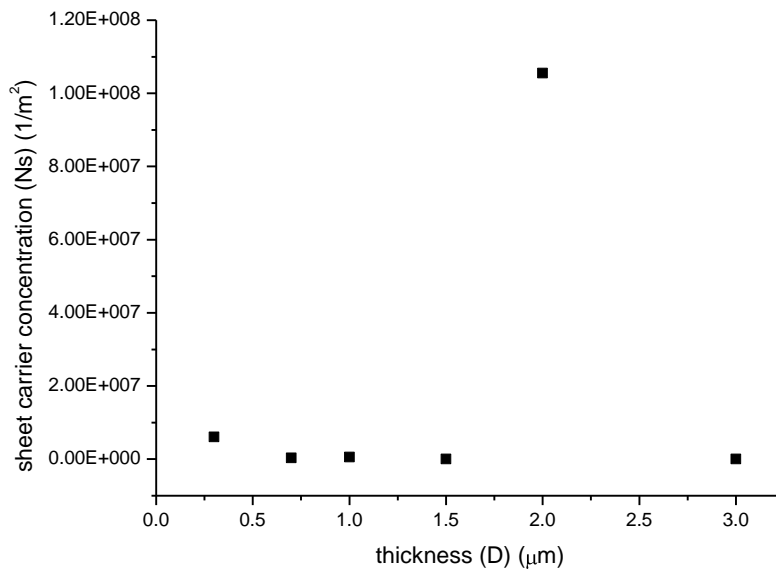
Γραφική παράσταση 1: Μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων σαν συνάρτηση του πάχους για υμένια με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400°C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 700°C για 10 λεπτά.



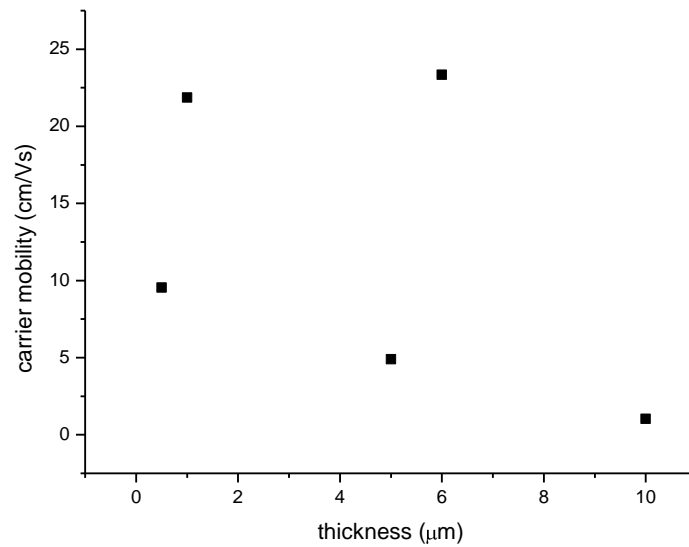
Γραφική παράσταση 2: Μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων σαν συνάρτηση του πάχους για υμένια με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400°C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 500°C για 10 λεπτά.



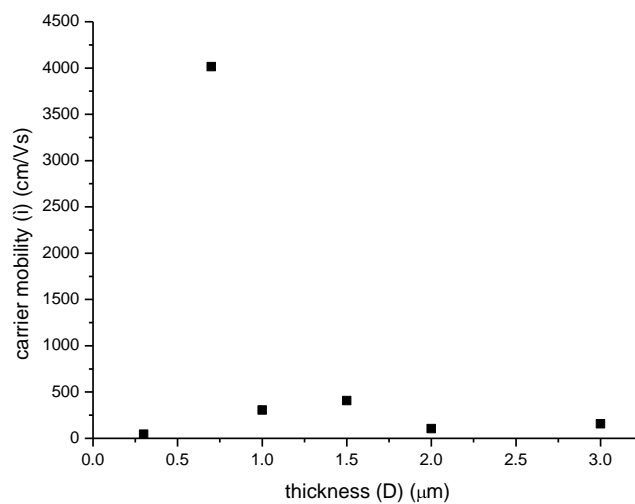
Γραφική παράσταση 3: Μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων φύλλου σαν συνάρτηση του πάχους για υμένα με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 700°C για 10 λεπτά.



