

Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης
Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών
Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα (ΔΠΜΣ):
«Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής, Αυτοματισμού και
Ρομποτικής»



Μεταπτυχιακή εργασία

**Σχεδιασμός και ανάπτυξη μονάδας για ταχεία θερμική
ανόπτηση - Χρήση της μονάδας για την θερμική
ανόπτηση διάφανων ηλεκτροδίων από οξειδία μετάλλων**

Μεταπτυχιακός φοιτητής: Θεόδωρος Νίκιας
ΑΜ: 17

Επιβλέπων καθηγητής:
Δρ. Κουδουμάς Εμμανουήλ

Ηράκλειο 2016

Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης
Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών
Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα (ΔΠΜΣ):
«Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής, Αυτοματισμού και
Ρομποτικής»

Μεταπτυχιακή εργασία

Σχεδιασμός και ανάπτυξη μονάδας για ταχεία θερμική
ανόπτηση-Χρήση της μονάδας για την θερμική ανόπτηση
διάφανων ηλεκτροδίων από οξειδία μετάλλων

Μεταπτυχιακός φοιτητής: Θεόδωρος Νίκιας

ΑΜ: 17

Εξεταστική Επιτροπή:

1. Δρ. Κουδουμάς Εμμανουήλ.
(Υπογραφή)
2. Δρ. Δρακάκης Ε.
(Υπογραφή)
3. Δρ. Κατσαράκης Ν.
(Υπογραφή)

Ηράκλειο 2016

Ευχαριστίες

Με την ευκαιρία της ολοκλήρωσης της μεταπτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ειλικρινά τον επιβλέποντα καθηγητή μου δρ. Μανώλη Κουδουμά και τους εργαστηριακούς συνεργάτες του δρ. Mirela Sucheα και Valentin Tudose. Η εργασία αυτή δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί, χωρίς την ανοχή στο δύσκολο πρόγραμμά μου, και την καθημερινή πολύτιμη συνδρομή και βοήθειά τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου κατά την διάρκεια όλου του προγράμματος φοίτησης, που με την καθοδήγησή τους και τις υποδείξεις τους, κατέστη δυνατό να ολοκληρώσω αυτό τον κύκλο φοίτησης. Τους συμφοιτητές μου Ελένη Βεϊσάκη, και Κωνσταντίνο Δεδούση, για τις πολύτιμες προτροπές και συμβουλές τους καθ' όλη τη διάρκεια του ΔΠΜΣ. Επίσης την οικογένειά μου και τους οικείους μου για την ανοχή και την στήριξη που μου παρείχαν όλο αυτό το διάστημα.

Σας ευχαριστώ όλους θερμά

Ηράκλειο, Ιούνιος 2016

Νίκιας Θεόδωρος

Περίληψη

Η παρούσα εργασία ασχολείται με το θέμα της θερμικής ανόπτωσης, ως μιας σημαντικής μεθόδου για την τροποποίηση και βελτιστοποίηση διάφορων φυσικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο κύριος σκοπός της μελέτης αυτής είναι ο σχεδιασμός και η κατασκευή ενός μικρού πρωτότυπου συστήματος ταχείας θερμικής ανόπτωσης (RTA) και η χρήση του στην διερεύνηση των επιδράσεων της επεξεργασίας RTA σε οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες λεπτών υμενίων από διάφανα αγώγιμα οξειδία που αναπτύχθηκαν με χημικές μεθόδους. Τα βήματα για την επίτευξη αυτού του σκοπού ήταν τα ακόλουθα:

- Αναλυτική διερεύνηση των τρεχόντων διαθέσιμων μεθόδων ανόπτωσης στην αγορά.
- Αναλυτική διερεύνηση των σύγχρονων πρακτικών και επιδράσεων από την ανόπτωση σε διάφορα υλικά.

Βάση των παραπάνω σχεδιάστηκε ένα σύστημα ανόπτωσης λεπτών υμενίων TCO. Ο σχεδιασμός έλαβε υπόψη του κριτήρια όπως τη σχέση κόστους/οφέλους. Η τελική μορφή, είναι ένα σύστημα αποτελούμενο από τρεις λαμπτήρες αλογόνου 150W, μέσα σε ένα θερμικά μονωμένο κουτί, που ακτινοβολεί το υπόθεμα δια μέσου κρυστάλλου quartz. Η λύση αυτή είναι ένας καλός συμβιβασμός ανάμεσα στα χρόνος ανόπτωσης/κόστος/κατανάλωση ενέργειας. Το κατασκευασμένο σύστημα φτάνει σε θερμοκρασία ανόπτωσης 550°C σε κάτι περισσότερο από δύο λεπτά (ενώ οι συμβατικοί φούρνοι χρειάζονται πάνω από τριάντα), παρουσιάζει μια σταθερή καμπύλη θέρμανσης μετά την πρώτη δοκιμή, και έχει άψογη σταθερότητα στην διατήρηση της θερμοκρασίας κατά την διαδικασία της ανόπτωσης. Περαιτέρω, το τελικό πρωτότυπο ομοιάζει πολύ, με οποιοδήποτε επαγγελματικό εργαστηριακό εργαλείο. Ο σχεδιασμός επιτρέπει θερμοκρασίες ανόπτωσης έως και 1800°C, αλλά το παρόν πρωτότυπο έχει τμήματα από αλουμίνιο, γεγονός που περιορίζει την μέγιστη θερμοκρασία στους ~650°C θερμοκρασία, κατά την οποία το αλουμίνιο τείνει να μαλακώσει.

Για να μελετηθούν τα αποτελέσματα της ανόπτωσης σε λεπτά υμένια TCO, αναπτύχθηκαν με χημικές μεθόδους διαφορετικά ZnO and SnO₂ και έγινε ο χαρακτηρισμός τους μορφολογικά (SEM), δομικά (XRD), σε σχέση με τις οπτικές τους ιδιότητες (UV-VIS spectroscopy) και σε σχέση με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

Τα λεπτά υμένια από TCO υπέστησαν ανόπτωση σε διάφορες συνθήκες (διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνοι) και χαρακτηρίστηκαν ξανά. Οι μετρήσεις μετά την ανόπτωση αναλύθηκαν και έγινε σύγκριση με υλικά στα οποία δεν είχε γίνει ανόπτωση

Από τις μετρήσεις απεδείχθη, ότι οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των TCO, επηρεάστηκαν ισχυρά και από τον χρόνο, αλλά και από την θερμοκρασία ανόπτησης, και έδειξαν ότι η πρωτότυπη συσκευή RTA, είναι ένα αξιόπιστο επιστημονικό εργαστηριακό εργαλείο για την επεξεργασία υλικών TCO.

Abstract

The present work addresses the topic of thermal annealing as an important method to improve the physical properties of various materials. The main scope was the design and construction of a small prototype rapid thermal annealing (RTA) system and its use to the study of the RTA effect on optical and electrical properties of transparent conductive oxide thin films, grown by chemical methods. The steps to achieve this scope were the following:

Detailed study of the presently available annealing methods in the market.

Detailed study of current practices and annealing effects on various materials.

Based on the above studies, a rapid thermal annealing system was designed, considering cost/efficiency criteria. The final solution consist of a system with three 150W halogen lamps confined in a thermally insulated box, irradiating the sample through a quartz window. This solution allows a good balance between annealing time, cost and energy consumption. The system currently reaches easily an annealing temperature of 550°C within 2 minutes (while conventional oven needs over 30 minutes), exhibits a stable heating curve after the first run and has excellent stability of temperature during annealing process. In that respect, the final prototype looks like a very professionally laboratory tool. The design allows annealing temperatures up to 1800°C but the present prototype has aluminum parts, a fact which limits the temperature at ~650°C, the temperature at which aluminum starts to soften.

In order to study the annealing effects on TCO thin films, different ZnO and SnO₂ were grown by chemical methods. The as grown films were characterized regarding their morphology (SEM), structure (XRD), optical (UV-VIS spectroscopy) and electrical properties.

The TCO thin films were annealed at various conditions (different temperatures and times) and re-characterized. The after-annealing measurements were analyzed and compared to those of the as grown materials.

The measurements proved that the electrical and optical properties of the films are strongly influenced by both annealing time and temperature. In addition, it was proved that the RTA prototype is a reliable scientific laboratory tool for TCO materials processing.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη.....	ii
Abstract.....	iv
Περιεχόμενα	v
Κατάλογος Εικόνων.....	ix
Κατάλογος Πινάκων	xv
Αρκτικόλεξα	xvi
1. Εισαγωγή.....	2
1.1 Θερμικές επιδράσεις	2
1.2 Υλικά: Τύποι και ιδιότητες	3
1.2.1 Κατηγοριοποίηση Υλικών	3
1.3 Κατηγοριοποιήσεις θερμικών επιδράσεων σε υλικά.....	5
1.4 Κατηγορίες ιδιοτήτων υλικών	7
1.5 Τεχνικές Θερμικής επεξεργασίας	8
1.6 Επιδράσεις της θερμότητας σε ιδιότητες υλικών	8
1.6.1 Θερμοελαστικότητα.....	9
1.6.2 Μετατόπιση.....	9
1.6.3 Παραμόρφωση	10
1.6.4 Φόρτιση ή Τάση.....	10
1.7 Στάδια θερμικής επεξεργασίας.....	11
1.7.1 Στάδιο Θέρμανσης.....	12
1.7.2 Στάδιο διατήρησης.....	12
1.7.3 Στάδιο ψύξης	13
1.8 Είδη Θερμικών Επεξεργασιών	13
1.8.1 Ανόπτηση	13
1.8.2 Εξομάλυνση.....	14
1.8.3 Σκλήρυνση.....	14
1.8.4 Θερμική βαφή	15

2.	Υπέρυθρη Ακτινοβολία	16
2.1	Μεταφορά θερμότητας με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	17
2.1.1	Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα	17
2.1.2	Θέρμανση με υπέρυθρη ακτινοβολία	18
2.1.3	Υπέρυθρη απορροφητικότητα και ανακλαστικότητα	19
2.2	Είδη βιομηχανικών ηλεκτρικών θερμαντήρων με υπέρυθρη ακτινοβολία....	21
2.3	Σύγκριση ηλεκτρικών υπέρυθρων θερμαντικών σωμάτων	22
2.4	Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των Υπέρυθρων	22
2.5	Σημασία της ανόπτωσης	24
2.5.1	Είδη ανόπτωσης	24
2.5.2	Πλεονεκτήματα από την ανόπτωση	25
2.5.3	Ανόπτωση ημιαγωγών	28
2.6	Ανόπτωση με τη χρήση λαμπτήρων ως πηγή θερμότητας - Μέτρηση θερμότητας διάφορων λαμπτήρων	32
2.7	Σχέση ανάμεσα στην κατανάλωση ενέργειας και την μετατροπή της σε φως και θερμότητα	33
3.	Εναπόθεση και χαρακτηρισμός διάφανων αγώγιμων οξειδίων (Transparent conductive oxides ή TCO) για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές	37
3.1	Λεπτά υμένια	39
3.2	Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων	41
3.3	Χημική ανάπτυξη σε υδατικό διάλυμα	43
3.4	Καθαρισμός υποστρωμάτων	44
3.4.1	Γενική διαδικασία καθαρισμού υποστρώματος	44
3.4.2	Μέθοδος εναπόθεσης με πυρόλυση ψεκασμού με την χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP)	45
3.4.3	Μέθοδος εναπόθεσης με ψεκασμό	46
3.4.4	Μέθοδος εναπόθεσης με ψεκασμό και πυρόλυση	47
3.5	Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	48
3.5.1	Ιδιότητες Οξειδίου του ψευδαργύρου	50

3.6	Οξειδίο του κασσίτερου με προσμείξεις αντιμόνιου (Antimony doped Tin Oxide, ATO).....	51
3.6.1	Εφαρμογές ATO	52
3.7	Τεχνικές χαρακτηρισμού δειγμάτων	52
3.8	Περιθλάση ακτίνων Χ (XRD X-Ray Diffraction)	53
3.9	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	56
3.9.1	Αρχή λειτουργίας SEM.....	57
3.10	Φασματοσκοπία με ενεργειακή διασπορά ακτίνων Χ (EDX)	60
3.11	Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός	63
3.12	Ecopia HMS-3000 Σύστημα Μέτρησης Hall	67
3.13	Οπτικός χαρακτηρισμός. Οπτικές ιδιότητες, Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-Vis spectroscopy).....	72
4.	Επίδραση της ανόπτωσης σε ημιαγωγούς και διάφανα αγώγιμα οξειδία	78
4.1	Μετατόπιση στο μπλε φάσμα της οπτικής εκπομπής μετά την ανόπτωση ..	79
4.2	Αύξηση της έντασης της PL ακτινοβολίας και διερεύνηση της εξέλιξης των σημειακών ανωμαλιών μετά από ανόπτωση που πραγματοποιείται μετά την ανάπτυξη.....	81
4.3	Εξέλιξη ηλεκτρονικών ιδιοτήτων με ανόπτωση μετά την ανάπτυξη.....	81
4.4	Φαινόμενα ανόπτωσης πάνω σε υλικά ITO (Indium Tin Oxide).....	83
4.5	Επίδραση ανόπτωσης σε υλικά με βάση το SnO ₂	85
4.6	Επίδραση ανόπτωσης σε υλικά με βάση το TiO ₂	87
5.	Κατασκευή συσκευής ταχείας ανόπτωσης με θέρμανση	92
5.1	Σχεδιασμός	92
5.2	Αποφάσεις – Περιορισμοί.....	92
5.3	Συσκευή ταχείας θερμικής ανόπτωσης	95
5.4	Σύστημα γραμμικής μετακίνησης υποθέματος	97
5.5	Συνδεσμολογία.....	98
5.6	Προβλήματα κατά την υλοποίηση της καλωδίωσης	100
5.7	Έλεγχος Θερμοκρασίας	101
5.8	Λειτουργία της συσκευής και παραγωγή δειγμάτων	103

6.	Ανάπτυξη ανόπτηση και μελέτη αγώγιμων διάφανων υμενίων	106
6.1	Γενική διαδικασία καθαρισμού υποστρώματος.	106
6.2	Καθαρισμός υποστρώματος με πλάσμα	106
6.3	Παρασκευή επιστρώσεων ZnO	109
6.4	Παρασκευή επιστρώσεων SnO ₂ (διοξείδιο του Κασσίτερου).....	112
6.5	Διαδικασία εναπόθεσης διαλύματος με πυρόλυση ψεκασμού.....	113
6.6	Αποτελέσματα και συμπεράσματα	114
6.6.1	Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) ανεπτυγμένο με χημική εναπόθεση από υδατικό διάλυμα (Aqueous Chemical Deposition ACG)	114
6.6.2	Η επίδραση RTA στην διαφάνεια και την αγωγιμότητα λεπτών υμενίων.....	117
6.6.3	ZnO ανεπτυγμένο με τη μέθοδο πυρόλυσης ψεκασμού (spray pyrolysis method SPM).....	118
6.6.4	Η επίδραση της επεξεργασία RTA στην διαφάνεια και αγωγιμότητα των λεπτών υμενίων ZnO που παρήχθησαν με διαδικασία SPM	120
6.6.5	Ανάπτυξη λεπτών υμενίων Sb:SnO ₂ με ψεκασμό και πυρόλυση (ATO από SPM)	123
6.6.6	Η Επίδραση της επεξεργασίας RTA στην διαφάνεια και αγωγιμότητα λεπτών υμενίων ATO ανεπτυγμένων με SPM.	128
7.	Συμπεράσματα	141

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1: Το σύνολο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από τις ακτίνες Γ έως τα ραδιοκύματα	18
Εικόνα 2.2: Κεραμικές αντιστάσεις	21
Εικόνα 2.3: Λάμπες και σωλήνες χαλαζία	21
Εικόνα 2.4: Μεταλλικές αντιστάσεις	21
Εικόνα 2.5: Γυμνά θερμοστοιχεία	21
Εικόνα 2.6: Πάνελ θερμότητας από γυαλί και μέταλλο	21
Εικόνα 2.7: Αποδοτικότητα διάφορων θερμαντήρων με την χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας	22
Εικόνα 2.8: Τι μπορεί να συμβεί στην υπέρυθρη ενέργεια που εκπέμπεται	23
Εικόνα 2.9: Φούρνος ανόπτησης.....	31
Εικόνα 2.10: Διάφορα είδη λαμπτήρων	33
Εικόνα 2.11: Πειραματική διάταξη	33
Εικόνα 2.12: Θερμόμετρο υπέρυθρων	34
Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ανάπτυξης σωματιδίων από αέρια φάση πάνω στην επιφάνεια υποστρώματος.....	40
Εικόνα 3.2: Solution Growth:Aqueous Chemical Growth (ACG).....	44
Εικόνα 3.3: Γεννήτρια υπερήχων.....	45
Εικόνα 3.4: Γεννήτρια υπερήχων.....	46
Εικόνα 3.5: Συσκευή ψεκασμού.....	47
Εικόνα 3.6: Ακροφύσιο ψεκασμού	47
Εικόνα 3.7: Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO).....	48
Εικόνα 3.8: Δομή ZnO κατά Wurtzite (εξαγωνική) και Zincblende (κυβική)	49
Εικόνα 3.9: ATO σε μορφή λευκής σκόνης.....	51
Εικόνα 3.10: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου	57
Εικόνα 3.11: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, S.E.M) Κέντρο Έρευνας Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, Κ.Ε.Τ.Υ.Φ. - Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου.....	60
Εικόνα 3.12: Φάσμα EDX υλικού ATO πάνω σε επιφάνεια γυαλιού.....	61

Εικόνα 3.13: Αρχή του EDX.....	62
Εικόνα 3.14: Oxford Instruments INCAx-act Detector (GDD)	62
Εικόνα 3.15: Διάγραμμα λειτουργίας EDX.....	62
Εικόνα 3.16: Energy Dispersive X-ray Analyzer (SEM-EDX)	63
Εικόνα 3.17: Ορθογώνια Van Der Pauw διάταξη.....	65
Εικόνα 3.18: Μέτρηση Hall	66
Εικόνα 3.19: Υμένιο ATO με πάχος περίπου 700 nm.....	67
Εικόνα 3.20: Διάταξη του HMS-3000.....	68
Εικόνα 3.21: PCB για συγκράτηση δείγματος (6mm x 6mm, 20mm x 20mm)	68
Εικόνα 3.22: Πυκνότητα μαγνητικής ροής στο σύστημα εισόδου 0.55T ή 1.0T ...	68
Εικόνα 3.23: Σύστημα μέτρησης χαμηλής θερμοκρασίας (77K,300K).....	68
Εικόνα 3.24: Spring Clip.....	69
Εικόνα 3.25: Το Spring Clip είναι για την τοποθέτηση δειγμάτων πάχους 2mm έως και 4,5 mm.....	69
Εικόνα 3.26: Μόνιμος μαγνήτης 0.55 Tesla.....	70
Εικόνα 3.27: Μόνιμος μαγνήτης 1.0 Tesla.....	70
Εικόνα 3.28: Πλακέτες συγκράτησης δείγματος	71
Εικόνα 3.29: Φύλλο αποτελεσμάτων του λογισμικού HMS ECOPIA 3000	71
Εικόνα 3.30: Καμπύλες I-V και I-R από το λογισμικό HMS ECOPIA 3000	72
Εικόνα 3.31: Διάγραμμα λειτουργίας φασματομέτρου συστήματος διπλής δέσμης	73
Εικόνα 3.32: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Shimadzu 2401-PC	74
Εικόνα 3.33: Διάγραμμα διαπεράσεως για μήκη κύματος από 300-1000 nm δείγματος ATO	74
Εικόνα 3.34: $(\alpha h\nu)^2$ 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.	76
Εικόνα 5.1: Λάμπα αλογόνου 150 Watt.....	93
Εικόνα 5.2: Κρυσταλλικές κατασκευές από χαλαζία	93
Εικόνα 5.3: Πετροβάμβακας.....	93

Εικόνα 5.4: Θερμομονωτικό	93
Εικόνα 5.5: PID Controller ΜΥΡΙΑ	94
Εικόνα 5.6: Θερμοστοιχείο τύπου Κ με καλώδιο	94
Εικόνα 5.7: Τοποθέτηση αισθητηρίου πολύ κοντά στις λάμπες	94
Εικόνα 5.8: Συσκευή ταχείας θερμικής απόπτωσης.....	95
Εικόνα 5.9: Συρτάρι τοποθέτησης υποθέματος	95
Εικόνα 5.10: Βάση λάμπας αλογόνου	96
Εικόνα 5.11: Μπλοκ αλουμινίου για την στήριξη των κεραμικών	96
Εικόνα 5.12: Κατασκευές από χαλαζία	96
Εικόνα 5.13: Φτυάρι για εισαγωγή υποθέματος.....	96
Εικόνα 5.14: Στήριξη χαλαζία στο καπάκι.....	97
Εικόνα 5.15: Στήριξη χαλαζία στο σύστημα μετακίνησης	97
Εικόνα 5.16: Αρχική κατασκευή οδηγού μετακίνησης υποθέματος χωρίς καλό παραλληλισμό	97
Εικόνα 5.17: Τελικό σύστημα μετακίνησης με γραμμικό ρουλεμάν με ένα άξονα .	98
Εικόνα 5.18: Συνδεσμολογία λαμπτήρων παράλληλα	98
Εικόνα 5.19: Είσοδοι – Έξοδοι PID ελεγκτή ΜΥΡΙΝ	99
Εικόνα 5.20: Ηλεκτρολογικό σχέδιο καλωδίωσης συσκευής ταχείας απόπτωσης .	99
Εικόνα 5.21: Υλοποίηση καλωδίωσης συσκευής απόπτωσης με ταχεία θέρμανση	100
Εικόνα 5.22: Μικρό τεμάχιο με καλώδιο θερμοστοιχείου Κ.....	100
Εικόνα 5.23: Πλήκτρο χειρισμού και παροχή AC τάσης	101
Εικόνα 5.24: Ελεγκτής Θερμοκρασίας PID ΜΥΡΙΝ.....	101
Εικόνα 5.25: Εργοστασιακά Χαρακτηριστικά ελεγκτή PID ΜΥΡΙΝ.....	102
Εικόνα 5.26: Γράφημα δειγμάτων θερμοκρασίας-χρόνου κατά την απόπτωση σε 450ο και 5500 C	104
Εικόνα 5.27: Πλησιέστερη στατιστική προσαρμογή προς τα αρχικά δεδομένα με λογαριθμική συνάρτηση.....	105
Εικόνα 6.1: Γεννήτρια Σπινθήρα Υψηλής Τάσης	107
Εικόνα 6.2: Σωλήνας με σπείρες χαλκού για υπόθεμα	107

Εικόνα 6.3: Καθαρισμός με πλάσμα με τη χρήση ηλεκτροδίου	108
Εικόνα 6.4: Δοχείο τοποθέτησης υποθεμάτων	108
Εικόνα 6.5: KOH ~ 0,1M.....	109
Εικόνα 6.6: Zn(OH) ₂ στο φούρνο	110
Εικόνα 6.7: pH ~ 7.....	110
Εικόνα 6.8: Κρυσταλλική δομή Znο	111
Εικόνα 6.9: Ανάπτυξη λεπτού υμένιου ZnO.....	111
Εικόνα 6.10: Εναπόθεση με ψεκασμό	112
Εικόνα 6.11: Διαδικασία εναπόθεσης	114
Εικόνα 6.12: Απόσταση ψεκασμού.....	114
Εικόνα 6.13: Εικόνες μεγάλης μεγέθυνσης x15k και x25k από κόκκους ZnO που σχηματίζουν λεπτά υμένια ZnO με τη μέθοδο ACG.....	116
Εικόνα 6.14: Μοτίβα XRD μερικών λεπτών υμενίων ZnO παρασκευασμένων με τη μέθοδο ACG σε γυάλινο υπόθεμα.....	116
Εικόνα 6.15: Τα φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ZnO παρασκευασμένα με ACG.....	117
Εικόνα 6.16: Εικόνες μικρής μεγέθυνσης σε SEM λεπτών υμενίων ZnO παρασκευασμένων με SPM όπως επιστρώθηκαν και μετά την ανόπτηση.....	119
Εικόνα 6.17: Υψηλή μεγέθυνση εικόνων SEM από λεπτά υμένια ZnO που παρήχθησαν με SPM όπως εναποτέθηκαν και μετά την ανόπτηση.....	120
Εικόνα 6.18: Το φάσμα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ZnO που παρήχθησαν με διαδικασία SPM.	120
Εικόνα 6.19: Μέτρηση I-V με Hall Ecopia system, σε δείγμα ZnO κατασκευασμένο με SPM.....	122
Εικόνα 6.20: Το φάσμα διαπερατότητας για το ZnO με τη μέθοδο SPM σε θερμοκρασία ανόπτησης 650°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (τα 3 φάσματα επικαλύπτονται).	123
Εικόνα 6.21: Δείγμα ATO παρασκευασμένο με SPM πριν γίνει ανόπτηση.....	124
Εικόνα 6.22: Δείγματα ATO παρασκευασμένα με SPM μετά από ανόπτηση στους 600 και 700 °C.....	125

Εικόνα 6.23: Χαμηλής μεγέθυνσης εικόνες SEM από ATO φτιαγμένο με SPM, όπως εναποτέθηκε και μετά την ανόπτηση	126
Εικόνα 6.24: Υψηλή μεγέθυνση εικόνων SEM λεπτών υμενίων ATO ανεπτυγμένων με SPM όπως εναποτέθηκαν και μετά από ανόπτηση στους 600°C.	126
Εικόνα 6.25: Μοτίβα XRD από μερικά λεπτά υμένια ATO ανεπτυγμένα με SPM, σε υπόστρωμα από γυαλί.	127
Εικόνα 6.26: Φάσμα διαπερατότητας λεπτών υμενίων ATO με SPM	128
Εικόνα 6.27: Διακύμανση ηλεκτρικής αντίστασης λεπτών υμενίων ATO ανεπτυγμένων με SPM με επεξεργασία RTA για 30" σε διάφορες θερμοκρασίες.	129
Εικόνα 6.28: Φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ATO με SPM που έγιναν ανόπτηση στους 500°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.	130
Εικόνα 6.29: Φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ATO με SPM που έγιναν ανόπτηση στους 600°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.:	130
Εικόνα 6.30: Φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ATO με SPM που έγιναν ανόπτηση στους 700°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.	131
Εικόνα 6.31: Διακύμανση στην ηλεκτρική αντίσταση λεπτών υμενίων ATO από SMP σε σχέση με τον χρόνο ανόπτησης, για θερμοκρασίες ανόπτησης 500 °C, 600 °C and 700 °C.....	132
Εικόνα 6.32: Μέτρηση ηλεκτρικών μεγεθών λεπτών υμενίων ATO με SMP σε σύστημα Hal που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση.....	133
Εικόνα 6.33: Μέτρηση I-V με Hall Ecopia system, σε δείγμα ATO ανεπτυγμένο με SPM χωρίς ανόπτηση	133
Εικόνα 6.34: Μέτρηση ηλεκτρικών μεγεθών λεπτών υμενίων ATO με SMP σε σύστημα Hal που έχουν γίνει RTA στους 600 °C	135
Εικόνα 6.35: Μέτρηση I-V με Hall Ecopia system, σε δείγμα ATO ανεπτυγμένο με SPM στους 600 °C	136
Εικόνα 6.36: Μέτρηση ηλεκτρικών μεγεθών λεπτών υμενίων ATO με SMP σε σύστημα Hal που έχουν γίνει RTA στους 700 °C	138

Εικόνα 6.37: Μέτρηση I-V με Hall Escoria system, σε δείγμα ATO ανεπτυγμένο με SPM στους 700 °C 139

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Σύγκριση ιδιοτήτων για διαφορετικούς τύπους υλικών (τυπικές τιμές)	5
Πίνακας 2.1: Φυσικές ιδιότητες Υλικών.....	19
Πίνακας 2.2: Συντελεστές εκπομπής υπέρυθρης ακτινοβολίας για γνωστά μέταλλα	23
Πίνακας 2.3: Λαμπτήρες και θερμοκρασία ανά μονάδα χρόνου και τεχνολογία ...	34
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά λειτουργίας του συστήματος HMS-3000	70
Πίνακας 3.2: Στοιχεία λειτουργίας φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού Shimadzu 2401-PC	73
Πίνακας 6.1: Θερμοκρασίες και Χρόνοι ανόπτησης ZnO παρασκευασμένο με ACG	114
Πίνακας 6.2: Θερμοκρασίες και Χρόνοι ανόπτησης ZnO παρασκευασμένο με SPM	118
Πίνακας 6.3: Θερμοκρασίες και Χρόνοι ανόπτησης ATO παρασκευασμένο με SPM	124
Πίνακας 6.4: Τιμές ηλεκτρικής αντίστασης ATO σε σχέση με το χρόνο ανόπτησης	131

Αρκτικόλεξα

TCO	Transparent Conductive Oxide
RTA	Rapid thermal Annealing
XRD	X Ray Diffraction
SEM	Scanning Electronic Microscopy
ACG	Aqua Chemical Growth
SPM	Spray Pyrolysis Method
UV-VIS	Ultraviolet–visible spectroscopy
ATO	Antimonium Tin Oxide or SnO ₂

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

1.1 Θερμικές επιδράσεις

Με την ευρεία έννοια, θερμικές επιδράσεις είναι εκείνες που οφείλονται στην ανακατανομή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος και μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικές και τεχνητές. Ωστόσο, πιο συχνά, αντί να λαμβάνουμε υπ' όψιν ένα σύστημα εκτός ισορροπίας, μελετούμε ένα σύστημα σε ενεργειακή ισορροπία, οπότε θερμικές επιδράσεις θεωρούμε τις διαφοροποιήσεις που προκύπτουν στο σύστημα αναφορικά με τη θερμοκρασία, οι οποίες προκύπτουν, είτε από κάποια εξωτερική επίδραση είτε λόγω εσωτερικών διεργασιών. Τις περισσότερες φορές, και οι θερμικές επιδράσεις (θερμική ανταπόκριση) και τα θερμικά αίτια (θερμική φόρτιση) συμπεριλαμβάνονται στην μελέτη.

Η θερμική συμπεριφορά των υλικών, είναι ένα πιο ευρύ αντικείμενο, που σχετίζεται περισσότερο με τις γενικές θερμικές τους ιδιότητες, παρά με τις θερμικές επιδράσεις που προκαλούνται λόγω μιας συγκριμένης διαδικασίας, π.χ. η διαδικασία μεταφοράς θερμότητας, ή το γεγονός ότι όταν προστίθεται ενέργεια σε ένα υλικό αυτό τείνει να ζεσταθεί, είναι γενικές θερμικές συμπεριφορές της ύλης, που συνήθως δεν συμπεριλαμβάνονται στην ανάλυση των θερμικών επιδράσεων. Οι θερμικές επιδράσεις σε υλικά μπορεί να είναι χρήσιμες (π.χ. τα θερμόμετρα όλων των ειδών βασίζονται σε αυτές) αλλά μπορεί να είναι και ενοχλητικές (π.χ. οι βλάβες που προκαλούνται σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό λόγω της παραμόρφωσης στο σχήμα και στις διαστάσεις ενός υλικού είτε λόγω ψύξης είτε λόγω θέρμανσης).

Τις περισσότερες φορές, όταν μιλάμε για θερμικές επιδράσεις, αναφερόμαστε στη μελέτη στερεών υλικών και στο τι προκαλείται από την επιβολή ασυνήθιστων θερμοκρασιών πάνω τους (είτε υψηλών είτε χαμηλών). Σε αυτή την περίπτωση συμπεριλαμβάνονται και εκείνες οι θερμικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή, την μεταβολή αλλά και την καταστροφή των υλικών. Μερικές φορές χρησιμοποιείται και ο όρος " η επίδραση της θερμότητας στα υλικά", εννοώντας όμως την επίδραση από την θέρμανση τους έτσι ώστε να αυξηθεί η εσωτερική τους ενέργεια. Φυσικά και οι επιδράσεις της ψύξης είναι επίσης συναφείς θερμικές επιδράσεις

Παραδοσιακά, οι θερμικές επιδράσεις θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν όπως παρακάτω:

- Αλλαγή φυσικής κατάστασης, δηλαδή λιώσιμο, βράσιμο, πάγωμα κτλ (θερμοκρασίες αλλαγής φυσικής κατάστασης)

- Κρυσταλλοποίηση
- Αλλαγή διαστάσεων (διαστολή ή συστολή ανάλογα με την πρόσληψη ή απαγωγή θερμότητας αντίστοιχα)
- Ελαστο-πλαστικές διαφοροποιήσεις λόγω των θερμικών φορτίσεων
- Θερμοκρασία κατά την οποία ένα υλικό περνάει σε κατάσταση όπου είναι ελατό και όλκιμο
- Χημικές μεταβολές, όπως αποσύνθεση, οξειδωση και ανάφλεξη
- Άλλες φυσικές μεταβολές όπως ξήρανση, διαχωρισμός, εξάχνωση, αλλαγή στο χρώμα κ.α.
- Θερμικές επιδράσεις που δεν προκαλούνται από θερμικά αίτια όπως: θέρμανση λόγω τριβής, ηλεκτρική θέρμανση, χημική θέρμανση, πυρηνική θέρμανση

Ο γενικός κανόνας που θα έπρεπε να κρατηθεί κατά νου, είναι ότι τα περισσότερα υλικά δεν μπορούν να αντισταθούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπως 1000 K, χωρίς να αποσυντεθούν. Τα υλικά που μπορούν να αντέξουν υψηλές θερμοκρασίες (1000 K έως 3000 K) αποκαλούνται πυρίμαχα. Από την άλλη, η επίδραση πολύ χαμηλών θερμοκρασιών πάνω σε υλικά, είναι να τα κάνει πιο εύθραυστα. Τα περισσότερα υλικά σπάνε ή ακόμη και κατακερματίζονται, σε κρυογονικές θερμοκρασίες με ένα μόνο χτύπημα. Παρόλα αυτά η κρυογονική ψύξη σκληρών μετάλλων αυξάνει την αντίστασή τους στη φθορά.

1.2 Υλικά: Τύποι και ιδιότητες

Τα υλικά είναι σταθερά σώματα με ενδογενείς ιδιότητες (εκτός από το σχήμα), που καθίστανται χρήσιμα κυρίως για στέρεες δομές αλλά συνάμα μπορούν να φανούν χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές και πεδία της τεχνολογίας, από μονώσεις και σωληνώσεις έως και ηλεκτρονικά, οπτικές εφαρμογές, βιοϊατρική μηχανική κ.α. Τα υγρά αντιμετωπίζονται ως ενδιάμεσες καταστάσεις της ύλης ενώ ουσίες καθορίζουμε τις χημικές ενώσεις που είτε είναι αμιγείς, είτε μίγμα στοιχείων. Μπορούν να βρίσκονται και σε στέρεα κατάσταση αλλά και σε υγρή. Ύλη ονομάζουμε ότι έχει μάζα και υπάρχει παντού (εκτός από το απόλυτο κενό).

1.2.1 Κατηγοριοποίηση Υλικών

Τα υλικά συνήθως κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες, ανάλογα με τους χημικούς δεσμούς από τους οποίους αποτελούνται:

- Μέταλλα (μεταλλικοί δεσμοί, πολυκρυσταλλικά στερεά). Παρασκευάζονται κατά την αναγωγή σε υψηλή θερμοκρασία, των μεταλλευμάτων τους με άνθρακα (όπως ο σίδηρος σε υψικάμινο), ή κατά την ηλεκτρόλυση σε πολύ

υψηλή θερμοκρασία του μάγματος του μετάλλου (όπως το αλουμίνιο). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο αποτελούνται κατά 90% από σιδηρούχα μέταλλα, ενώ το υπόλοιπο 10% των μη σιδηρούχων μετάλλων, είναι κυρίως κράματα Αλουμινίου (Al), Χαλκός Cu, Νικέλιο (Ni) και Τιτάνιο (Ti). Είναι ελατά, όλκιμα, ανθεκτικά και καλοί ηλεκτρικοί και θερμικοί αγωγοί

- Κεραμικά (ιοντικοί δεσμοί, ετεροπολικές ενώσεις από άμορφα ανόργανα στερεά). Αποτελούν τα αρχαιότερα των υλικών (πετρώματα, τούβλα, γυαλιά), και συνήθως έχουν υποστεί θερμική φόρτιση σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C) είτε κατά το στάδιο της δημιουργίας τους, είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής τους. Έχουν σχηματιστεί από κατάλληλα πρωτογενή υλικά (π.χ. το μπετό κατασκευάζεται από την ανάμιξη τσιμέντου, άμμου και χαλικιού με την προσθήκη νερού). Είναι ανθεκτικά στην φθορά από το χρόνο και την θερμοκρασία όχι όμως και στις κρούσεις (εύθραυστα). Είναι ελαφρύτερα από τα μέταλλα, μονωτικά, πορώδη, και ψαθυρά.
- Πολυμερή (ομοιοπολικοί δεσμοί, άμορφα οργανικά μακρομοριακά στερεά). Είναι οργανικά όχι κρυσταλλικής δομής, μαλακά στερεά και μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικά (π.χ. DNA ή καουτσούκ), και συνθετικά (π.χ. πλαστικά, σαπούνια κτλ). Έχουν συνήθως προκύψει από τη σύνθεση πολλών όμοιων μορίων με ομοιοπολικούς δεσμούς, δημιουργώντας μεγάλα μακρομόρια. Τα συνθετικά πολυμερή προκύπτουν από τα πετρελαιοειδή, με προσθήκη ή συμπύκνωση, σε μέση θερμοκρασία, οργανικών μακρομορίων. Αυτά είναι πολύ μεγάλα μόρια, με πολύ απλή σύνθεση, όπως π.χ. το πολυαιθυλένιο που είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο $(-C_2H_4-)_n$ με το n να κυμαίνεται από το 100 έως και το 1000 και ο μαζικός αριθμός (M) να είναι από $M=10^0 \cdot 10^3 \text{ kg/mol}$. Συχνά τα πολυμερή αναφέρονται και σαν συνώνυμο των πλαστικών.
- Συνθετικά (ετερογενείς συνδυασμοί που προκύπτουν από τις τρεις προηγούμενες κατηγορίες). Σε αυτή την κατηγορία θα συναντήσουμε υλικά που έχουν προκύψει από προσμίξεις πρωτογενών υλικών. Ενδεικτικά θα αναφερθεί το χαρτί (ρητίνη λιγνίνης μέσα σε κυτταρίνη), αργιλόχωμα (άχυρο μέσα σε πυλό) ή και μπετό (χαλίκι μέσα σε τσιμέντο)

Υπάρχουν πολλών ειδών ιδιότητες υλικών. Στον πίνακα 1 που ακολουθεί παρακάτω, παρέχεται μια ευρεία σύγκριση ανάμεσα στις διάφορες ιδιότητες για τους τρεις κύριους τύπους υλικών. Παραδοσιακά, η επιστήμη υλικών ασχολείται με τη μικροσκοπική ανάλυση (άτομα μόρια κα δεσμούς), τη μικροδομή (μέσης κλίμακας), τις μακροσκοπικές ιδιότητες και τις τεχνικές επεξεργασίας και

εφαρμογής για τα συνήθη είδη υλικών : μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή και συνθετικά.