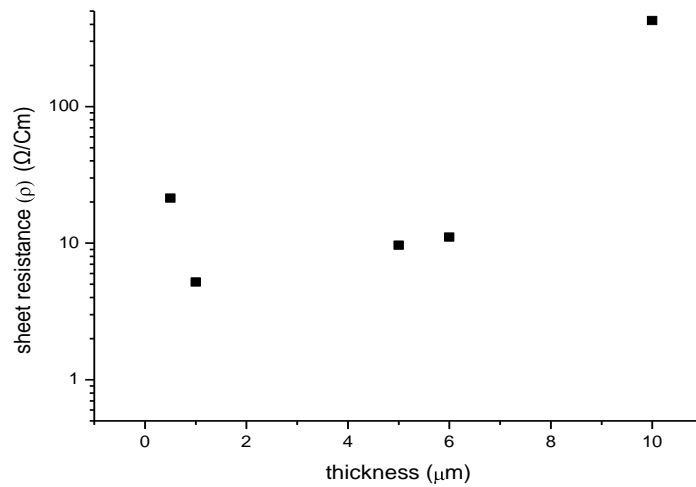
Γραφική παράσταση 4: Μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων φύλλου σαν συνάρτηση του πάχους για υμένα με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 500°C για 10 λεπτά.



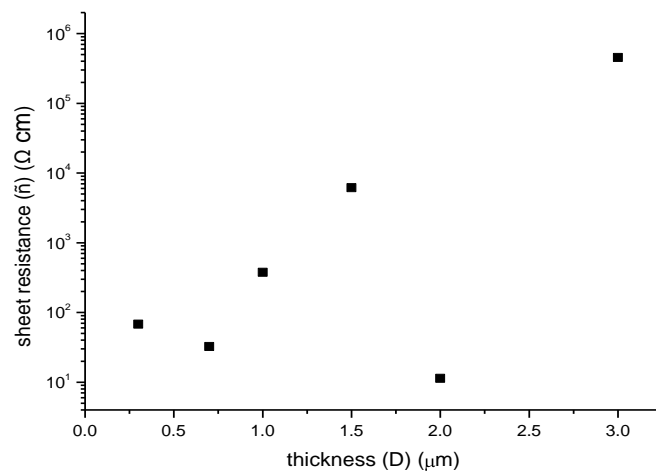
Γραφική παράσταση 5: Μεταβολή της κινητικότητας των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση του πάχους για υμένια με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 700°C για 10 λεπτά.



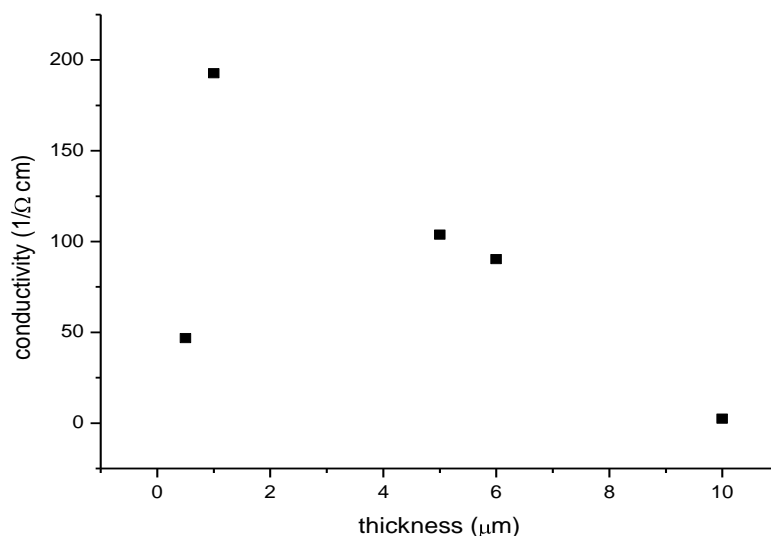
Γραφική παράσταση 6: Μεταβολή της κινητικότητας των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση του πάχους για υμένια με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 500°C για 10 λεπτά.



Γραφική παράσταση 7: Μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης σαν συνάρτηση του πάχους για υμένα με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 700°C για 10 λεπτά.



Γραφική παράσταση 8: Μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης σαν συνάρτηση του πάχους για υμένα με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 500°C για 10 λεπτά.