Πίνακας 1.1: Σύγκριση ιδιοτήτων για διαφορετικούς τύπους υλικών (τυπικές τιμές)

Ιδιότητες	Μέταλλα	Κεραμικά	Πολυμερή
Πυκνότητα ρ [Kg/m ³]	8000 (2000..22000)	4000 (2000..18000)	1000 (900..2000)
Θερμική διαστολή α [1/K]	$10 \cdot 10^{-6}$ ($1 \cdot 10^{-6}$.. $100 \cdot 10^{-6}$)	$10 \cdot 10^{-6}$ ($1 \cdot 10^{-6}$.. $100 \cdot 10^{-6}$)	$10 \cdot 10^{-6}$ ($1 \cdot 10^{-6}$.. $100 \cdot 10^{-6}$)
Θερμοχωρητικότητα c_p [J/(kg*K)]	500 (100..1000)	900 (500..1000)	1500 (1000..3000)
Θερμοαγωγιμότητα k [W/(m*K)]	100 (10..500)	1 (0.1..20)	1 (0.1..20)
Σημείο τήξης T_m [K]	1000 (250..3700)	2000 (1000..4000)	400 (350..600)
Όριο ελαστικότητας E [GPa]	200 (20..400)	200 (100..500)	1 (10^{-3} ..10)
Λόγος Poisson	0.3 (0.25..0.35)	0.25 (0.2..0.3)	0.4 (0.3..0.5)
Όριο θραύσης σ_{break} [MPa]	500 (100..2500)	100 (10..400 εφελκυσμός 50..5000 συμπίεση)	50 (10..150 εφελκυσμός 10..350 συμπίεση)
Σκληρότητα	Μέτρια	Υψηλή	Χαμηλή
Κατεργασιμότητα	Καλή	Πολύ κακή	Πολύ καλή
Ανοχή σε απότομη θερμική φόρτιση	Καλή	Κακή	Πολύ κακή
Πλαστική παραμόρφωση	Φτωχή προς μέτρια	Άσογη	Πολύ κακή
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	Υψηλή	Πολύ χαμηλή	Πολύ χαμηλή
Χημική αντοχή	Χαμηλή προς μεσαία	Άσογη	Καλή

1.3 Κατηγοριοποιήσεις θερμικών επιδράσεων σε υλικά

Γενικά όταν μιλάμε για θερμικές επιδράσεις σε υλικά, συνήθως αναφερόμαστε σε μεταλλικά υλικά. Αυτό συμβαίνει γιατί η θερμική επεξεργασία αποφέρει περισσότερες επιδράσεις στα μέταλλα από ότι στα κεραμικά φερ' ειπείν, αν και μελλοντικά ενδεχομένως το κέντρο του ενδιαφέροντος να αποσπαστούν τα πολυμερή. Στα πολυμερή η θερμική τους ευαισθησία θεωρείται μειονέκτημα (χαμηλή θερμοκρασία που μαλακώνουν, μικρή θερμική αγωγιμότητα), ενώ τα μέταλλα είναι ισχυρά και αγωγά και τα κεραμικά ισχυρά και μονωτικά. Τα ποιο πολλά υποσχόμενα είναι τα σύνθετα υλικά κάτι που απαντάται συχνά και στη

φύση (τα περισσότερα φυσικά υλικά είναι σύνθετα). Παρακάτω ακολουθεί μια κατηγοριοποίηση σε σχέση με τις θερμικές επιδράσεις πάνω σε υλικά:

Κατηγοριοποίηση σε σχέση με την ουσία

- Στερεά υλικά
- Υγρά

Κατηγοριοποίηση από το είδος της επίδρασης

- Φυσικές επιδράσεις (αλλαγή διαστάσεων, αλλαγή φυσικής κατάστασης, θέρμανση)
- Χημικές επιδράσεις (αποσύνθεση, αντίδραση)
- Βιολογικές επιδράσεις (μεταβολισμός, στειρότητα)

Κατηγοριοποίηση σε σχέση με το εύρος διακύμανσης της θερμοκρασίας

- Κρυογονικές επιδράσεις (υπεραγωγιμότητα, υπερρευστικότητα)
- Επιδράσεις μέσων θερμοκρασιών
- Επιδράσεις υψηλών θερμοκρασιών (ιονισμός, διαχωρισμός)

Κατηγοριοποίηση σε σχέση με το είδος της μελέτης

- Για την κατανόηση των επιπτώσεων (διαστολή, τήξη, αποσύνθεση)
- Για την αποφυγή των επιπτώσεων (υλικά με αντοχή σε θερμότητα, συντηρητικά τροφίμων για μακροχρόνια διατήρηση)
- Για την ανακάλυψη των αιτιών (κυρίως θερμικές και ποσοτικές αναλύσεις για την εξακρίβωση της σύνθεσης μιας ουσίας)

Κατηγοριοποίηση ανά φάση κατεργασίας του κάθε υλικού

- Κατά τη διάρκεια παραγωγής του υλικού
 - Θερμοκρασία τήξης των μετάλλων και η επίδραση των υψικαμίνων
 - Στερεοποίηση τήγματος, και η επίδραση του ρυθμού ψύξης
 - Διαγράμματα φάσεων (τα περισσότερα κράματα δημιουργούνται με ταυτόχρονη τήξη και ανάμιξη των υλικών)
- Κατά τη διάρκεια μορφοποίησης
 - Κατά την συγχώνευση και την ομογενοποίηση (με ή χωρίς καλούπι, με συνένωση λόγω υψηλής θερμοκρασίας ή με χημική σύνδεση)
 - Καλούπωμα (ρευστό υλικό σε καλούπι σε υψηλή θερμοκρασία)
 - Συνεχής χύτευση (χωρίς καλούπι, υψηλή θερμοκρασία)
 - Στρωμάτωση σε υψηλές θερμοκρασίες (συγκόλληση, οξυγονοκόλληση, ασιμοκόλληση)

- Λόγω αντίδρασης (χημική) : Συνένωση σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Σε στερεή κατάσταση με πολύ υψηλή πίεση χημική επέμβαση σε χαμηλές ή μεσαίες θερμοκρασίες. Ψυχρή μορφοποίηση εάν $T_{εργασίας} < T_{επιανακρυσταλλοποίησης}$
 - Πίεση (με ή χωρίς καλούπι): Σφυρηλάτηση, πίεση, στρέβλωση
 - Μηχανουργική κατεργασία: Με τόρνο, τρυπάνι, φρέζα για κοψίματα και λείανση
 - Θερμο - ελαστο πλαστική παραμόρφωση
 - Με χημική αντίδραση
- Κατά την τελική επεξεργασία υλικών
 - Γυάλισμα
 - Θερμικές κατεργασίες
- Κατά την χρήση των υλικών
 - Θέρμανση μέσω τριβής
 - Όριο θραύσης
 - Όριο ελαστικότητας
 - Όριο αποκοπής
- Κατά την ανακύκλωση των υλικών

1.4 Κατηγορίες ιδιοτήτων υλικών

Οι ιδιότητες των υλικών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε σχέση με το ίδιο το υλικό ή σε σχέση με την εφαρμογή. Όταν αυτό που λαμβάνεται υπ' όψιν είναι η εφαρμογή, τότε μπορούμε να τις ορίσουμε όπως παρακάτω:

- Μηχανικές ιδιότητες (κυρίως δομικές): Όπως πυκνότητα, ελαστικότητα, αντοχή, ελατότητα, φθορά, κόπωση, θραύση
- Θερμικές ιδιότητες: όπως ιξώδες, συντελεστής θερμικής διαστολής, θερμοχωρητικότητα, θερμική αγωγιμότητα, πίεση ατμών
- Ηλεκτρικές ιδιότητες: Αγωγιμότητα, διηλεκτρική αντοχή, μαγνητική διαπερατότητα
- Χημικές ιδιότητες: Σύνθεση, συμβατότητα, οξειδωση, διάβρωση
- Οπτικές ιδιότητες: Ικανότητα εκπομπής ϵ (ημισφαιρική ή κανονική), απορροφητικότητα α , διαπερατότητα τ , ανακλαστικότητα ρ ,
- Ακουστικές ιδιότητες: ταχύτητα ήχου, ακουστική εμπέδηση και ηχητική εξασθένηση

- Διάφορες ιδιότητες: διαθεσιμότητα (κατασκευαστής), τιμή, ευκολία κατασκευής κ.α.

1.5 Τεχνικές Θερμικής επεξεργασίας

Η χρήση θερμικής κατεργασίας για την μετατροπή ή βελτιστοποίηση ιδιοτήτων σε υλικά, είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος διαχείρισης που συναντάται και σε επίπεδο έρευνας αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο. Για τις κατεργασίες αυτές έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές ανάλογα με την εφαρμογή.

Απαιτείται πάντα η προσθήκη κάποιας ποσότητας ενέργειας, ώστε άλλες φορές να ανεβάσουμε την θερμοκρασία ενός υλικού, άλλες να του αλλάξουμε φυσική ή χημική κατάσταση ή άλλες απλώς για να αντισταθμιστεί μια απώλεια θερμότητας και να μείνει σταθερή η θερμοκρασία του. Διαφορετικές κατηγοριοποιήσεις μπορούν να γίνουν για την μελέτη θερμικών τεχνικών.

Σε σχέση με το μέγεθος της θέρμανσης:

- Τοπική θέρμανση μέσω θερμού αέρα, πυρσού, ηλεκτρικής αντίστασης, ηλεκτρικού τόξου, laser κτλ. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τοπική αποξήρανση, απόψυξη, στρέβλωση, ένωση, κοπή, επίστρωση, ανάφλεξη κτλ
- Ευρεία θέρμανση, συνήθως με φούρνο, αλλά για μικρά τεμάχια. Θα μπορούσε να γίνει και με σάρωση του υλικού με κάποια θερμαντική συσκευή

Σε σχέση με την πηγή ενέργειας:

- Μηχανική θέρμανση, συνήθως με τριβή
- Ηλεκτρική θέρμανση, χρησιμοποιώντας το ίδιο το υλικό για την απαγωγή θερμότητας (π.χ. επαγωγική θέρμανση) ή συνηθέστερα με εξωτερικό μέσο, δηλαδή με κάποια ηλεκτρική αντίσταση
- Θέρμανση από ακτινοβολία είτε με μικροκύματα, είτε με υπέρυθρες είτε και με ακτινοβολία στο ορατό φάσμα (π.χ. με τη χρήση laser)
- Χημική θέρμανση κυρίως από καύση, αλλά και κατά την παρασκευή υδρογόνου μετά την δημιουργία ατομικού υδρογόνου από ηλεκτρικό τόξο.

1.6 Επιδράσεις της θερμότητας σε ιδιότητες υλικών

Η επίδραση θερμικού φορτίου σε υλικά, επιφέρει μεταβολές στις ιδιοτήτες τους, που άλλοτε είναι αντιστρέψιμες και άλλοτε όχι.

1.6.1 Θερμοελαστικότητα

Είναι η ιδιότητα που αποτελεί προέκταση της ελαστικότητας ενός υλικού, περιλαμβάνοντας την επίδραση θερμικού φορτίου. Μελετάει την μηχανική παραμόρφωση ενός υλικού λόγω θερμικής φόρτισης και το όριο εκείνο πέρα από το οποίο, μια παραμόρφωση παύει να είναι ελαστική και γίνεται πλαστική.

Παραδοσιακά, ο στόχος της θερμοελαστικότητας είναι να προβλέψει την φόρτιση και την παραμόρφωση που προκαλείται από ένα μετρήσιμο θερμικό φορτίο. Τελευταία όμως χρησιμοποιείται για να μετρήσει καταπονήσεις βασισμένες στις ανά λεπτό διαφοροποιήσεις θερμοκρασίας (με ακρίβεια μερικών δεκάτων βαθμού Κελσίου) και στις αιτίες ταχείας διαφοροποίησης της τιμής της (οι αδιαβατικές συμπίεσεις είναι εξώθερμες ενώ οι διαστολές εσώθερμες). Βέβαια στην τελευταία περίπτωση χρησιμοποιείται μόνο όταν συμβαίνουν περιοδικές φορτίσεις κατά την διεξαγωγή υπέρυθρης θερμογραφίας με χρήση του λόγου σήματος προς θόρυβο.

Η γραμμική θερμοελαστικότητα αναφέρεται σε μικρές παραμορφώσεις και μικρές θερμοκρασιακές μεταβολές μέσα σε σχετικά αργά μεταβαλλόμενα χρονικά διαστήματα. Σε μια τέτοια περίπτωση ο ρυθμός μετάδοσης της θερμότητας δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \nabla^2 T + \frac{\varphi}{\rho c} \quad \text{Σχέση 1.1}$$

όπου T = θερμότητα

α = $k/(\rho c)$ ο θερμικός συντελεστής διάχυσης

∇^2 = ο συντελεστής Laplace

$\varphi/\rho c$ = ο θερμικός συντελεστής διάχυσης της πηγή ενέργειας

1.6.2 Μετατόπιση

Ένα σωματίδιο μπορεί να μετατοπιστεί σε άλλη θέση σε σχέση με τα υπόλοιπα σωματίδια ενός υλικού, εξαιτίας μηχανικών, θερμικών, υγροσκοπικών ή και χημικών δυνάμεων. Η συνολική κίνηση διατηρεί το σχήμα σταθερό, αλλά όταν συμβαίνουν σχετικές κινήσεις σωματιδίου προς τα υπόλοιπα, τότε παρατηρούμε παραμορφώσεις.

Όταν ένα σώμα παραμορφώνεται, ένα τυχαίο σωματίδιο γύρω από ένα σημείο P στη θέση \vec{r}_p σε χρόνο t , πηγαίνει στη θέση $\vec{r}_p + d\vec{r}_p$ σε χρόνο $t + dt$.

Το παρακάτω ολοκλήρωμα (Σχέση 1.2) το αποκαλούμε μετατόπιση.

$$\int d\vec{r}_p = \vec{u}_p \quad \text{Σχέση 1.2}$$

1.6.3 Παραμόρφωση

Αυτό που έχει σημασία στη μελέτη των παραμορφώσεων, δεν είναι η μετατόπιση αλλά η διαφοροποίηση των μετατοπίσεων θέσης σημείων στην ίδια γειτονιά. Αυτό καταδεικνύεται με τον τελεστή διαφορικής μετατόπισης $\nabla\vec{u}$ που μπορεί περαιτέρω να αναλυθεί στα συμμετρικά και μη συμμετρικά του στοιχεία:

$$\nabla\vec{u} = \frac{\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T}{2} + \frac{\nabla\vec{u} - (\nabla\vec{u})^T}{2} = \bar{\varepsilon} + \bar{\omega} \quad \text{Σχέση 1.3}$$

όπου:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_{ij} = \frac{du_j}{dx_i} + \frac{du_i}{dx_j} = (\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \frac{\gamma_{xy}}{2}, \frac{\gamma_{xz}}{2}, \frac{\gamma_{yz}}{2}) \quad \text{Σχέση 1.4}$$

είναι ο συντελεστής παραμόρφωσης και $\bar{\omega}$ ο συντελεστής στρέψης γύρω από σταθερό σημείο τέτοιο ώστε:

$$\bar{\omega} d\vec{r} = \left(\frac{1}{2}\right) (\nabla x\vec{u}) \times d\vec{r}$$

Όσον αφορά την παραμόρφωση σε μια διάσταση, θα μπορούσε να απεικονιστεί ως:

$$\varepsilon = \lim_{L \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta L}{L}\right)$$

που είναι η γωνιακή παραμόρφωση ενός αρχικά τετραγωνικού στοιχείου $(\pi/2-\gamma)$. Τα μέταλλα μπορούν να αντέξουν μια μικρή ελαστική παραμόρφωση (συνήθως μικρότερη από 0,5%). Πέρα από αυτή παραμορφώνονται μόνιμα και τελικά περνάνε και το όριο θραύσης. Τα κεραμικά αντέχουν σε ακόμη μικρότερες τιμές (συνήθως παραμορφώνονται σε ποσοστό μικρότερο από 0.1% και έπειτα σπάνε). Αντίθετα τα πολυμερή, αντέχουν μεγάλες ελαστικές παραμορφώσεις.

1.6.4 Φόρτιση ή Τάση

Η φόρτιση τ (μερικές φορές ονομάζεται και σ) είναι η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας, όπου εφαρμόζεται σε ένα σώμα είτε εξωτερικά, είτε προέρχεται από συνιστάμενες δυνάμεις άλλων σημείων του ίδιου του σώματος. Ένα σώμα λέμε ότι βρίσκεται υπό τάση, είναι δηλαδή φορτισμένο, όταν για να το κόψουμε χωρίς να προκύψει παραμόρφωση, θα πρέπει να του ασκήσουμε εξωτερική δύναμη.

Υπάρχουν κανονικές και εφαπτομενικές τάσεις, και σε ένα τρισδιάστατο σώμα υπάρχουν 9 συνιστώσες τ_{ij} (ο πρώτος δείκτης αναφέρεται στην έδρα και ο δεύτερος στην κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης δύναμης). Έτσι δημιουργείτε ο τελεστής φόρτισης $\bar{\tau}$ του Euler όπου:

$$\bar{\tau} = \left(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \frac{\tau_{xy}}{1}, \frac{\tau_{xz}}{1}, \frac{\tau_{yz}}{1} \right) \text{ με } \sigma_i = \tau_{ii} \quad \text{Σχέση 1.5}$$

Μερικές φορές το πρόβλημα της ελαστικότητας μπορεί δραστικά να απλοποιηθεί, όπως όταν έχουμε παραμορφώσεις μόνο κατά τη διεύθυνση ενός άξονα (υπάρχει μόνο ένα σ), ή όταν έχουμε παραμορφώσεις στο ίδιο επίπεδο (η μεταβλητή σ_z φεύγει).

1.7 Στάδια θερμικής επεξεργασίας

Οι διάφορες μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας έχουν τον ίδιο στόχο καθώς όλες συμπεριλαμβάνουν την θέρμανση και έπειτα την ψύξη των υλικών. Διαφέρουν στις τιμές των θερμοκρασιών κατά τη θέρμανση, στον ρυθμό με τον οποίο τα υλικά ψύχονται όπως φυσικά και στις συνέπειες που έχουν οι μέθοδοι αυτοί πάνω στα υποθέματα. Οι πιο συνήθεις μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας υλικών είναι η **ανόπτηση**, η **εξομάλυνση**, η **σκλήρυνση**, και η **θερμική βαφή**.

Μια επιτυχημένη θερμική επεξεργασία ενός υλικού απαιτεί πολύ καλό έλεγχο όλων των παραμέτρων που επηρεάζουν την θέρμανση και την ψύξη ενός υλικού. Τέτοιου είδους έλεγχος είναι εφικτός μόνο όταν υπάρχει ο κατάλληλος εξοπλισμός. Ο φούρνος (που συνήθως πραγματοποιεί τέτοιου είδους επεξεργασίες), θα πρέπει να είναι κατάλληλου μεγέθους και τύπου, έτσι ώστε οι θερμοκρασίες που λαμβάνουν χώρα, να περιορίζονται στα ακριβή όρια που απαιτεί η κάθε διαδικασία. Ακόμη και η ατμόσφαιρα του φούρνου, επηρεάζει την κατάσταση του υποθέματος που υπόκειται τη θερμική επεξεργασία.

Η ατμόσφαιρα του φούρνου αποτελείται από τα αέρια που κυκλοφορούν μέσα στο θερμό θάλαμο και περιστοιχίζουν το υπόθεμα καθώς ζεσταίνεται. Σε ένα ηλεκτρικό φούρνο, η ατμόσφαιρα είναι είτε αέρας, είτε ελεγχόμενο μίγμα αερίων. Σε ένα φούρνο εσωτερικής καύσης, η ατμόσφαιρα είναι το μίγμα που προκύπτει από το συνδυασμό του αέρα που περιέχεται και των αερίων που προκύπτουν από την καύση. Τα αέρια αυτά περιέχουν διάφορες αναλογίες μονοξειδίων του άνθρακα, διοξειδίων του άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, οξυγόνου, υδρατμών και άλλων υδρογονανθράκων.

Στάδια κατά την θερμική επεξεργασία

Η θερμική επεξεργασία επιτυγχάνεται σε τρία κύρια στάδια:

- Στάδιο 1 - Θέρμανση του υποθέματος. Αυτό μπορεί είτε να γίνεται αργά ώστε να διασφαλιστεί η ομογενής διασπορά της θερμότητας είτε σύντομα (RTA) είτε σταδιακά
- Στάδιο 2 - Διατήρηση του υποθέματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για καθορισμένο διάστημα. Ενδεχομένως και να υπάρχουν σκαλοπάτια διατήρησης στη διαδικασία με διαφορετικές θερμοκρασίες.
- Στάδιο 3 - Ψύξη του υποθέματος σε θερμοκρασία δωματίου ή με την χρήση κάποιου ψυκτικού μέσου σε θερμοκρασία επιλογής.

1.7.1 Στάδιο Θέρμανσης

Ο βασικός στόχος σε αυτή τη φάση είναι η διατήρηση ομοιογενών θερμοκρασιών σε όλη την επιφάνεια του υποθέματος. Εάν υπάρξει ανισοκατανομή στις θερμοκρασίες, τμήμα του υποθέματος θα διασταλεί γρηγορότερα από τα κοντινά του, με αποτέλεσμα την παραμόρφωση ή το σπάσιμό του. Επιτυγχάνεται με βραδεία θέρμανση.

Ο ρυθμός θέρμανσης ενός σώματος εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες. Ένας βασικός παράγοντας είναι η θερμική αγωγιμότητα του υποθέματος. Ένα υλικό με υψηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, θερμαίνεται με γρηγορότερο ρυθμό από ότι με ένα υλικό μικρής θερμικής αγωγιμότητας. Επίσης η κατάσταση του υποθέματος καθορίζει τον ρυθμό με τον οποίο πρέπει να θερμανθεί. Για παράδειγμα ο ρυθμός θέρμανσης εργαλείων μετά από τη διαδικασία σκλήρυνσης, θα πρέπει να είναι μικρότερος από ότι για εργαλεία που δεν έχουν υποστεί αυτή την επεξεργασία. Τέλος το μέγεθος και η διατομή ενός υλικού καθορίζουν επίσης το ρυθμό θέρμανσής του. Υλικά με μεγάλες διατομές, θα πρέπει να ζεσταίνονται με αργό ρυθμό, ώστε η εσωτερική θερμοκρασία να είναι παραπλήσια με την επιφανειακή και να αποφευχθούν ρωγμές και σπασίματα. Υλικά με ανομοιογενείς διατομές θερμαίνονται αναγκαστικά ανομοιόμορφα, αλλά εάν ο ρυθμός θέρμανσης είναι αργός, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να μην εμφανίσουν ρωγμές.

1.7.2 Στάδιο διατήρησης

Αφού πρώτα το υπόθεμα θερμανθεί στην κατάλληλη θερμοκρασία, κρατείται εκεί έως ότου λάβουν χώρα οι επιθυμητές εσωτερικές δομικές διαφοροποιήσεις. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται "Διατήρηση". Το χρονικό διάστημα που ένα υλικό παραμένει σε αυτήν την θερμοκρασία ονομάζεται "Χρόνος Διατήρησης". Εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υλικού και τη μάζα του. Εάν το υπόθεμα έχει ανομοιογενείς διατομές, τότε το διάστημα αυτό καθορίζεται από το σημείο με την μεγαλύτερη διατομή.

Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, η θερμοκρασία του υποθέματος σπανίως οδηγείται αμέσως στην τελική θερμοκρασία σε μια μόνο φάση. Αντίθετα

το υπόθεμα θερμαίνεται αργά έως μια θερμοκρασία κάτω από το επίπεδο εκείνο που συμβαίνει η μετάλλαξη, και μετά διατηρείται εκεί έως ότου η θερμοκρασία εξισορροπηθεί σε όλο το εύρος της μάζας του υλικού. Μπορούμε να αποκαλέσουμε το στάδιο αυτό προθέρμανση. Έπειτα το υπόθεμα θερμαίνεται γρήγορα στην τελική επιθυμητή θερμοκρασία.

Τα μη σιδηρούχα υλικά, σπάνια προθερμαίνονται, επειδή συνήθως δεν χρειάζεται και η προθέρμανση μπορεί να προκαλέσει αύξηση στο μέγεθος των κόκκων σε αυτά τα υλικά.

1.7.3 Στάδιο ψύξης

Μετά από το στάδιο της διατήρησης, το υπόθεμα θα πρέπει να επιστρέψει σε θερμοκρασία δωματίου για να ολοκληρωθεί η θερμική επεξεργασία του. Το υπόθεμα μπορεί να ψυχθεί, εάν το φέρουμε σε απευθείας επαφή με ένα ψυκτικό μέσο που μπορεί να είναι αέριο, υγρό, στερεό ή και με συνδυασμούς τους. Ο ρυθμός με τον οποίο το υπόθεμα ψύχεται εξαρτάται από το μέσο ψύξης. Οπότε, η επιλογή του μέσου ψύξης, παίζει καθοριστικό ρόλο, στην δημιουργία των επιθυμητών ιδιοτήτων.

Θερμική βαφή, είναι η διαδικασία κατά την οποία ψύχουμε το υπόθεμα γρήγορα με τη χρήση κάποιου ψυκτικού μέσου. Για παράδειγμα επειδή τα περισσότερα μέταλλα ψύχονται γρήγορα κατά την διάρκεια της σκλήρυνσης, η θερμική βαφή συχνά σχετίζεται με την διαδικασία σκλήρυνσης. Παρόλα αυτά, η θερμική βαφή δεν αυξάνει πάντα τη σκληρότητα. Δηλαδή, για να κάνουμε ανόπτηση σε χαλκό, τον εμβαπτίζουμε σε νερό. Άλλα μέταλλα, όπως τέτοια που ψύχονται με αέρα κατά την διαδικασία σκλήρυνσης, ψύχονται με πολύ αργό ρυθμό.

1.8 Είδη Θερμικών Επεξεργασιών

Τέσσερα βασικά είδη θερμικών επεξεργασιών χρησιμοποιούνται σήμερα. Είναι η **ανόπτηση**, η **εξομάλυνση**, η **σκλήρυνση** και η **θερμική βαφή**. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται σε κάθε διαδικασία παραθέτονται παρακάτω.

1.8.1 Ανόπτηση

Γενικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η ανόπτηση είναι το αντίθετο από την σκλήρυνση. Κάνουμε ανόπτηση για να εκτονώσουμε τις εσωτερικές τάσεις των υλικών, να τα μαλακώσουμε, να τα κάνουμε πιο ελατά και όλκιμα και για να εκλεπτύνουμε την δομή των κόκκων τους. Κατά την ανόπτηση, θερμαίνουμε το υπόθεμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, το διατηρούμε σε αυτή τη θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και έπειτα το αφήνουμε να ψυχθεί σε

θερμοκρασία δωματίου. Η μέθοδος ψύξης εξαρτάται από το υπόθεμα και από τις ιδιότητες που επιθυμούμε να πάρουμε. Το ασάλι, για παράδειγμα, που έχει πολύ χαμηλά ποσοστά άνθρακα στην σύνθεσή του, απαιτεί υψηλότερες δυνατές θερμοκρασίες ανόπτησης. Όσο η συγκέντρωση σε άνθρακα αυξάνεται στην σύνθεσή του, τόσο οι απαιτούμενες θερμοκρασίες ανόπτησης μειώνονται.

1.8.2 Εξομάλυνση

Η εξομάλυνση είναι μια μέθοδος θερμικής επεξεργασίας, που απαντά μόνο σε σιδηρούχα υλικά. Διαφέρει από την ανόπτηση, γιατί το υπόθεμα θερμαίνεται αρχικά σε υψηλή θερμοκρασία αλλά έπειτα αφαιρείται από το φούρνο και ψύχεται.

Στόχος της εξομάλυνσης είναι η εκτόνωση εσωτερικών τάσεων με τη χρήση επαγόμενης θερμότητας, ηλεκτροσυγκόλλησης, χύτευσης, σφυρηλάτησης, μορφοποίησης ή και με μηχανουργική κατεργασία αφαίρεσης υλικού. Όλες αυτές οι διεργασίες οδηγούν σε θερμική κατεργασία. Οι εσωτερικές τάσεις (φορτίσεις), εάν δεν ελεγχθούν, μπορούν να οδηγήσουν σε αστοχία του υλικού. Για το λόγο αυτό, πριν τη σκλήρυνση πρέπει να γίνεται εξομάλυνση του υλικού με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω, ώστε να διασφαλιστούν στο μέγιστο τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Τα εξομαλυμένα υλικά είναι σκληρότερα και ισχυρότερα από τα υλικά που έχουν υποστεί ανόπτηση. Είναι αρκετά πιο ανθεκτικά από κάθε άλλη δομική κατάσταση. Υλικά που υπόκεινται σε κρούσεις και εκείνα όπου απαιτείται μέγιστη αντοχή και αντίσταση σε εξωτερικές φορτίσεις συνήθως κανονικοποιούνται. Κατά τη διαδικασία αυτή, η μάζα του υποθέματος επηρεάζει και το ρυθμό ψύξης και την τελική δομική μορφή του. Λεπτά υποθέματα ψύχονται γρηγορότερα.

1.8.3 Σκλήρυνση

Η μέθοδος σκλήρυνσης τις περισσότερες φορές αποτελείται από θέρμανση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και μετά ταχεία ψύξη με τη χρήση κάποιου ψυκτικού μέσου όπως λάδι, νερό ή και άλμη. Τα περισσότερα μέταλλα απαιτούν ταχεία ψύξη (θερμική βαφή) για να σκληρυνθούν. Μερικά όμως μπορούν να ψυχθούν και με αέρα με τα ίδια αποτελέσματα. Η διαδικασία αυτή αυξάνει τη σκληρότητα και την ισχύ ενός υλικού αλλά το κάνει και λιγότερο ελατό και όλκιμο. Γενικά όσο σκληραίνει ένα υλικό, τόσο πιο εύθραυστο γίνεται. Για να μειωθεί αυτή η ψαθυρότητα πρέπει να γίνει θερμική βαφή στο υπό επεξεργασία μέταλλο.

Πολλά μη σιδηρούχα μέταλλα μπορούν επίσης να σκληρυνθούν, και να αυξηθεί και η ισχύς τους με ελεγχόμενη θέρμανση και ταχεία ψύξη, αλλά τότε η διαδικασία απλώς λέγεται «θερμική επεξεργασία» και όχι σκλήρυνση.

1.8.4 Θερμική βαφή

Μετά την διαδικασία σκλήρυνσης, τα μέταλλα είναι συνήθως σκληρότερα από όσο χρειάζεται και πολύ εύθραυστα για τις περισσότερες χρήσεις. Επίσης δημιουργούνται μεγάλες εσωτερικές φορτίσεις κατά τη διάρκεια της ταχείας ψύξης μετά από τις υψηλές θερμοκρασίες που εφαρμόζονται κατά την σκλήρυνση. Για να εκτονωθούν οι εσωτερικές φορτίσεις και να ελαττωθεί η ψαθυρότητα του υλικού, χρειάζεται να γίνει «θερμική βαφή».

Κατά την διαδικασία αυτή, το υπόθεμα θερμαίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (κάτω από το σημείο σκλήρυνσης), συγκρατείται σε αυτή τη θερμοκρασία για το απαιτούμενο διάστημα και μετά ψύχεται συνήθως σε αέρα. Η ισχύς, η σκληρότητα και η ψαθυρότητα που προκύπτουν, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία στην οποία θερμάνθηκε το υπόθεμα.

Στόχος της «θερμικής βαφής» είναι να ελαττωθεί κατά το δυνατό η ψαθυρότητα που προκύπτει κατά την σκλήρυνση και να παραχθούν συγκεκριμένες επιθυμητές φυσικές ιδιότητες. Πάντα είναι διαδικασία που ακολουθεί τη σκλήρυνση και δεν προηγείται. Φυσικά, κατά τη διαδικασία αυτή, το υλικό μαλακώνει, και το κατά πόσο, εξαρτάται από τη θερμοκρασία που αναπτύχθηκε κατά τη θερμική βαφή. Σε αντιδιαστολή με τις προηγούμενες διαδικασίες, η θερμική βαφή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες κάτω από το κρίσιμο σημείο του υλικού.

Αναφορές κεφαλαίου:

- [1] Brown, M.E., 2001, "Introduction to thermal analysis", Kluwer.
- [2] Ashby, M.F., 1999, "Materials selection in mechanical design", Butterworth.
- [3] Isidoro Martinez THERMAL EFFECTS ON MATERIALS
- [4] Callister, W.D., 2000, "Materials science and engineering; an introduction", John Wiley & Sons.
- [5] Philip, M, Bolton, W., 2002, "Technology of engineering materials", Butterworth-Heinemann.

2. Υπέρυθρη Ακτινοβολία

Η υπέρυθρη (IR) ακτινοβολία είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, όπως είναι και τα ραδιοκύματα, η υπεριώδης ακτινοβολία, οι ακτίνες Χ και τα μικροκύματα. Αποτελεί το τμήμα των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών, που οι άνθρωποι έρχονται σε επαφή συχνότερα στην καθημερινότητά τους, αν και τις περισσότερες φορές δεν γίνονται αντιληπτές. Είναι αόρατη στο ανθρώπινο μάτι, αλλά οι άνθρωποι την αντιλαμβάνονται ως θερμότητα.

Το μήκος κύματος κυμαίνεται περίπου από 75×10^{-6} cm έως 100.000×10^{-6} cm (750 nm - 1mm). Το μήκος κύματος αυτό βρίσκεται ανάμεσα στα μήκη κύματος του ορατού φωτός και των ραδιοκυμάτων, αν και υπάρχει μερική αλληλοεπικάλυψη. Το όνομα σημαίνει "πάνω από το κόκκινο", όπου είναι το πάνω όριο του μήκους κύματος του ορατού φωτός. Η υπέρυθρη ακτινοβολία, είναι μορφή θερμικής ακτινοβολίας και ανακαλύφθηκε πρώτη φορά το 1800 από τον Σερ William Herschel που προσπαθούσε να καθορίσει το όριο του ορατού φάσματος φωτός, με την ελάχιστη δυνατή επίδραση της θερμότητας, από αστρονομικές παρατηρήσεις που έκανε. Το 1847 οι A.H.L. Fizeau και J.B.L. Foucault έδειξαν ότι η υπέρυθρη ακτινοβολία είχε τις ίδιες ιδιότητες με το ορατό φως, αφού μπορούσε να υποστεί ανάκλαση, διάθλαση και μπορούσε να σχηματίσει κύματα συμβολής.

Η υπέρυθρη ακτινοβολία τυπικά παράγεται από αντικείμενα τον οποίων η θερμοκρασία είναι πάνω από 10 K. Υπάρχουν πολλές εφαρμογές υπέρυθρης ακτινοβολίας. Οι περισσότερες από αυτές έχουν ανάλογες χρήσεις με το ορατό φως. Όπως για παράδειγμα, το φάσμα μιας ουσίας στην υπέρυθρη ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την χημική της ανάλυση, ακριβώς όπως και αυτό του ορατού φάσματος.

Υπάρχουν αρκετοί νόμοι της φυσικής που εξηγούν τις ιδιότητες της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ο νόμος Stefan – Boltzman για την ακτινοβολία δηλώνει ότι όσο η θερμοκρασία μια πηγής θερμότητας αυξάνει, η ποσότητα ενέργειας που ακτινοβολείται αυξάνει, με την τέταρτη δύναμη της θερμοκρασίας του υποθέματος. Αντίθετα, η θερμοκρασία που απάγεται με επαφή ή με την χρήση κάποιου ρευστού, αυξάνεται γραμμικά την αύξηση της θερμοκρασίας. Με άλλα λόγια, καθώς η θερμοκρασία ενός υλικού αυξάνει, πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από την ενέργεια που υπάρχει μετατρέπεται σε ακτινοβολία.

$$E = \sigma * T^4$$

Σχέση 2.1

όπου E = σύνολο ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα σώμα ανα m^2 , σ = σταθερά Stefan-Boltzman $5,67810^{-8}$ watt $m^{-2} K^{-4}$, T = η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.

Η ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος του υπέρυθρου φάσματος, είναι χαρακτηριστική για πολλά μόρια. Επίσης η θερμοκρασία κάποιου απομακρυσμένου σώματος, μπορεί να καθοριστεί, από την ανάλυση της υπέρυθρης ακτινοβολίας του. Τα ραδιόμετρα που λειτουργούν στο υπέρυθρο, χρησιμοποιούνται από πολλά όργανα όπως σε συσκευές ανίχνευσης θερμότητας, σε τηλεκατευθυνόμενους πυραύλους αλλά ακόμη και σε συσκευές ανίχνευσης και φωτογράφισης ατόμων και αντικειμένων στο σκοτάδι ή την ομίχλη. Στην ιατρική υπάρχουν χρήσεις, από απλές λάμπες θέρμανσης, έως και την τεχνική θερμικής απεικόνισης και θερμογραφίας, όπου μπορούν να καταδειχτούν περιοχές του σώματος με πολύ υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες από το φυσιολογικό. Η θερμογραφία χρησιμοποιείται βέβαια και στην βιομηχανία αλλά και σε πλήθος εφαρμογών για την ανίχνευση αόρατων επικίνδυνων υψηλών θερμοκρασιών σε συσκευές και μηχανήματα. Κάποια laser παράγουν υπέρυθρη ακτινοβολία. Αντίστοιχη είναι και η χρήση υπέρυθρων αισθητήρων, στην αστρονομία. Αυτοί τοποθετούνται σε μετεωρολογικά μπαλόνια, πυραύλους, και δορυφόρους ώστε να μελετηθεί η υπέρυθρη ακτινοβολία, που φτάνει στην Γή από διάφορα σημεία του ηλιακού συστήματος και πέρα από αυτό.

2.1 Μεταφορά θερμότητας με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

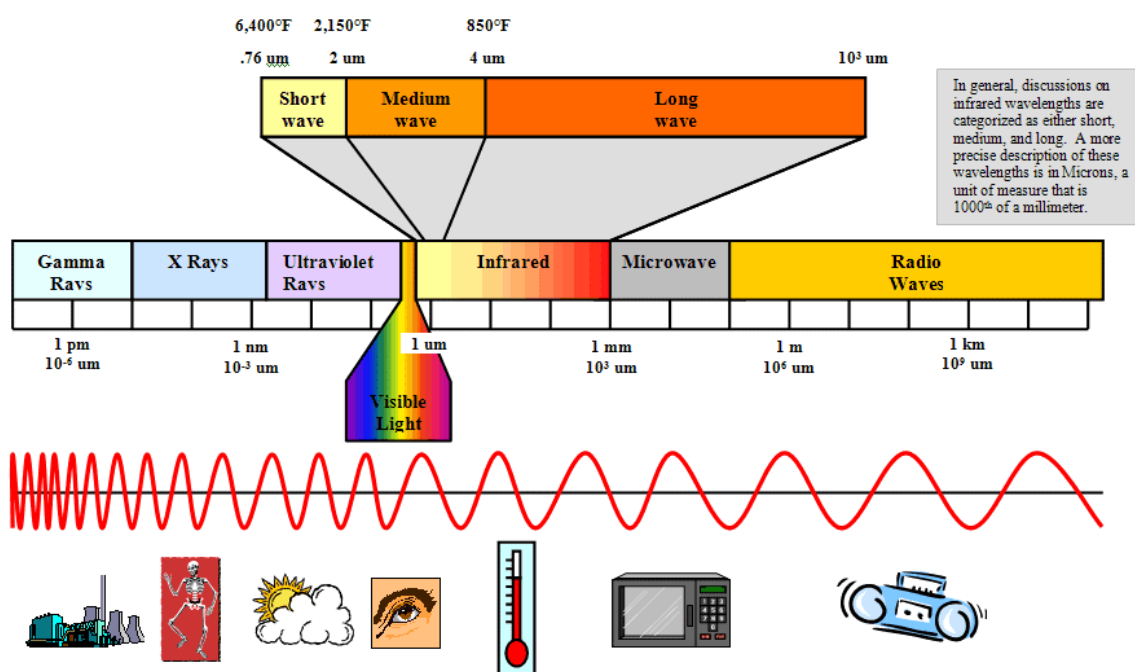
Η μεταφορά θερμότητας είναι η διαδικασία κατά την οποία θερμική ενέργεια ρέει από μια πηγή υψηλότερης θερμοκρασίας προς ένα φορτίο σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Οι τρεις τρόποι μεταφοράς θερμότητας είναι με επαφή, με αγωγή, ή με ακτινοβολία.

Με επαφή έχουμε μεταφορά θερμότητας όταν υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα σε σώματα που βρίσκονται σε άμεση επαφή. Με αγωγή όταν υπάρχει μεταφορά θερμότητας με τη χρήση κάποιου ενδιάμεσου ρευστού μέσου. Με ακτινοβολία έχουμε μεταφορά θερμότητας από κάποια μορφή ακτινοβολίας που επιδρά σε ένα σώμα.

2.1.1 Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Όπως όλες οι ακτινοβολίες, έτσι και οι υπέρυθρες, ταξιδεύουν με την ταχύτητα του φωτός. Το ποσοστό απορρόφησης από πολλά μέσα (διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και άλλα σωματίδια στην ατμόσφαιρά) από τα οποία περνάει είναι μηδαμινό. Απορροφάται ή αντανακλάται πάνω σε αντικείμενα που προσπίπτει. Κάθε αντικείμενο με επιφανειακή θερμοκρασία πάνω από το απόλυτο

μηδέν (-273°C) θεωρητικά εκπέμπει υπέρυθη ακτινοβολία (πρακτικά έχουν παρατηρηθεί εκπομπές για επιφανειακές θερμοκρασίες >10 K). Η θερμοκρασία του αντικειμένου, όπως και οι φυσικές του ιδιότητες, υπαγορεύουν την απόδοση ακτινοβολίας από αυτό, όπως επίσης και το μήκος κύματος εκπομπής. Η υπέρυθη ακτινοβολία μπορεί να συγκριθεί με τα ραδιοκύματα, το ορατό φως, το υπεριώδες, τα μικροκύματα και τις ακτίνες Χ. Είναι όλα ηλεκτρομαγνητικά κύματα που ταξιδεύουν στο χώρο με την ταχύτητα του φωτός. Διαφέρουν μόνο ως προς το μήκος κύματος.



Εικόνα 2.1: Το σύνολο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από τις ακτίνες Γ έως τα ραδιοκύματα

Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται εποπτικά το σύνολο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από τις ακτίνες Γ έως και τα ραδιοκύματα. Παρατηρούμε ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό του συνόλου του φάσματος είναι ορατό και ότι το υπέρυθρο έχει τρεις κατηγοριοποιήσεις σε σχέση με το μήκος κύματος δηλαδή διαχωρίζεται σε βραχεία μεσαία και μακρά υπέρυθρα μήκη κύματος

2.1.2 Θέρμανση με υπέρυθη ακτινοβολία

Συμβαίνει όταν έχουμε μεταφορά θερμότητας μέσω ηλεκτρομαγνητικού κύματος, η οποία εκπέμπεται από κάποιο θερμό σώμα. Η πηγή εκπέμπει ακτινοβολία προς κάποιο δέκτη σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Ο δέκτης μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία κάποιου μήκους κύματος, να ανακλάσει ακτινοβολία σε κάποιο άλλο, και να επανεκπέμψει. Η απορροφούμενη ακτινοβολία είναι εκείνη που προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας ενός σώματος.

Η θέρμανση με υπέρυθρη ακτινοβολία, διαφέρει ως προς το μέτρο της αποτελεσματικότητάς της, ανάλογα με το μήκος κύματος και την ανακλαστικότητα. Αυτό είναι και που καθιστά μερικά μήκη κύματος πιο αποτελεσματικά από άλλα. Το βασικό μέτρο αποτελεσματικότητας είναι ο λόγος ανάμεσα στην ενέργεια που εκπέμπεται και σε αυτήν που απορροφάται από το υπόθεμα. Υπάρχουν όμως και άλλοι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη, όπως ο συντελεστής εκπομπής θερμικής ακτινοβολίας. Για παράδειγμα τα κεραμικά σώματα είναι ικανά να εκπέμπουν θερμότητα 90% καλύτερα από άλλα θερμαντικά υλικά.

Το χρήσιμο εύρος μήκους κύματος για θέρμανση με υπέρυθρη ακτινοβολία κυμαίνεται από 0,7 έως 10 microns στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Διαχωρίζονται σε βραχεία, μεσαία και μεγάλα μήκη κύματος. Τα μεσαία έως μεγάλα μήκη κύματος πλεονεκτούν στις βιομηχανικές εφαρμογές μια και σχεδόν όλα τα υλικά, για να ζεσταθούν ή να αποξηρανθούν, παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στην περιοχή ανάμεσα στα 3 έως 10 μm μήκους κύματος. Η ενέργεια που εκπέμπεται από ένα σώμα που επίσης εκπέμπει και ορατό φάσμα, τυπικά αποδίδει το 80% της γύρω από το 1mm μήκους κύματος, ενώ όλα τα κεραμικά σώματα εκπομπής θερμότητας, εκπέμπουν το 80% της ενέργειάς τους γύρω στα 3mm μήκους κύματος.