Γραφική παράσταση 9: Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σαν συνάρτηση του πάχους για υμένια με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 700°C για 10 λεπτά.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τα παραπάνω αποτελέσματα, υμένια με διαφορετικό πάχος που έχουν εναποτεθεί στους 400° C και ανοπτηθεί μετά την εναπόθεση στους 500°C για 10 λεπτά δείχνουν μία πυκνότητα ηλεκτρονίων που κυμαίνεται από 10^7 έως 10^{11} m^{-3} και μια κινητικότητα ηλεκτρονίου από 4.52 έως 4014 cm/Vs, με μεγάλες τιμές ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης από 7.43 έως $4.52 \times 10^5 \text{ } \Omega \text{ cm}$ για υμένιο πάχους περίπου 3μm. Αυξάνοντας την θερμοκρασία ανόπτησης της εναπόθεσης στους 700°C, οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων βελτιώνονται σημαντικά. Όπως φαίνεται στις παραπάνω γραφικές παραστάσεις, η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων αυξήθηκε κατά επτά τάξεις μεγέθους και κυμαίνεται από 10^{14} έως 10^{18} m^{-3} , η κινητικότητα ηλεκτρονίου βελτιώθηκε επίσης σημαντικά και είναι από 1.4 έως 23.3 m/Vs, ενώ αντίστοιχη βελτίωση βρέθηκε και στις τιμές ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης που κυμαίνονται από 5.81 έως 425.8 $\Omega \text{ cm}$ για ένα υμένιο πάχους περίπου 1μm.

Για υμένιο πάχους περίπου 1μm όπου η θερμοκρασία ανόπτησής του έγινε στους 500°C παρατηρούμε ότι δεν έχει τόσο μεγάλη συγκέντρωση φορέων όπως ένα υμένιο με πάχος 0.3 μm, αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και

κινητικότητα ηλεκτρονίων. Σε αυτή την θερμοκρασία ανόπτησης, το υμένιο που παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση φορέων ήταν αυτό με πάχος 2μm με την τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης να είναι πολύ μικρή.

Σε θερμοκρασία ανόπτησης 700°C παρατηρούμε ότι ένα υμένιο πάχους 5μm έχει μικρότερη συγκέντρωση φορέων από ένα υμένιο με πάχος 6μm καθώς και μικρότερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης. Έχει όμως υψηλότερη συγκέντρωση φορέων φύλλου σχετικά με υμένιο πάχους 10μm αλλά με την τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης να είναι μικρότερη.

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή κατασκευάστηκαν σειρές δειγμάτων ΑΤΟ κάτω από διαφορετικές συνθήκες εναπόθεσης με σκοπό να επιτευχθούν ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες κατάλληλες για εφαρμογές διάφανων αγώγιμων ηλεκτροδίων.

Όταν αυξάνεται όμως η θερμοκρασία εναπόθεσης οι ηλεκτρικές ιδιότητες βελτιώνονται πολύ και αυτό φαίνεται από την μεγάλη κινητικότητα ηλεκτρονίων και την χαμηλότερη ειδική αντίσταση για υμένα με μικρότερο πάχος.

Σε σχέση με τον οπτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, όπου μελετάται το ποσοστό διαπερατότητάς τους, τα αποτελέσματα κυμαίνονταν σε ποσοστό 60% έως 80% για όλες τα υμένα. Παρατηρείται ότι υμένα με μεγαλύτερο πάχος είχαν μικρότερο ποσοστό διαπερατότητας. Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί τα υμένα ήταν πολύ διαφανή στο ορατό φάσμα.

Από την στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με το σύστημα ανάλυσης EDX παρατηρούμε ότι η στοιχειομετρία του υμενίου που έχει εναποτεθεί στο υπόστρωμα υποστρώματος είναι η αναμενόμενη, πλησιάζοντας πολύ τις ατομικές αναλογίες των συγκεντρώσεων των ουσιών.

Από την μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε με το SEM για τον έλεγχο την ποιότητας της επιφάνειας της επίστρωσης, βλέπουμε ότι όσο μικρότερο είναι το πάχος της επίστρωσης τόσο λιγότερη εναπόθεση υλικού έχουμε πάνω στο υπόστρωμα και συνεπώς όχι τόσο ομοιόμορφη και λεία επιφάνεια. Καθώς το πάχος της εναπόθεσης και η θερμοκρασία ανόπτησης αυξάνεται, έχουμε πιο ομοιόμορφη κατανομή υλικού και πιο λεία επιφάνεια. Για υμένα όμως με πολύ μεγάλο πάχος παρατηρείται ότι αυξάνεται πολύ η τραχύτητα της επιφάνειας.