Ο συντελεστής εκπομπής από μόνος του δεν είναι αρκετός για την μέγιστη δυνατή εκπομπή θερμότητας με υπέρυθρη ακτινοβολία, αφού συνήθως το σώμα εκπομπής βρίσκεται μέσα σε κάποια κατασκευή. Η ανακλαστικότητα της κατασκευής, συμβάλει σημαντικά στην συνολική αποδοτικότητα της διαδικασίας θέρμανσης.

2.1.3 Υπέρυθρη απορροφητικότητα και ανακλαστικότητα

Ο πίνακας που ακολουθεί δείχνει τα ποσοστά απορρόφησης και ανακλαστικότητα της θερμότητας σε διάφορα υλικά.

Πίνακας 2.1: Φυσικές ιδιότητες Υλικών

Υλικό	Πυκνότητα kg/m ³	Ειδική θερμότητα Kcal/Kg*°C	Συντελεστής εκπομπής	Θερμική αγωγιμότη- τα W/m*K	Θερμότητα τήξης	Θερμότητα ατμοποίη- σης	Σημείο τήξης	Σημείο βρασμού
							°C	°C
					Kj/Kg	Kj/Kg		
Μη μεταλλικά στερεά:								
Άσφαλτος	1041	0.40	0.93	2,075	93		121	
Κερί μέλισσας	961			2,888	174		62	
Άνθρακας	2210	0.20		285,38				

Βαμβάκι	1473	0.31	0.77	0,709				
Γυαλί	2643	0.20		9,339				
Πάγος	913	0.53					0	
Χαρτί	929	0.45	0.93	1,418				
Παραφίνη	897	0.70		2,698	146		56	
Καουτσούκ	1217	0.44	0.90	1,902				
Δρυς	800	0.57	0.90	1.989				
Πεύκο	544	0.67	0.90	1,556				
Plastics:								
ABS	1105 - 1217	0.3-0.4						
Ακρυλικό	1105-1185	0.34						
Εποξειδικό	1057-1409	0.25-0.3						
Φλουροπλαστικός	2098-2402	0.28						
Νάilon	1073-1153	0.3-0.5						
Φαινόλη	1361-1986	0.35						
Πολυανθρακικό	1185-1249	0.30						
Πολυεστέρας	1057-1473	0.2-0.35						
Πολυαιθυλαίνιο	913-961	0.54						
Πολυαμίδιο	1441	0.27-0.3						
Πολυπροπυλαίνιο	881-913	0.46						
Πολυστηραίνιο	1057	0.32						
PVC	1153-1585	0.2-0.3						
Metals:								
Αλουμίνιο	2707	0.24		2656,63			643	
- Γυαλισμένα			0.09					
- Μεσαία οξειδία			0.19					
- Βαριά οξειδία			0.31					
430 Ανοξείδωτα	7608	0.11		259,43			1454	
- Γυαλισμένα			0.17					
- Μεσαία οξειδία			0.57					
- Βαριά οξειδία		0.85						
Υγρά:								
Βαμβακέλαιο	961	0.47	0.90					
Φυτικό λάδι	921	0.43	0.90					159
Παραφίνη	754	0.71						399
Νερό	999	1.0	0.93	7,056		2244		100

2.2 Είδη βιομηχανικών ηλεκτρικών θερμαντήρων με υπέρυθρη ακτινοβολία

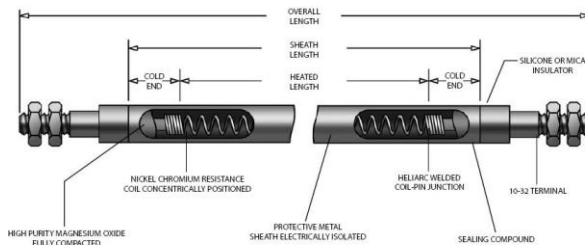
Μερικά είδη βιομηχανικών θερμαντικών συσκευών με την χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι οι κεραμικές αντιστάσεις (Εικόνα 2.2), οι λάμπες και οι σωλήνες χαλαζία (Εικόνα 2.3), οι μεταλλικές αντιστάσεις (Εικόνα 2.4), τα γυμνά θερμοστοιχεία (Εικόνα 2.5) και τα πάνελ θερμότητας από γυαλί και μέταλλο (Εικόνα 2.6).



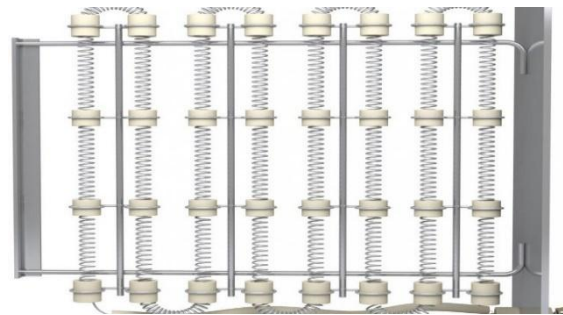
Εικόνα 2.2: Κεραμικές αντιστάσεις



Εικόνα 2.3: Λάμπες και σωλήνες χαλαζία



Εικόνα 2.4: Μεταλλικές αντιστάσεις



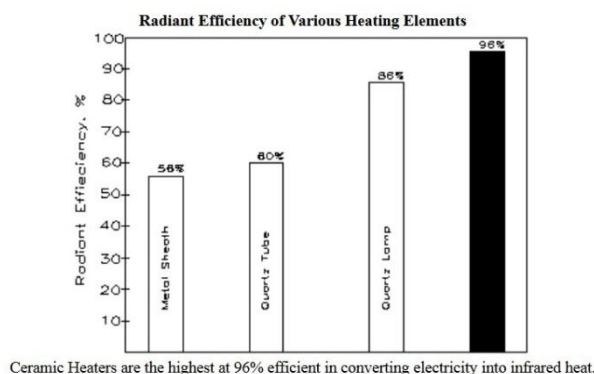
Εικόνα 2.5: Γυμνά θερμοστοιχεία



Εικόνα 2.6: Πάνελ θερμότητας από γυαλί και μέταλλο

2.3 Σύγκριση ηλεκτρικών υπέρυθρων θερμαντικών σωμάτων

Όπως φαίνεται και από την παρακάτω εικόνα σε ότι αφορά την απόδοση, όταν γίνεται σύγκριση ανάμεσα σε όλα τα είδη θερμαντήρων σε σχέση με την αποδοτικότητά τους, την διάρκεια ζωής τους, το εύρος λειτουργίας τους και άλλους παράγοντες, τα κεραμικά στοιχεία και οι φωτοσωλήνες χαλαζία φαίνονται να είναι οι καλύτεροι.



Εικόνα 2.7: Αποδοτικότητα διάφορων θερμαντήρων με την χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας

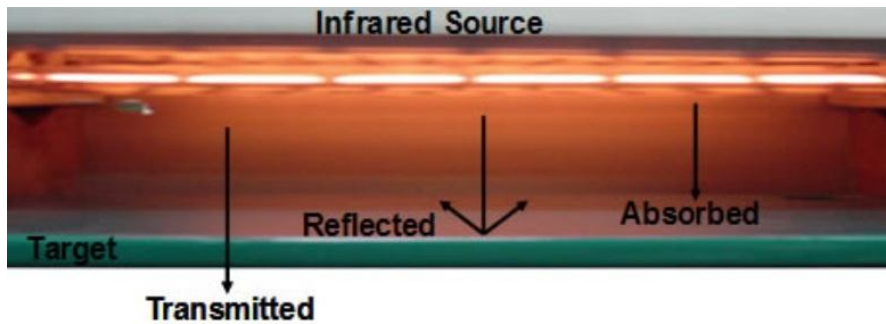
2.4 Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των Υπέρυθρων

Υπάρχουν πολύ παράγοντες που καθορίζουν το εάν και κατά πόσο ένα υπόθεμα θα θερμανθεί κατά την επίδραση υπέρυθρης ακτινοβολίας πάνω του. Καταρχάς η ενέργεια από τις υπέρυθρες μπορεί να απορροφηθεί, να ανακλαστεί ή και να διαπεράσει ένα σώμα. Για να θερμανθεί ένα υπόθεμα από την υπέρυθρη ακτινοβολία θα πρέπει να απορροφήσει μέρος από την προσπίπτουσα αυτή ακτινοβολία. Αφού συμβεί αυτό, η παραγόμενη θερμότητα στην επιφάνεια του σώματος, μεταφέρεται διαμέσου του, λόγω θερμικής αγωγιμότητας από επαφή.

Οι παράγοντες που περιγράφουν την συμπεριφορά των υπέρυθρων κατά την αλληλεπίδραση με ένα υλικό, αναφέρονται ως " Χαρακτηριστικά φάσματος". Εξηγούν σε ποιο βαθμό οι υπέρυθρες ανακλώνται ή απορροφώνται σε διαφορετικά υλικά. Για όλες τις εφαρμογές θέρμανσης, η ταυτοποίηση της υπέρυθρης εκπομπής της πηγής με το φάσμα απορρόφησης του σώματος οδηγεί σε μια θερμική διαδικασία που είναι τόσο αποτελεσματική, όσο και μη ενεργοβόρα.

Η σχέση ανάμεσα στην ανακλαστικότητα και την απορρόφηση ονομάζεται "ικανότητα εκπομπής ακτινοβολίας", για την οποία υπάρχει κλίμακα από το 0 έως το 1 για όλα τα υλικά. Ένα υλικό με τέλεια απορρόφηση υπέρυθρων έχει τιμή 1 και αποκαλείται σκοτεινό σώμα απορρόφησης. Από την άλλη ένα τέλειο ανακλαστικό σώμα έχει συντελεστή 0. Ακολουθεί ενδεικτικός πίνακας (2.2) με τους συντελεστές

εκπομπής για μια σειρά από γνωστά μέταλλα. Όπως φαίνεται πλησιάζουν την τιμή μηδέν τα γυαλισμένα μέταλλα, ενώ αντιθέτως την τιμή 1 τα πολύ απορροφητικά υλικά όπως το ξύλο και το καουτσούκ.



Εικόνα 2.8: Τι μπορεί να συμβεί στην υπέρυθρη ενέργεια που εκπέμπεται

Παρόλο που ο συντελεστής εκπομπής μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το πάχος, τη θερμοκρασία και το μήκος κύματος, εντούτοις, μπορεί να οριστεί κατά προσέγγιση με μια σταθερή τιμή όπως βλέπουμε στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.2: Συντελεστές εκπομπής υπέρυθρης ακτινοβολίας για γνωστά μέταλλα

Approximate Emissivity of Metals			
Materials	Nominal	Polished	Oxidized
Aluminum		0.05	0.15
Brass		0.09	0.60
Cast Iron		0.21	0.70
Copper		0.02	0.60
Galvanized		0.02	0.60
Glass	0.94		
Stainless Steel		0.17	0.85
Steel		0.11	0.75
Rubber	0.86-0.95		
Wood	0.95		

Κάτι άλλο που θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη σε εφαρμογές με υπέρυθρη ακτινοβολία είναι η χρωματική ευαισθησία. Περιγράφει το ρόλο που παίζει στην απορροφητικότητα ή την ανακλαστικότητα της ακτινοβολίας το χρώμα ενός υλικού. Αυτό μπορεί να είναι σημαντικό για χρώματα με υψηλή ανακλαστικότητα όπως το ασημί ή το χρώμα του χρωμίου, αλλά πρέπει να ληφθεί υπόψη και για μερικά λευκά ή κίτρινα χρώματα, μια και έχουν την τάση να αποχρωματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χρωματική ευαισθησία γίνεται τόσο πιο έντονη όσο πιο υψηλές

είναι οι θερμοκρασίες εκπομπής. Για τον λόγο αυτό, οι πομποί βραχέων κυμάτων είναι εκείνοι που θεωρούμε ότι είναι πιο χρωματικά ευαίσθητοι, σε αντίθεση με εκείνους μεγάλων μηκών κύματος.

Διαφοροποιήσεις στην απορρόφηση μπορούν ακόμη να παρατηρηθούν και σε σώματα με ίδιο χρώμα αλλά διαφορετική επιφανειακή υφή (γυαλιστερά, ματ κτλ). Όταν εφαρμόζουμε υπέρυθη ακτινοβολία σε κάποιο υπόθεμα, θα πρέπει να συνυπολογίζουμε και το χρώμα και την επιφανειακή υφή του κατά την διαδικασία αυτή. Για το λόγο αυτό θα ήταν σκόπιμη η παρατήρηση, ενός εύρους τιμών θερμοκρασίας πάνω στο υπόθεμα, ώστε να μπορούν να διαπιστωθούν τα καλύτερα χαρακτηριστικά απορρόφησης για κάποιο συγκεκριμένο χρώμα.

2.5 Σημασία της ανόπτωσης

Ανόπτωση: Στην μεταλλουργία και στην επιστήμη υλικών, είναι μια θερμική κατεργασία που ενεργοποιεί τις φυσικές και μερικές φορές και τις χημικές ιδιότητες ενός υλικού, ώστε να αυξηθεί η ελατότητα και να μειωθεί η σκληρότητά του. Αυτή η επεξεργασία καθιστά το υλικό πιο επεξεργάσιμο. Περιλαμβάνει τη θέρμανση του υλικού πάνω από τη θερμοκρασία επανακρυσταλλοποίησής του, και έπειτα την ψύξη του. Κατά την ανόπτωση, άτομα μετακινούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα και έτσι μειώνεται ο αριθμός των μετατοπίσεων, με αποτέλεσμα την αλλαγή στην ελατότητα και την σκληρότητα. Παρακάτω ακολουθούν μερικά παραδείγματα αναφορικά με τα είδη των ανοπτώσεων, που τα συναντάμε, και πως οι θερμικές αυτές επεξεργασίες επηρεάζουν τα υλικά στα οποία εφαρμόζονται.

2.5.1 Είδη ανόπτωσης

1. **Πλήρης ανόπτωση:** Η διαδικασία περιλαμβάνει θέρμανση σε 30 με 50 βαθμούς Κελσίου πάνω από το όριο της κρίσιμης θερμοκρασίας του υλικού και τη διατήρηση της θερμοκρασίας αυτής για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά, το υλικό ψύχεται αργά μέσα στο φούρνο χωρίς κάποια εξωτερική παρέμβαση. Φύλλα που κατεργάζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, σφυρηλατημένα υλικά, και υλικά που έχουν υποστεί χύτευση από ασάλια μέσης ή υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, απαιτούν πλήρη ανόπτωση.
2. **Ενδιάμεση ανόπτωση:** Αυτή η διαδικασία είναι κατάλληλη κυρίως για υλικά με μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Το υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία λίγο μικρότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του χάλυβα. Ο χάλυβας που επεξεργάζεται σε χαμηλή θερμοκρασία, συνήθως τείνει να αποκτά υψηλή σκληρότητα και χαμηλή ελατότητα, κάτι που τον καθιστά δύσκολο στην επεξεργασία. Η ενδιάμεση ανόπτωση, τείνει να

βελτιώσει αυτά τα χαρακτηριστικά. Συνήθως αυτό γίνεται σε ψυχρά ελάσματα χάλυβα όπως σύρματα από χάλυβα

3. **Ανόπτηση εκτόνωσης:** Μεγάλες χυτεύσεις ή συγκολλημένες δομές, τείνουν να εμφανίζουν εσωτερικές τάσεις που προκαλούνται κυρίως κατά την παρασκευή ενός υλικού ή λόγω ανομοιογενούς ψύξης. Αυτές οι εσωτερικές τάσεις προκαλούν ευθραυστότητα σε μεμονωμένες περιοχές στο καλούπι ή την δομή, που μπορούν να οδηγήσουν σε ξαφνικές καταστροφές ή στην αστοχία ενός υλικού. Κατά την διαδικασία αυτή θερμαίνεται το χυτευτό υλικό στους 650ο Κελσίου. Η θερμοκρασία αυτή διατηρείται για μερικές ώρες και έπειτα επιτρέπεται στο υλικό να ψυχθεί αργά.
4. **Σφαιρική ανόπτηση:** Αυτή η διαδικασία είναι κατάλληλη για κράματα χάλυβα και χάλυβες με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα με σκοπό να βελτιωθεί η δυνατότητα μηχανουργικής επεξεργασίας των υλικών αυτών. Η διαδικασία αυτή τείνει να βελτιώνει την εσωτερική δομή του χάλυβα. Μπορεί να γίνει με 2 τρόπους:
 - a. Το υλικό θερμαίνεται λίγο κάτω από την χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία περίπου, στους 700 βαθμούς, και η θερμοκρασία διατηρείται περίπου για 8 ώρες. Έπειτα αφήνεται να ψυχθεί αργά.
 - b. Διαδοχικές θερμάνσεις και ψύξεις ανάμεσα σε θερμοκρασίες λίγο πάνω και κάτω από το χαμηλότερο κρίσιμο όριο θερμοκρασίας
5. **Ισοθερμική ανόπτηση:** Αυτή είναι η διαδικασία κατά την οποία ο χάλυβας θερμαίνεται πάνω από την υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία. Αυτό προκαλεί τη δομή του χάλυβα να μετατρέπεται ταχύτατα σε δομή ωστενίτη. Έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία κάτω από το χαμηλότερο κρίσιμο σημείο, σε περίπου 600 με 700 βαθμούς, με την χρήση κάποιου ψυκτικού μέσου. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να παραχθεί μια ομογενής δομή στο υλικό. Κυρίως εφαρμόζεται σε κράματα χάλυβα ή σε χάλυβες με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, ώστε να βελτιωθεί η δυνατότητα μηχανουργικής κατεργασίας τους.

2.5.2 Πλεονεκτήματα από την ανόπτηση

Παρακάτω ακολουθεί μια λίστα από τα πλεονεκτήματα που προκαλεί η διαδικασία της ανόπτησης στα υλικά:

- Μαλακώνει το υλικό

- Βελτιώνει και αυξάνει την μηχανική κατεργασιμότητα του υλικού
- Αυξάνει την ελατότητα και ολκιμότητα
- Αυξάνει την αντοχή
- Βελτιώνει την ομοιογένεια στη δομή του υλικού
- Βελτιώνει το μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων κατά πολύ
- Προετοιμάζει το υλικό για περεταίρω θερμικές επεξεργασίες

Όταν έχουμε να κάνουμε με χαλκό, χάλυβα, ασήμι και μπρούτζο, αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται με το να θερμάνουμε το υλικό έως ότου φωτοβολήσει για λίγο, και μετά το αφήνουμε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου με καθαρό αέρα. Ο χαλκός, το ασήμι, και ο μπρούτζος μπορούν να ψυχθούν αργά στον αέρα ή γρήγορα σε νερό, αντίθετα με τα σιδηρούχα μέταλλα, όπως ο χάλυβας, που πρέπει να ψυχθεί αργά για να γίνει η ανόπτηση. Με αυτόν τον τρόπο το μέταλλο μαλακώνει και προετοιμάζεται για περεταίρω επεξεργασία όπως η μορφοποίηση, η σφυρηλάτηση ή η διαμόρφωση.

2.5.2.1 Στην υαλουργία

Μια από τις πιο χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των γυαλιών, είναι το πως αντιδρούν στις διαφοροποιήσεις θερμοκρασίας. Όταν θερμαίνονται, διαστέλλονται ενώ όταν ψύχονται συστέλλονται, επεξεργασίες που δημιουργούν εσωτερικές φορτίσεις κυρίως ανάμεσα στα εσωτερικά σημεία και την επιφάνεια όπου και μπορούν να παρουσιαστούν οι μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις στη θερμοκρασία.

Για να εκτονωθούν αυτές οι φορτίσεις, που μπορούν να οδηγήσουν σε ρωγμή σε θερμοκρασία δωματίου, είναι απαραίτητο να ψυχθεί το γυαλί με ελεγχόμενο τρόπο και προεπιλεγμένο ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας. Αυτό επιτρέπει την επιφάνεια και το εσωτερικό να ψυχθούν ομοιογενώς. Αυτή λοιπόν η διαδικασία ελεγχόμενης μείωσης της θερμοκρασίας του γυαλιού ώστε να ανακουφιστούν εσωτερικές φορτίσεις ονομάζεται επίσης "**ανόπτηση**".

Η ανόπτηση είναι διαδικασία δύο βημάτων :

1. Εμβάπτιση του γυαλιού σε υψηλή θερμοκρασία για ένα χρονικό διάστημα
2. Ψύξη του γυαλιού αργά ώστε να εκτονωθούν οι εσωτερικές φορτίσεις που παρουσιάστηκαν κατά την δημιουργία του.

Η διαδικασία θα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε ελεγχόμενης θερμοκρασίας κλίβανο. Το γυαλί θερμαίνεται έως ότου η θερμοκρασία φτάσει στο σημείο όπου εκτονώνονται οι εσωτερικές φορτίσεις. Αυτό είναι ένα σημείο κατά το οποίο το γυαλί είναι ακόμη αρκετά σκληρό για να αποδιάρθρωθεί, αλλά μαλακό αρκετά

ώστε οι φορτίσεις να εκτονωθούν. Το τεμάχιο μετά αφήνεται στη θερμοκρασία αυτή έως ότου εξισορροπηθεί σε όλο το εύρος της μάζας του. Ο χρόνος που είναι απαραίτητος γι' αυτό το βήμα, διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του γυαλιού και το μέγιστο πάχος του.

Το γυαλί έπειτα ψύχεται αργά με προκαθορισμένο ρυθμό ψύξης, έως ότου η θερμοκρασία του είναι κάτω από τη χαμηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης υάλου. Μετά από αυτό, η θερμοκρασία μπορεί να πέσει αργά με ασφάλεια σε θερμοκρασία δωματίου, με ρυθμό που περιορίζεται από τη θερμοχωρητικότητα, το πάχος, τη θερμική αγωγιμότητα και τον συντελεστή θερμικής διαστολής του γυαλιού.

Το γυαλί που δεν έχει υποστεί την διαδικασία ανόπτησης, είναι πιθανό να κάνει ρωγμή, ή να θρυμματίσει σε μικρή μεταβολή θερμοκρασίας ή με κάποια μικρή μηχανική φόρτιση. Είναι λοιπόν σημαντική η ανόπτηση στα γυαλιά σε σχέση με την ανθεκτικότητά τους. Εάν δεν έχει υποστεί ανόπτηση, θα διατηρεί εσωτερικές φορτίσεις που έχουν δημιουργηθεί κατά την ψύξη του σε νερό, και θα εξακολουθεί να είναι σημαντικά μειωμένη η συνολική αντοχή του. Κανείς δεν μπορεί να προβλέψει πότε ένα γυαλί θα υποστεί ρωγμή ή θα θρυμματιστεί, αλλά είναι βέβαιο ότι κάποια στιγμή θα συμβεί.

Όταν το γυαλί διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία για ένα χρονικό διάστημα, αυτό αποκαλείται θερμικός εμποτισμός (soaking). Ο θερμικός εμποτισμός του γυαλιού σε υψηλή θερμοκρασία έχει το πλεονέκτημα ότι με αυτόν απαιτείται λιγότερος χρόνος για να εκτονωθούν οι φορτίσεις, αλλά ταυτόχρονα υπάρχει ο κίνδυνος να θερμανθεί τόσο πολύ, ώστε να παραμορφωθεί είτε από το ίδιο του το βάρος είτε να κολλήσει κάπου. Το γυαλί θα χρειαστεί να ψυχθεί μέσω ενός μεγάλου εύρους διαδοχικών θερμοκρασιών και αυτό απαιτεί περισσότερο χρόνο από ότι εάν είχε υποστεί ανόπτηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Ο θερμικός εμποτισμός σε χαμηλότερη θερμοκρασία πλεονεκτεί ως προς το ότι, απαιτείται λιγότερος χρόνος ψύξης, αλλά χρειάζεται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα θερμικού εμποτισμού ώστε να εκτονωθούν οι φορτίσεις. Εάν εμποτιστεί θερμικά σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι πρέπει, δεν θα εκτονωθούν οι φορτίσεις, όσο χρόνο και να παραμείνει σε αυτή την κατάσταση.

Αφού το γυαλί έχει εμποτιστεί θερμικά για το κατάλληλο χρονικό διάστημα, όλες οι εσωτερικές φορτίσεις που δημιουργήθηκαν κατά την κατασκευή του, θα εκτονωθούν, αλλά μερικές θα εμφανιστούν ξανά κατά την ψύξη. Όσο γρηγορότερα ψύχεται το γυαλί, τόσο περισσότερες εσωτερικές φορτίσεις θα αποκτήσει.

Η θερμοκρασία ανόπτησης για κάθε γυαλί είναι στην πραγματικότητα ένα εύρος τιμών. Στο υψηλότερο σημείο του εύρους αυτού, αντιστοιχεί μια

θερμοκρασία κάτω από ένα όριο ασφαλείας, ώστε να μην προκύψει καμίας μορφής παραμόρφωση. Το χαμηλό όριο, αντιστοιχεί σε μια τέτοια θερμοκρασία τόσο αρκετά υψηλή, ώστε ο θερμικός εμποτισμός να είναι αποτελεσματικός μέσα σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα. Οι συνήθεις θερμοκρασίες που επιλέγονται για κάθε τύπο γυαλιού, είναι ένας συμβιβασμός ανάμεσα στα κατάλληλα πάνω και κάτω όρια αυτά, χωρίς η ακριβής τιμή να είναι πολύ σημαντική. Πιο σημαντικό είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας σε σταθερή τιμή για ένα χρονικό διάστημα, πριν ξεκινήσει η αργή διαδικασία ψύξης σε θερμοκρασία δωματίου.

Καθώς το γυαλί ψύχεται, η επιφάνεια πάντα θα ψύχεται συντομότερα από ότι το εσωτερικό. Όμως, όσο ψύχεται συστέλλεται και εάν ο ρυθμός ψύξης της επιφάνειας είναι πολύ πιο γρήγορος από αυτόν στο εσωτερικό, το γυαλί θα συστέλλεται ταχύτερα εξωτερικά από ότι εσωτερικά, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται εσωτερικές φορτίσεις. Εάν είναι υπερβολικές αυτές οι φορτίσεις το γυαλί σπάει. Όσο πιο αργά ψυχθεί το γυαλί τόσο λιγότερες φορτίσεις θα δημιουργηθούν λόγω μικρότερων θερμοκρασιακών διαφοροποιήσεων στο σύνολο της μάζας του.

Η ψύξη του γυαλιού είναι περισσότερο σημαντική ανάμεσα στην θερμοκρασία ανόπτησης και στο όριο καταπόνησης. Όπως περιγράφηκε, το γυαλί θα δημιουργήσει εσωτερικές φορτίσεις κατά την ψύξη. Το όριο καταπόνησης είναι στην θερμοκρασία εκείνη κατά την οποία κάθε φόρτιση που θα προκύψει λόγω ψύξης του γυαλιού, θα είναι προσωρινή. Κάθε φόρτιση που θα προκύψει πάνω από εκείνη τη θερμοκρασία, θα είναι μόνιμη. Αφού το γυαλί σταθεροποιήσει τη θερμοκρασία του, σε θερμοκρασία δωματίου, οι προσωρινές εσωτερικές φορτίσεις εξαλείφονται.

Για το λόγο αυτό, μπορεί να επιταχυνθεί ο χρόνος ψύξης κάτω από τη θερμοκρασία ορίου καταπόνησης, για να μην υπάρχει ανησυχία ότι αυτές οι φορτίσεις που θα προκύψουν, θα σπάσουν το γυαλί μελλοντικά. Παρόλα αυτά, υπερβολικά ταχύς ρυθμός ψύξης, μπορεί να σπάσει το γυαλί λόγω θερμικού σοκ. Το όριο καταπόνησης αυτό για τα γυαλιά διαφέρει ανάμεσα σε διάφορους κατασκευαστές αλλά ανάμεσα και σε διαφορετικά χρώματα του ίδιου κατασκευαστή.

2.5.3 Ανόπτηση ημιαγωγών

Η ανόπτηση ημιαγωγών είναι μια διαδικασία που πραγματοποιείται σε φούρνο με υψηλή θερμοκρασία. Εκτονώνει φορτίσεις στο υλικό, ενεργοποιεί προσμίξεις ιόντων, μειώνει δομικές ανωμαλίες και πιέσεις και ελαττώνει επιφανειακά φορτία.

Η ανόπτηση σε φούρνο, είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται σε μια συσκευή δημιουργίας ημιαγωγών, κατά την οποία θερμαίνονται πολλαπλά πλακίδια (wafers) ημιαγωγών, με σκοπό να επηρεαστούν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Θερμικές επεξεργασίες έχουν σχεδιαστεί για να επιτύχουν διαφορετικά αποτελέσματα. Τα υποθέματα μπορούν να θερμανθούν με σκοπό να ενεργοποιηθούν προσμίξεις ιόντων, να αλλάξουν οι διεπαφές από επίστρωση σε επίστρωση ή από επίστρωση σε υπόθεμα, να πυκνώσουν τα στρώματα εναπόθεσης, να αλλάξουν την κατάσταση κορεσμού στις επιστρώσεις, να επισκευάσουν φθορές από εμφυτεύσεις, να μετακινήσουν προσμίξεις ή να τις οδηγήσουν από μια επίστρωση σε άλλη ή από μια επίστρωση στο υπόθεμα. Η ανόπτηση σε φούρνο μπορεί να ολοκληρωθεί με περαιτέρω βήματα, όπως οξειδώσεις, ή μπορεί να ολοκληρωθεί και ως έχει.

Η ανόπτηση σε φούρνο, πραγματοποιείται από εξοπλισμό ειδικά κατασκευασμένο ώστε να θερμαίνει πλακίδια ημιαγωγών. Οι φούρνοι αυτοί είναι ικανοί να επεξεργάζονται πολλαπλά πλακίδια ταυτόχρονα, αλλά κάθε διαδικασία μπορεί να κρατήσει από αρκετές ώρες μέχρι και μια ημέρα.

Η κατασκευή ωμικών επαφών συχνά περιλαμβάνει ένα βήμα με υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε τα προσπίπτοντα μέταλλα να γίνουν είτε κράμα με τον ημιαγωγό, είτε η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία να ελαττώσει τον συντελεστή ειδικής αντίστασης στην επιφάνεια συγκόλλησης. Στην περίπτωση του πυριτίου, κάποιος μπορεί να εναποθέσει κάποιο μέταλλο όπως το αλουμίνιο και να αποκτήσει μια εύλογη ωμική επαφή. Παρόλα αυτά, περεταίρω ανόπτηση στους 475⁰ Κελσίου σε ατμόσφαιρα μειωμένης συγκέντρωσης μίγματος υδρογόνου (H) αζώτου (N) (20:1 N₂/H₂) θα βελτιώσει περισσότερο την ειδική αντίσταση της επαφής. Η θερμοκρασία επιλέγεται κάτω από την θερμοκρασία τήξης της διεπαφής πυριτίου-αργιλίου (Si/Al). Ανόπτηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες προκαλεί τη δημιουργία κράματος πυριτίου-αργιλίου (Si/Al) που με τη σειρά του προκαλεί οπές στο πυρίτιο. Το φαινόμενο αυτό επίσης αποκαλείτε "spiking" δηλαδή η δημιουργία οπών, και όταν εισχωρεί κανείς κάτω από μια p-n διεπαφή, αυτά τα spikes μειώνουν δραματικά την ποιότητά της. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό είτε με τη μορφή ενισχυμένου ρεύματος διαρροής, είτε με τη μορφή μειωμένης τάσης κατωφλίου.

Η χρήση ελεγχόμενης ατμόσφαιρας, αποτρέπει περεταίρω οξειδώσεις του μετάλλου κατά την ανόπτηση. Ταυτόχρονα μειώνει τις οξειδώσεις στις διεπιφάνειες ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό. Το αλουμίνιο που εναποτίθεται σε χαμηλής εμφύτευσης πυρίτιο ($<10^{15}\text{cm}^{-3}$) τείνει να σχηματίζει φράγμα Schottky, έτσι ώστε να πλεονεκτεί, αφού μπορεί να προσφέρει μια περισσότερο εμφυτευμένη περιοχή της επαφής κάτω από το μέταλλο στο οποίο εφάπτεται. Το

μικρό ύψος του φράγματος μπορεί να υπερκεραστεί με θερμιονική εκπομπή, ενώ η αντίσταση της επαφής βελτιώνεται περαιτέρω με την δημιουργία φράγματος σήραγγας, χρησιμοποιώντας εκφυλισμένα, σε εμφυτεύσεις, επίπεδα επαφής.

Οι επαφές που χρειάζονται για να συνθέσουν ημιαγωγούς, απαιτούν λίγη περισσότερη προσοχή. Το να επιλεχτεί το υλικό με το κατάλληλο έργο εξαγωγής, ίσως να μην είναι αρκετό ώστε να παραχθεί η επιθυμητή τιμή ωμικής αντίστασης της επαφής. Αυτό προκαλείται με την απομάκρυνση της ενέργειας Fermi από την διεπιφάνεια, λόγω των πολλών διαφορετικών επιφανειακών ποσοστών ενέργειας στην διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού. Αυτό αφήνει μόνο την επαφή σήραγγας, σαν μια βιώσιμη επαφή χαμηλής ηλεκτρικής αντίστασης.

Για να βελτιωθεί περαιτέρω η επαφή σήραγγας, προστίθενται ιόντα όπως του Γερμανίου (Ge), στην περίπτωση n-επαφής, και ψευδαργύρου (Zinc) στην περίπτωση p- επαφής, στο μέταλλο. Ανόπτηση στους 400°C σε αντιοξειδωτικό περιβάλλον για δέκα λεπτά, προκαλεί στα εμφυτευμένα ιόντα να γίνουν κράμα με τον ημιαγωγό έτσι ώστε να σχηματιστεί μια λεπτή, υψηλής συγκέντρωσης σε εμφυτευμένα ιόντα περιοχή, όπως ακριβώς είναι επιθυμητό σε επαφές σήραγγας.

Τα τελευταία χρόνια, όλο και περισσότερο, οι ανοπτήσεις σε φούρνο αντικαθίστανται από την λεγόμενη Ταχεία Θερμική Ανόπτηση (Rapid Thermal Annealing ή RTA), ή από την Ταχεία Θερμική Επεξεργασία (Rapid Thermal Processing ή RTP). Ο λόγος είναι ότι, στις ανοπτήσεις σε φούρνο, τα μεγάλα χρονικά διαστήματα που κρατάει ο κάθε θερμικός κύκλος, κάνουν τα εμφυτευμένα ιόντα που έχουν ενεργοποιηθεί (ιδιαίτερα το Βόριο (B)), να διαχέονται περισσότερο από το επιθυμητό. Με RTA ή RTP επεξεργασία διορθώνεται αυτό, με το να υπάρχουν θερμικοί κύκλοι για κάθε πλακίδιο σε κλίμακα λεπτών, αντί ωρών που έχουμε στις ανοπτήσεις σε φούρνο.

Η Ταχεία Θερμική Ανόπτηση (Rapid Thermal Annealing ή RTA), είναι υποπερίπτωση της Ταχείας Θερμικής Επεξεργασίας (Rapid Thermal Processing ή RTP). Είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται σε συσκευές κατασκευής ημιαγωγών, όπου θερμαίνεται ένα μόνο πλακίδιο τη φορά έτσι ώστε να επηρεαστούν οι ηλεκτρικές του ιδιότητες.

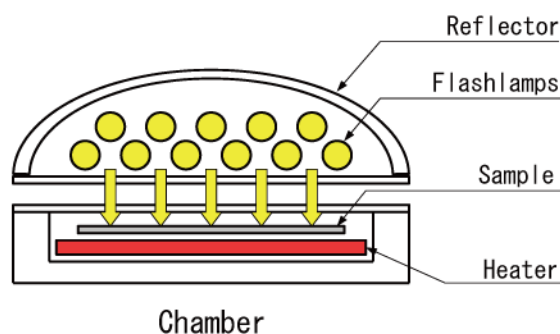
Η Ταχεία Θερμική Ανόπτηση (RTA) πραγματοποιείται με εξοπλισμό που θερμαίνει ένα και μόνο πλακίδιο τη φορά, με την χρήση είτε λαμπτήρων είτε με αντιστάσεις και θερμικές εστίες που έρχονται πολύ κοντά στο πλακίδιο. Σε αντίθεση με τις ανοπτήσεις σε φούρνο, κρατάνε λίγο, και επεξεργάζονται κάθε πλακίδιο μέσα σε λεπτά. Για να επιτευχθεί σύντομο χρονικό διάστημα διάρκειας μιας ανόπτησης, γίνονται συμβιβασμοί στα όρια θερμοκρασιών, στην ομοιογένεια

της διαδικασίας, στις μετρήσεις θερμοκρασιών και τον έλεγχό τους, και στις εσωτερικές φορτίσεις που παρουσιάζονται στο πλακίδιο.

RTP επεξεργασίες βρίσκουν εφαρμογή σε ένα άλλο πεδίο – την κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Σε αυτές τις επεξεργασίες, προκαλείται μια αύξηση στην θερμοκρασία του ημιαγωγικού υλικού με την απορρόφηση ακτινοβολίας και χρησιμοποιούνται σε διάφορα βήματα της κατασκευής φωτοβολταϊκών κυψελίδων, συμπεριλαμβανομένων της διάχυσης φωσφόρου για την δημιουργία n-p διεπαφών, την αποβολή προσμείξεων, την διάχυση υδρογόνου για τις προσμείξεις, την σταθεροποίηση ατελειών, και το σχηματισμό επαφών από μεταξοτυπία χρησιμοποιώντας μελάνι από Άργυρο (Ag) εμπρός και από Αλουμίνιο (Al) πίσω από την επαφή αντίστοιχα.

Γενικά, η ανάπτυξη ημιαγωγών έχει ως ορίζοντα την επίτευξη υψηλότερων συγκεντρώσεων και μεγαλύτερης ταχύτητας λειτουργίας των διεπαφών. Αυτές οι προσπάθειες απαιτούν τεχνολογία που βασίζεται στο σχηματισμό, λεπτών ημιαγωγικών στρωμάτων.

Τα ημιαγωγικά στρώματα σχηματίζονται με την έγχυση “ανωμαλιών” (ετερογενή στοιχεία), σε πλακίδια απλού ημιαγωγού μια διαδικασία γνωστή και ως “ντοπάρισμα” (πρόσμειξη). Στη συνέχεια, ενεργοποιούνται αυτές οι ανωμαλίες με θερμική επεξεργασία, ώστε να διορθωθεί η τροποποιημένη κρυσταλλική δομή. Εάν η θερμότητα εισχωρήσει πολύ βαθιά, οι ανωμαλίες θα διαχυθούν σε βαθύτερα στρώματα, σχηματίζοντας ένα παχύ ημιαγωγικό στρώμα. Η ανόπτηση με ακτινοβολία περιορίζει τη θερμική επεξεργασία στο επιφανειακό στρώμα, αποτρέποντας την διάχυση των ατελειών και έτσι επιτρέπει την παραγωγή πάρα πολύ λεπτών κατάλληλων ημιαγωγικών στρωμάτων.



Εικόνα 2.9: Φούρνος ανόπτησης

Η ανόπτηση με ακτινοβολία μοιάζει ελπιδοφόρα και για την χρήση της στην κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων λεπτής μεμβράνης από φτηνά υλικά. Δεν συμπεριλαμβάνουν ακριβό πυρίτιο ή σπάνια μέταλλα, επειδή είναι μηδαμινή η

επίδρασή της ανόπτησης στα υποστρώματα κατά την κρυσταλλοποίηση με θερμική επεξεργασία.

Λόγω των μηδανικών επιπτώσεων στα υποστρώματα, η ανόπτηση με ακτινοβολία είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την ανά-κρυσταλλοποίηση μεμβρανών PZT (σιδηρουχοηλεκτρικών υλικών) κατά την κατασκευή σιδηρουχοηλεκτρικών πυκνωτών που υπάρχουν στις αντίστοιχες κάρτες μνήμης και χρησιμοποιούνται σε κάρτες IC και σε φορητές συσκευές. Επίσης χρησιμοποιείται στην θερμική επεξεργασία διάφανων αγώγιμων στρωμάτων οξειδίων μετάλλων όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ή το οξείδιο του Ινδίου εμποτισμένο με κασσίτερο (ITO) σε διαφορετικά υποστρώματα. Τέλος, στην θερμική επεξεργασία στρωμάτων πυριτίου (Si) ή Γερμανίου (Ge) σε διαφορετικά υποστρώματα, σε 3C-SiC/Si πολυστρωματικά συστήματα κ.α.

2.6 Ανόπτηση με τη χρήση λαμπτήρων ως πηγή θερμότητας - Μέτρηση θερμότητας διάφορων λαμπτήρων

Ένας από τους πιο θεμελιώδεις νόμους της φυσικής, είναι η αρχή Διατήρησης της Ενέργειας. Αυτό απλά δηλώνει ότι η ενέργεια ούτε δημιουργείται αλλά και ούτε καταστρέφεται ποτέ, απλά αλλάζει μορφή. Έτσι λοιπόν, όταν ανάβουμε μια λάμπα 100W, τόση ακριβώς ηλεκτρική ενέργεια, μετατρέπεται σε φως και θερμότητα. Παρόλα αυτά, μερικοί λαμπτήρες είναι πιο αποδοτικοί από άλλους για την παραγωγή φωτός. Αυτό έχει να κάνει με το ποσοστό της ενέργειας που μετατρέπεται σε φως και το ποσοστό εκείνο που "χάνεται" ή καταναλώνεται με την μορφή θερμότητας.

Μια λυχνία πυρακτώσεως για παράδειγμα, είναι μια πολύ ενεργοβόρα λάμπα, αφού μόλις το 2,1% της ενέργειάς που καταναλώνει μετατρέπεται σε φως, ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε θερμότητα. Μια λάμπα αλογόνου είναι ελαφρώς καλύτερη με ποσοστό 3,5% της ενέργειας που καταναλώνει να μετατρέπεται σε φως. Οι λάμπες φθορισμού θεωρητικά έχουν 8.2% συντελεστή απόδοσης, που είναι περίπου ίδιος και με τις λυχνίες ατμών υδραργύρου. Επομένως το είδος και η ισχύς ενός λαμπτήρα καθορίζει και το βαθμό απόδοσής του.

Σύμφωνα με τα παραπάνω θα ήταν σκόπιμο να διερευνηθεί η σχέση ανάμεσα στην κατανάλωση ενέργειας και την μετατροπή της σε φως και θερμότητα (και με τι αναλογία). Για το λόγο αυτό παρουσιάζεται η παρακάτω πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 2.10: Διάφορα είδη λαμπτήρων

2.7 Σχέση ανάμεσα στην κατανάλωση ενέργειας και την μετατροπή της σε φως και θερμότητα

Για να παρατηρηθεί πια η σχέση ανάμεσα στην κατανάλωση ενέργειας και την μετατροπή της σε φως και θερμότητα (και με τι αναλογία) πραγματοποιήθηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία διαδικασία από τον Bob MacCargar τον Ιανουάριο του 2006 (σχετική ανάρτηση στο διαδίκτυο).

Κατά την διάρκεια του πειράματος, χρησιμοποιήθηκε ένας "θερμοσυλλέκτης" αποτελούμενος από ένα μικρό μεταλλικό δίσκο βαμμένο με ματ μαύρο χρώμα, το οποίο θεωρείται η πιο αποδοτική μορφή υλικού για την απορρόφηση φως και θερμικής ενέργειας. Τοποθετήθηκε πάνω από ένα λευκό κομμάτι φελιζόλ ώστε να μη απορροφηθεί πολύ ενέργεια. Το υπόθεμα τοποθετήθηκε στα 30cm από την φωτεινή πηγή. Συλλέχτηκαν δεδομένα κάθε 2, 5 και 10 λεπτά, με τη χρήση θερμομέτρου υπερύθρων.



Εικόνα 2.11: Πειραματική διάταξη

Επίσης πάρθηκαν μετρήσεις της βάσης των λαμπτήρων για την διερεύνηση των απωλειών ενέργειας εκεί. Όλη η κατασκευή αφηνόταν να ψυχτεί πριν την επόμενη μέτρηση.



Εικόνα 2.12: Θερμόμετρο υπέρυθρων

Από την παραπάνω πειραματική διαδικασία προέκυψε ο πίνακας τιμών που ακολουθεί και δείχνει διάφορες μάρκες και τεχνολογίες λαμπτήρων και τη θερμοκρασία που ανέπτυσαν κατά την χρήση τους σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

Πίνακας 2.3: Λαμπτήρες και θερμοκρασία ανά μονάδα χρόνου και τεχνολογία

MAKE	WATTS	TYPE of BULB	TEMP (°F) @ 12"			TEMP (°F) of Lamp Fixture		
			min	5 min	10 min	2 min	5 min	10 min
ZooMed	150	Infra-red Spot	49	159	171	77	80	82
ZooMed	160	MV Flood 'Powersun'	96	106	115	85	95	102
Westron	160	MV Flood 'MegaRay SB'	98	112	128	74	77	84
ESU	150	Incandescent 'Nocturnal BL'	143	164	165	100	118	118
ESU	150	Incandescent 'Brightlight'	191	209	218	75	77	79
ZooMed	150	Flood 'Basking Lamp'	181	186	195	105	114	123
ZooMed	100	MV Flood 'Powersun'	118	131	136	98	116	118

T Rex	100	MV Spot 'Active UV Heat'	93	114	136	84	102	113
ESU	100	Incandescent 'Nightlight'	134	150	152	78	80	83
ESU	100	Incandescent 'Brightlight'	165	188	194	77	79	81
ACE	100	Halogen Flood	205	226	226	77	82	86
ZooMed	100	Ceramic Heat Emitter	101	127	140	75	99	104
GE	100	Halogen Spot Lamp	158	257	271	75	82	87
GE	100	Halogen Flood Lamp	128	178	187	74	86	88
GE	75	Incandescent Spot 'Black Light'	92	101	103	89	96	97
GE	60	Incandescent 'Black Light'	102	109	112	93	94	105
GE	60	Incandescent Clear Glass	169	176	178	75	81	86
Westron	60	Inline MV Flood Lamp	95	97	103	90	93	98
Westron	60	Inline MV Spot Lamp	130	146	150			
Westron	60	Heat Emitter	98	112	130	77	79	80

GE	50	Halogen Spot Lamp	185	193	196	76	85	88
GE	50	Halogen Flood Lamp	123	138	141	74	78	81

Από τις παραπάνω τιμές γίνεται φανερό πόση μεγάλη διαφορά σε παραγωγή θερμότητας προκύπτει για παράδειγμα ανάμεσα σε ένα λαμπτήρα 60 watt ατμών υδραργύρου και έναν αλογόνου.

Αναφορές κεφαλαίου:

- [1] <http://www.reptileuvinfo.com/html/watts-heat-lights-lamp-heat-output.html>
- [2] Bob MacCargar January 2006 Watts, Heat and Light : Measuring The Heat Output of Different Lamps
- [3] Liew, S. C. "Electromagnetic Waves". Centre for Remote Imaging, Sensing and Processing. Retrieved 2006-10-27.
- [4] Reusch, William (1999). "Infrared Spectroscopy". Michigan State University. Retrieved 2006-10-27.
- [5] "Near, Mid and Far-Infrared". NASA IPAC. Retrieved 2007-04-04.
- [6] "Fundamentals of Heat Transfer" Incropera and DeWitt

3. Εναπόθεση και χαρακτηρισμός διάφανων αγώγιμων οξειδίων (Transparent conductive oxides ή TCO) για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές

Στις μέρες μας, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστήμη και στην τεχνολογία όσον αφορά φωτοβολταϊκές εφαρμογές (Φ/Β), οργανικά (OPV) και υβριδικά φωτοβολταϊκά συστήματα, φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, πολυκρυσταλλικές συσκευές, μονάδες υδρογόνου, ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, οθόνες αφής ακόμη και συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα παραπάνω καθιστούν αναγκαία την αναζήτηση τεχνικών ανάπτυξης υλικών φιλικών προς το περιβάλλον αλλά και χαμηλού κόστους, τέτοιες ώστε να επιτρέπουν την κατασκευή κατάλληλων υλικών και τεχνολογιών σε μεγάλη κλίμακα για την ενσωμάτωσή τους σε επίπεδο βιομηχανικής παραγωγής. Σκοπός είναι η εν δυνάμει βελτιστοποίηση των προϊόντων και διαδικασιών, έτσι ώστε να είναι δυνατή η παραγωγή τους με χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα και με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Στις περισσότερες από τις οπτοηλεκτρονικές και φωτονικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα τα Φ/Β συστήματα, καθοριστικό ρόλο στην απόδοσή τους παίζουν τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται. Σε τέτοιες εφαρμογές απαιτούνται πολύ συχνά διάφανα ηλεκτρόδια, έτσι ώστε να επιτρέπουν στο φως να τα διαπεράσει, αλλά ταυτόχρονα να μπορούν να λειτουργήσουν και ως ωμικές επαφές.

Τα πιο διαδεδομένα υλικά που χρησιμοποιούνται για να παίξουν αυτό το ρόλο είναι τα οξειδία των μετάλλων. Ο όρος "διάφανα αγώγιμα οξειδία (TCO)" αναφέρεται σε τροποποιημένα ημιαγωγικά οξειδία που έχουν ενεργειακό διάκενο (band gap) αρκετά μεγάλο (της τάξης των 3 eV). Έτσι έχουν την δυνατότητα να είναι διάφανα στην περιοχή του ορατού και να παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα, έτσι ώστε να μπορούν να προσομοιάσουν ικανοποιητικά την συμπεριφορά των μετάλλων. Η υψηλή τους αγωγιμότητα προκαλεί και υψηλή ανακλαστικότητα κυρίως κοντά στο υπέρυθρο φάσμα.

Τα υλικά που παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σχεδόν όση και τα μέταλλα, αλλά ταυτόχρονα έχουν και υψηλή οπτική διαπερατότητα (διαφάνεια) στο ορατό φάσμα ταξινομούνται ως διάφανοι αγωγοί. Αποτελούν ένα ιδιαίτερα ενδιαφέροντα τομέα της επιστήμης υλικών, αφού συνδυάζουν ιδιότητες και μετάλλων, που έχουν υψηλή αγωγιμότητα και ανακλαστικότητα στο υπέρυθρο, και διηλεκτρικών που κατά κανόνα έχουν υψηλή ορατή διαφάνεια.

Ο συνδυασμός ιδιοτήτων που κατέχουν τα οξειδία των μετάλλων, τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα σε πλήθος εφαρμογών. Στις μέρες μας, λεπτά υμένα με επίστρωση διάφανων αγώγιμων υλικών χρησιμοποιούνται σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές όπως οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD), φωτοβολταϊκά στοιχεία, ή ακόμη και ως διαπερατή πύλη στους αισθητήρες των φωτογραφικών μηχανών (CCD).

Ταυτόχρονα οι φασματικές τους ιδιαιτερότητες (υψηλή διαφάνεια στο ορατό φάσμα, υψηλή ανακλαστικότητα στο υπέρυθρο και χαμηλή θερμική ακτινοβολία) τα καθιστούν χρήσιμα για την δημιουργία καθρεπτών ή για την χρήση τους σε ηλιακούς θερμοσίφωνες, λαμπτήρες νατρίου κα. Επίσης λόγω της πολύ καλής μηχανικής και χημικής σταθερότητά τους, χρησιμοποιούνται στην δημιουργία προστατευτικών επιστρώσεων αντιστατικών στρωμάτων σε φακούς γυαλιά και μπουκάλια.

Οι διάφανοι αγωγοί, ταξινομούνται προσεγγιστικά, σε δυο κύριες κατηγορίες: τα λεπτά μεταλλικά υμένα και τα ημιαγωγικά οξειδία μετάλλων.

Τα λεπτά μεταλλικά υμένα οφείλουν να είναι πολύ μικρού πάχους (<5nm), γιατί διαφορετικά δεν επιτυγχάνεται η επιθυμητή μεγάλη διαφάνεια. Τέτοια μπορούν να είναι λεπτές επιστρώσεις Zn (ψευδαργύρου), Al (αλουμινίου) ή Au (χρυσού). Τα ημιαγωγικά υλικά οξειδίων μετάλλων παρασκευάζονται σε κατάλληλες συνθήκες και εμπλουτίζονται με κατάλληλα υλικά πρόσμιξης (διαδικασία doping), ώστε να αναδείξουν τις διαφανείς αγώγιμες ιδιότητες τους. Οι ιδιότητες αυτές είναι άμεσα εξαρτώμενες από τις προσμίξεις αυτές και την στοιχειομετρία των επιστρώσεων. Τα ποιο διαδεδομένα διαφανή αγώγιμα οξειδία είναι: In_2O_3 , SnO_2 , και ZnO , με προσμίξεις με στοιχεία όπως Sn, Sb, F, Al, N_2 .

Τα διάφανα αγώγιμα οξειδία (TCO) έχουν μεγάλη εφαρμογή τα τελευταία τριάντα- σαράντα χρόνια, όμως παρόλη την μεγάλη έρευνα που έχει γίνει στο πεδίο αυτό, παραμένουν μεγάλα αναπάντητα ερωτήματα και στο πεδίο της θεωρίας αλλά και της εφαρμογής.

Υπάρχουν δύο τρόποι για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση των TCOs: είτε να ανακαλυφθούν νέα καλύτερα υλικά, είτε να βρεθούν καλύτεροι τρόποι λειτουργίας και βελτίωσης των ήδη υπάρχοντων υλικών. Έτσι υπάρχει η απαίτηση

να γίνεται περισσότερη έρευνα στα υλικά αυτά, ώστε να καταστεί δυνατή και η μαζικότερη παραγωγή αλλά και η χρήση τους από τη βιομηχανία.

Τα TCOs είναι στην ουσία ημιαγωγοί με κατάλληλο ενεργειακό χάσμα (band gap), που έχουν υψηλή συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητάς τους. Αυτοί οι φορείς προκύπτουν είτε από τις ατέλειες στο υλικό είτε από εξωγενή υλικά που έχουν προκύψει από πρόσμειξη. Η υψηλή συγκέντρωση φορέων όμως (τα υλικά υποτίθεται ότι είναι n-τύπου για ηλεκτρόνια ή p-τύπου αν πρόκειται για οπές) προκαλεί την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και στις ορατές και στις υπέρυθρες περιοχές του φάσματος του φωτός.

Ένα TCO πρέπει οπωσδήποτε να παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικά. Θα πρέπει δηλαδή να έχει και πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και να παρουσιάζει υψηλές τιμές οπτικής διαπερατότητας. Όταν μειώνεται η ειδική αντίσταση, συνήθως αυτό σημαίνει αύξηση στην συγκέντρωση των φορέων και βελτίωση στην ευκινησία τους. Η αύξηση των φορέων φορτίου όμως, οδηγεί στην αύξηση της απορρόφησης στο ορατό φάσμα. Αντίθετα η αύξηση της ευκινησίας δεν επιφέρει καμία αρνητική επίδραση. Έτσι για να επιτευχθεί αύξηση στην ευκινησία, απαιτείται βελτίωση στις οπτικές ιδιότητες των υμενίων.

Στις μέρες μας, για την κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων υψηλής απόδοσης χρειάζονται όχι μόνο υλικά με υψηλές τιμές αγωγιμότητας αλλά και με χαμηλές. Τα υμένια υψηλής ειδικής αντίστασης, αν και φαίνεται παράδοξη η χρησιμότητά τους, εντούτοις φαίνεται να απαιτούνται για να αποτραπεί η μείωση στην διαφορά δυναμικού. Η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των TCO προς τις δύο αυτές κατευθύνσεις απαιτεί συχνά ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την επεξεργασία τους.

3.1 Λεπτά υμένια

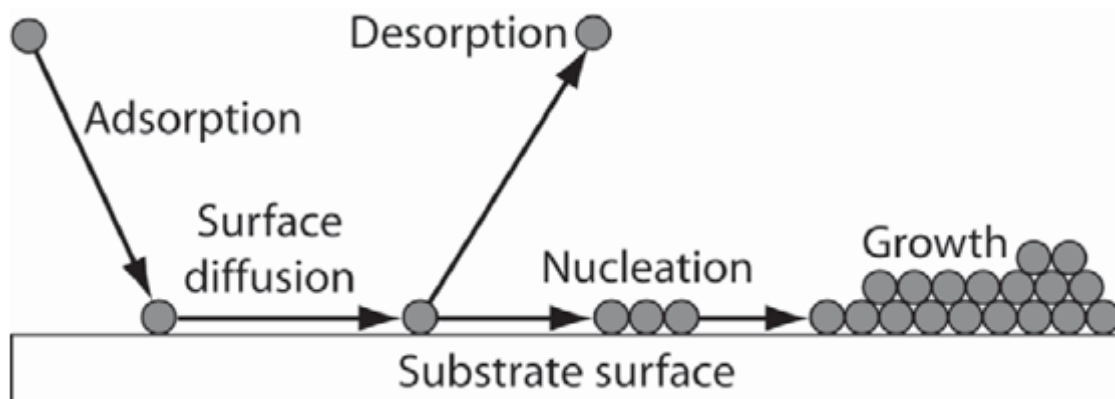
Τα λεπτά υμένια είναι επιστρώσεις υλικών που κυμαίνονται από κλάσματα ενός νανομέτρου μέχρι αρκετά μικρόμετρα σε πάχος. Τα βήματα που απαιτούνται για να αναπτυχθεί ένα υμένιο κατά την εφαρμογή μιας τεχνικής εναπόθεσης από ατμό είναι: η δημιουργία των ατμών, η μετανάστευση των ατμών στο υπόστρωμα, η προσρόφηση 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.

Ημιαγώγιμα ηλεκτρονικά στοιχεία 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 ανακλαστική 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 επιθυμητή απόδοση των οπτικών επικαλύψεων (π.χ. ειδικές ανακλαστικές επιστρώσεις) μπορεί να επιτευχθεί όταν η λεπτή επίστρωση-υμένιο αποτελείται από πολλαπλά στρώματα που έχουν διαφορετικά πάχη και δείκτες διάθλασης. Ομοίως, μια περιοδική δομή από εναλλασσόμενα λεπτά υμένια διαφορετικών υλικών μπορούν να αποτελέσουν το λεγόμενο υπερ-πλέγμα 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 στους υπολογιστές. Η εφαρμογή επίσης αφορά τα φαρμακευτικά προϊόντα, μέσω της χορήγησης φαρμάκων υπό μορφή λεπτών υμενίων. Αντίστοιχα, τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μπαταριών τέτοιου τύπου.



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ανάπτυξης σωματιδίων από αέρια φάση πάνω στην επιφάνεια υποστρώματος.

Τα κεραμικά υμένια είναι επίσης σε ευρεία χρήση. Η σχετικά υψηλή σκληρότητα και η αδράνεια των κεραμικών υλικών, καθιστούν αυτό 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 οξειδία μετάλλων τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή διάφανων τρανζίστορ που είναι φθηνά, σταθερά και φιλικά προς το περιβάλλον.

3.2 Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων

Τόσο στη βιομηχανία αλλά και στην έρευνα αναπτύσσονται και εξελίσσονται συνεχώς πλήθος μεθόδων για την ανάπτυξη δομών σε πολλές επιστρώσεις.

Οι διαδικασίες και οι τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων, που βασίζονται σε φυσικές ή χημικές διεργασίες είναι πολλές. Οι βασικότερες από αυτές στηρίζονται σε χημικές τεχνικές υγρής φάσης, σε χημικές διεργασίες αέριας φάσης και σε φυσικές 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.

Οι διαδικασίες ανάπτυξης πρέπει να οδηγούν σε λεπτές επιστρώσεις με ιδιότητες που μπορούν να αναπαραχθούν, όπως είναι η δομή και η σύνθεσή τους, αλλά και να είναι ελεγχόμενες, ασφαλείς, οικονομικές και εύκολο να αυτοματοποιηθούν.

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

1) 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.

2) 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. Αυτό βέβαια μπορεί να αντισταθμιστεί σε επίπεδο βιομηχανίας με την προπαρασκευή ικανών ποσοτήτων διαλύματος προκαταβολικά. Δημιουργούνται με αυτή τη μέθοδο ποιοτικά υμένια.

3) Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μία ήπια διεργασία, που εφαρμόζεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (υδατικά διαλύματα), Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μειωμένο ενεργειακό κόστος. Είναι οικονομική τεχνική γιατί παράγει υλικό με ελάχιστες ή μηδενικές απώλειες, ενώ οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό των αντιδραστηρίων επιτρέποντας έτσι τη χρήση πρώτων υλών που δεν χρειάζεται να είναι υπερβολικά καθαρές (χωρίς προσμίξεις). Παράλληλα, η ηλεκτρολυτική απόθεση επιτρέπει την παραγωγή δειγμάτων μεγάλης επιφάνειας με την χρήση τεχνολογίας που εφαρμόζεται εύκολα σε βιομηχανική κλίμακα.

Για κάθε τεχνική εναπόθεσης, υπάρχει ένα πλήθος βασικών παραμέτρων οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν και επηρεάζουν την διαδικασία. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι:

- η θερμοκρασία του υποστρώματος T_s ,
- ο ρυθμός εναπόθεσης R ,
- η πίεση στον θάλαμο P ,
- η σύσταση του περιβάλλοντος χώρου και
- η πυκνότητα προσφερόμενης 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 Φυσικές Μέθοδοι Εναπόθεσης από Ατμό-PVD είναι για παράδειγμα:

- 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.

Ως εναλλακτικές των μεθόδων που παρουσιάστηκαν παραπάνω, οι οποίες είναι αρκετά δαπανηρές για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα, φθηνότερες τεχνικές χημικής ανάπτυξης με εναπόθεση χρησιμοποιούνται σήμερα. Μεταξύ αυτών, οι πιο δημοφιλείς είναι:

- Τεχνικές με ψεκασμό (πυρόλυση): Σε αυτή τη μέθοδο, ένα συγκεκριμένο πρώιμο διάλυμα, ψεκάζεται με ένα συγκριμένο ακροφύσιο πάνω σε ένα υπόθεμα που έχει προθερμανθεί. Όταν το διάλυμα συναντάται με το θερμό υπόθεμα, συμβαίνει μια χημική αντίδραση και δημιουργούνται επιστρώσεις από νανοδομημένα οξειδία μετάλλων. Τα υμένια αυτά έχουν κατά κανόνα πολύ καλή πρόσφυση πάνω στο υπόθεμα
- Επικάλυψη με εμβάπτιση: Το υπόθεμα βυθίζεται σε ένα συγκεκριμένο διάλυμα και οι επιστρώσεις από οξειδία μετάλλων σχηματίζονται όταν το στεγνώνουμε. Μερικές φορές είναι απαραίτητο έπειτα να γίνει ανόπτηση
- Χημική ανάπτυξη σε υδατικό διάλυμα: Τα υποθέματα εμβαπτίζονται σε ένα πρόδρομο διάλυμα του επιθυμητού μεταλλικού οξειδίου, και αφήνονται εκεί όσο λαμβάνει χώρα η χημική αντίδραση για ένα χρονικό διάστημα με θερμοκρασίες γύρω στους 95 οC.

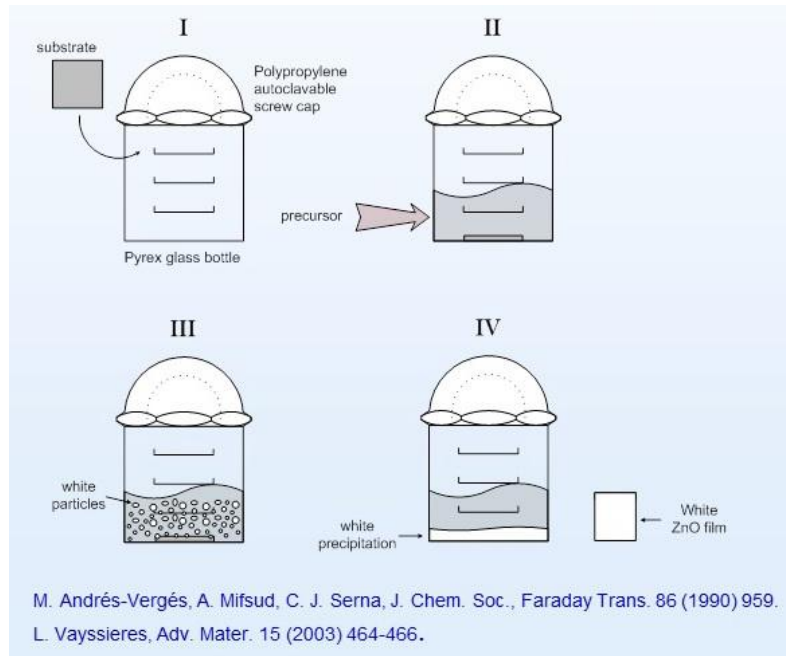
Για τους σκοπούς της εργασίας αυτής, θα χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της χημικής ανάπτυξης μέσα σε υδατικό διάλυμα για λεπτά υμένια ZnO και με απλή εναπόθεση με ψεκασμό για τα λεπτά υμένια από ATO.

3.3 Χημική ανάπτυξη σε υδατικό διάλυμα

Κατά την διαδικασία αυτή, η υλοποίηση της ανάπτυξης πραγματοποιείται σε τέσσερα βήματα:

- i. Εισαγωγή των γυμνών υποθεμάτων

- ii. Ολική (ή μερική) βύθιση των υποθεμάτων σε επιλεγμένα υδατικά διαλύματα από αντιδραστήρια μεταλλικών αλάτων σε θερμοκρασία δωματίου
- iii. Θερμική επεξεργασία με σταθερή θερμοκρασία σε εργαστηριακό φούρνο κάτω από τους 100 °C
- iv. Δημιουργία λεπτών υμενίων με επίστρωση νάνο-και-μίκρο-σωματιδίων σε μια μεγάλη περιοχή.



Εικόνα 3.2: Solution Growth: Aqueous Chemical Growth (ACG)

3.4 Καθαρισμός υποστρωμάτων

3.4.1 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.

3.4.2 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.



Εικόνα 3.3: Γεννήτρια υπερήχων

Η γεννήτρια υπερήχων (Εικόνα 3.3 & Εικόνα 3.4) 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%.

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.

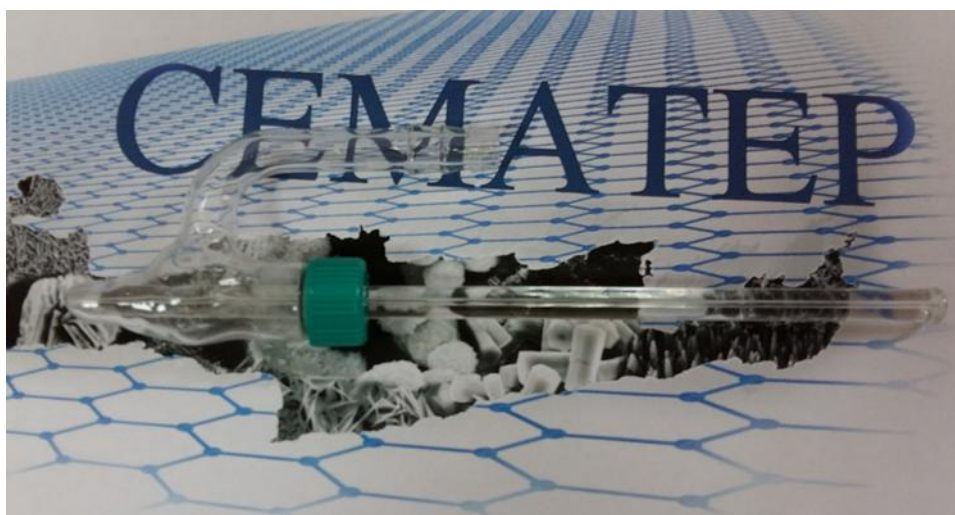


Εικόνα 3.4: Γεννήτρια υπερήχων

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.

3.4.3 Μέθοδος εναπόθεσης με ψεκασμό

Η μέθοδος εναπόθεσης με ψεκασμό ομοιάζει με την μέθοδο βαφής με ψεκασμό. Μια συσκευή κατάλληλα διαμορφωμένη (Εικόνα 3.5) με ακροφύσιο (Εικόνα 3.6) και συνδεδεμένη σε σύστημα πίεσης αερίου, ψεκάζει πάνω σε μια επιφάνεια το υλικό που επιθυμούμε. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται πεπιεσμένος αέρας έτσι ώστε με τη χρήση του προωθητικού αυτού αερίου να κατευθύνονται τα σωματίδια στην επιθυμητή επιφάνεια. Σημαντικό ρόλο παίζει η διαμόρφωση της συσκευής προώθησης του αερίου. Θα πρέπει να μπορεί να περάσει το διάλυμα από το ακροφύσιο με τέτοια ροή, ώστε ούτε να εμποδίζονται τα σωματίδια να περάσουν (μέγεθος οπής ακροφύσιου ~1mm), ούτε να δημιουργούνται τύρβες, αλλά ταυτόχρονα το «νέφος» από το διάλυμα θα πρέπει να παράγεται με στρωτή ροή ώστε να μην δημιουργούνται και μεγάλα σταγονίδια. Θα πρέπει δηλαδή ο ψεκασμός να προκαλεί μια ομαλή στρωτή ροή που θα εναποθέσει ομοιόμορφα το διάλυμα πάνω στην επιφάνεια που επιθυμούμε.



Εικόνα 3.5: Συσκευή ψεκασμού



Εικόνα 3.6: Ακροφύσιο ψεκασμού

3.4.4 Μέθοδος εναπόθεσης με ψεκασμό και πυρόλυση

Η μέθοδος εναπόθεσης με πυρόλυση ψεκασμού [5], είναι μια μέθοδος κατά την οποία λεπτό υμένιο εναποτίθεται με ψεκασμό ενός διαλύματος σε μια θερμή επιφάνεια και τα συστατικά αντιδρούν και σχηματίζουν μια χημική ένωση. Τα χημικά αντιδρώντα είναι έτσι επιλεγμένα έτσι ώστε τα προϊόντα πέρα από τα επιθυμητά, να είναι ιδιαίτερα πτητικά στην θερμοκρασία της εναπόθεσης. Η διαδικασία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην εναπόθεση οξειδίων και είναι εδώ και καιρό, μια παραγωγική μέθοδος για την εφαρμογή διάφανων αγωγίμων ηλεκτρικών οξειδίων όπως αυτά του Κασσίτερου (SnO_x) σε γυαλί. Έχουν υπάρξει πολλές μελέτες σε αυτό τον τομέα μετά την πρωτοποριακή εργασία που δημοσιεύτηκε από τους Chamberlin & Skarman σε λεπτά υμένια CdS για φωτοβολταϊκές κυψελίδες [6] το 1966.

3.5 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

Το οξείδιο του Ψευδαργύρου (Εικόνα 3.7) είναι λευκό και σε μορφή σκόνης. Δεν διαλύεται στο νερό και μπορεί να βρεθεί στην φύση σαν την μεταλλική ουσία Ψευδαργυρίτης (Zincite). Συνήθως όμως παρασκευάζεται με συνθετικό τρόπο.

Είναι πολύ χρηστικό υλικό καθώς χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν πρόσθετο σε πλήθος υλικών και προϊόντων όπως:

- πλαστικά,
- κεραμικά,
- γυαλιά,
- τσιμέντο,
- λιπαντικά,
- χρώματα και χρωστικές
- αλοιφές
- υλικά συγκόλλησης
- στεγανοποιητικά υλικά
- τρόφιμα (πηγή της θρεπτική ουσίας ψευδαργύρου)
- μπαταρίες
- πυρίμαχα υλικά
- ακόμη και σε επιδέσμους πρώτων βοηθειών



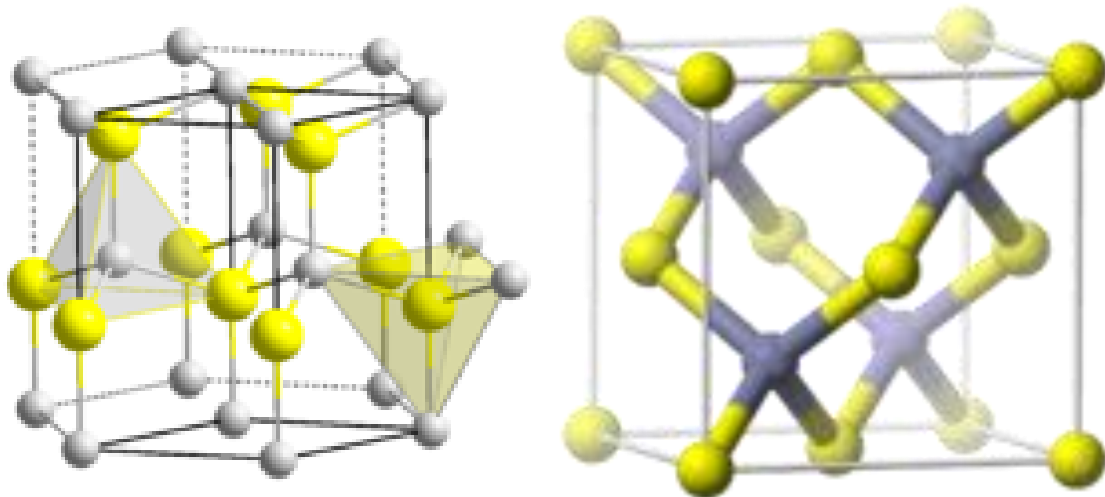
Εικόνα 3.7: Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

Ως το κύριο υλικό που επιδρά στα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος μπορούμε να το συναντήσουμε σε εφαρμογές όπως:

- ηλεκτρονικά
- οπτικά
- αισθητήρες
- φωτοκατάλυση
- βιο – εφαρμογές
- φαρμακευτική

Δομές ZnO

Το οξείδιο του Ψευδαργύρου κρυσταλλοποιείται σε δύο κύριες μορφές: στην δομή Wurtzite που είναι εξαγωνική και στην δομή Zincblende που είναι κυβική (Εικόνα 3.8). Η μορφή Wurtzite είναι πιο σταθερή σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος και ως εκ τούτου συναντάται συχνότερα. Η μορφή Zincblende μπορεί να σταθεροποιηθεί με την καλλιέργεια ZnO σε υποθέματα με πλέγμα κυβικής δομής.



Εικόνα 3.8: Δομή ZnO κατά Wurtzite (εξαγωνική) και Zincblende (κυβική)

Παράλληλα υπάρχει και η δυνατότητα το ZnO να κρυσταλλοποιηθεί σε μορφή ορυκτού άλατος σε υψηλές πιέσεις. Όπως στα περισσότερα υλικά της ομάδας II – VI των ημιαγωγικών στοιχείων, ο δεσμός του ZnO είναι κυρίως ιοντικός ($Zn^{2+} - O^{2-}$), με αντίστοιχες ακτίνες 0.074nm για το Zn^{2+} και 0.140 nm για το O^{2-} . Αυτός είναι και ο βασικός λόγος για τον οποίο είναι συνηθέστερος ο σχηματισμός της δομής Wurtzite από την δομή Zincblende.

Ταυτόχρονα αποτελεί και την αιτία που ο ZnO παρουσιάζει μεγάλη πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά. Λόγω των πολικών Zn – O δεσμών, ο ψευδάργυρος και το οξυγόνο είναι ηλεκτρικά φορτισμένες επιφάνειες. Για να διατηρηθεί η

ηλεκτρική ουδετερότητα τους, αυτές οι επιφάνειες επαναδομούνται σε ατομικό επίπεδο στα περισσότερα υλικά αλλά όχι στο ZnO. Η επιφάνειά του είναι επίπεδη σε ατομικό μέγεθος, σταθερή και δεν χρήζει αναδόμησης. Αυτή η ανωμαλία του ZnO δεν έχει εξηγηθεί ακόμη πλήρως.

3.5.1 Ιδιότητες Οξειδίου του ψευδαργύρου

Οι ιδιότητες του οξειδίου του Ψευδαργύρου παρατίθενται παρακάτω:

1. Όταν έχει την εξάγωνη κρυσταλλική δομή Wurtzite τότε παρουσιάζει μεγάλες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες με μεγάλο συντελεστή σύζευξης
2. Το ZnO έχει μεγάλο ενεργειακό διάκενο (3.3eV) και μεγάλη ενέργεια δεσμού διέγερσης (60meV)
3. Μεγάλη και γρήγορη φωτοαγωγιμότητα που σημαίνει οπτική ευαισθησία
4. Ο εμπλουτισμός με αλουμίνιο (Al) και γάλλιο (Ga) δίνει την δυνατότητα της δημιουργίας διάφανου αγωγίμου οξειδίου
5. Ο εμποτισμός με λίθιο (Li) και μαγνήσιο (Mg) προκαλεί σιδηροηλεκτρισμό
6. Σε κράμα με μαγγάνιο (Mn) δημιουργείται ημιαγωγικό μαγνητικό οξείδιο

Μηχανικές ιδιότητες

Το ZnO είναι ένα σχετικά μαλακό υλικό με σκληρότητα περίπου 4.5 βαθμούς στην κλίμακα Mohs. Οι ελαστικές σταθερές του είναι μικρότερες από άλλα ημιαγωγικά στοιχεία της ομάδας III – V όπως το νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN). Η υψηλή θερμοχωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητά του, η χαμηλή θερμική διαστολή του και η υψηλή θερμοκρασία τήξης του, το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές με κεραμικά. Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα σχετικά λεπτά υμένια είναι οι εξής:

- Μικροηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές
- Τηλεπικοινωνίες
- Αισθητήρες
- Βιο-ύλικά (βιο-συμβατές, αντιμικροβιακές 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.)

3.6 Οξειδίο του κασσίτερου με προσμείξεις αντιμονίου (Antimony doped Tin Oxide, ATO).



Εικόνα 3.9: ATO σε μορφή λευκής σκόνης

Τα νανοσωματίδια του οξειδίου του κασσίτερου με προσμείξεις αντιμονίου (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), το οξειδίο του κασσίτερου με προσμείξεις αντιμονίου (ATO) είναι στο 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 ATO συντίθενται από αντίδραση στερεάς κατάστασης και την μέθοδο συγκαταβύθισης. Οι πρώτες ύλες που βοηθούν στη σύνθεση των νανοσωματιδίων ATO με τη μέθοδο συγκαταβύθισης είναι όλα τα παράγωγα του μετάλλου που έχουν αναμειχθεί με χλώριο όπως $SnCl_4$, $SnCl_2$, $SbCl_3$ και $SbCl_5$.

3.6.1 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 εξασθένησης 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 αγωγιμότητάς 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.

3.7 Τεχνικές χαρακτηρισμού δειγμάτων

Ο δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των επιστρώσεων (υμενίων) γίνεται συνήθως με διάφορες τεχνικές όπως:

- την φασματοσκοπία με ενεργειακή διασπορά ακτίνων χ (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 με
- 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.
- XRD (X-Ray Diffraction) δίνει την πληροφορία αναφορικά με την κρυσταλλική δομή των υλικών με την χρήση ακτίνων X που διαθλώνται στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος.

3.8 Περίθλαση ακτίνων X (XRD X-Ray Diffraction)

Η τεχνική επιτρέπει την ταυτοποίηση και τη μελέτη υλικών κρυσταλλικής δομής με την χρήση του φαινομένου της περίθλασης. Εν συντομία η περίθλαση προκύπτει όταν ακτινοβολία όπως οι ακτίνες X, εισέλθουν σε μια κρυσταλλική δομή και διαχυθούν. Η διεύθυνση και η ένταση των ακτινών που έχουν διαχυθεί εξαρτάται από τον προσανατολισμό του κρυσταλλικού πλέγματος σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτίνα.

Κάθε όψη του κρυσταλλικού πλέγματος αποτελείται από παράλληλες σειρές ατόμων διαχωριζόμενες από μια συγκεκριμένη απόσταση (d -spacing) και μπορούν να διαθλάσουν τις ακτίνες X.

Για να μπορεί μια ακτίνα να διαθλαστεί κατά 100%, η απόσταση που διανύει ανάμεσα στις σειρές από άτομα σε συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης πρέπει να είναι ίση με ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, με την απόσταση d μεγαλύτερη ή μικρότερη από το μήκος κύματος της εισερχόμενης ακτίνας κατά τη γωνία της πρόσπτωσης. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα μια ακτίνα που θα περιθλαστεί με μικρότερη ένταση. Η XRD ανάλυση που προκύπτει παρουσιάζεται γραφικά ως ένα σεντ από κορυφές, με την έντασή τους να καθορίζει τον άξονα Y, και την γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να καθορίζει τον άξονα X.

Η ακριβής γωνία και ένταση σε ένα σεντ κορυφών, είναι ξεχωριστή για κάθε συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή, και μια σύγκριση με δεδομένα από τυποποιημένους πίνακες, όπως τα φάσματα JCPDS που έχει εκδώσει η Αμερικανική Κοινότητα για δοκιμές και υλικά (American Society for Testing and Materials), παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις κρυσταλλικές δομές και την σύνθεση υλικών.

Εάν το υπόθεμα είναι σε μορφή σκόνης, μπορεί θεωρητικά να δώσει όλους τους πιθανούς προσανατολισμούς του κρυσταλλικού πλέγματος. Το γωνιόμετρο παρέχει ένα πλήθος γωνιών πρόσπτωσης, και ο ανιχνευτής μετράει την ένταση των ακτινών που διαθλώνται.

Παράλληλα η μέθοδος XRD μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετρηθεί το μέγεθος του κρυστάλλου ενός δείγματος, που είναι πολύ σημαντικό σε εφαρμογές που βασίζονται σε οξειδία των μετάλλων. Οι κρύσταλλοι σε μέγεθος νάνο, είναι γενικά πολύ μικροί για να μετρηθούν με άλλες τεχνικές εκτός από την μέθοδο της Μικροσκοπίας με διαπέραση ηλεκτρονίων (transmission electron microscopy ή TEM). Παρόλα αυτά, η μέθοδος TEM είναι σύνθετη και χρονοβόρα, απαιτεί πολύ ακριβό εξοπλισμό και προετοιμασία δειγμάτων με καταστροφικές μεθόδους, ενώ

είναι δύσκολο να μετρηθούν περισσότερα από μερικές εκατοντάδες σωματίδια ανά δείγμα. Επίσης, οι μετρήσεις απαιτούν πολλές ημέρες μεγάλης προσπάθειας, που καταλήγουν σε δείγματα μεγάλης ακρίβειας ως προς το μέγεθος των κρυστάλλων όχι όμως μεγάλης ακρίβειας ως προς τη διασπορά των μεγεθών. Οι μετρήσεις του κρυσταλλικού μεγέθους με XRD λύνει αυτά τα προβλήματα.

Μια σάρωση με ακτίνες X ενός δείγματος μπορεί να γίνει αυτόματα μέσα σε λίγα λεπτά ή το πολύ σε μερικές ώρες, και αποδίδει XRD κορυφές που αντιστοιχούν σε μέσης περίθλασης αποτελέσματα από δισεκατομμύρια ανεξάρτητους κρυστάλλους μεγέθους κλίμακας νάνο. Η πιο απλή προσέγγιση καθορισμού του μεγέθους ενός κρυστάλλου είναι να μετρηθεί το πάχος μια κορυφής στην μισή από τη μέγιστη τιμή της (full width at half maximum FWHM) και να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Scherrer.

Παρόλα αυτά, το μέγεθος των κρυστάλλων που μετριέται με XRD μπορεί να συσχετισθεί με το μέγεθος του κάθε κρυστάλλου ξεχωριστά στο δείγμα, αντί του μεγέθους των σωματιδίων που βρίσκονται στην επιφάνεια και σχηματίστηκαν από την συσσωμάτωση αυτών των κρυστάλλων. Επιπλέον, όταν χρησιμοποιείται η εξίσωση Scherrer, κρυσταλλικά ελαττώματα μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένες μετρήσεις του κρυστάλλου.

Η θέση των κορυφών περίθλασης και οι αντίστοιχες αποστάσεις d , παρέχουν πληροφορία σχετικά με την θέση των επιπέδων πλέγματος στην κρυσταλλική δομή. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια απόσταση d που αντιπροσωπεύει μια οικογένεια επιπέδων πλέγματος. Κάθε κορυφή έχει επίσης ένταση που διαφέρει από την ένταση άλλων κορυφών στο μοτίβο και την σχετική ισχύ της συγκεκριμένης περίθλασης.

Σε ένα μοτίβο περίθλασης, η πιο ισχυρή κορυφή είναι κατά σύμβαση ορισμένη με την τιμή 100 ενώ οι υπόλοιπες συγκρίνονται σε κλίμακα με αυτήν. Παρόλο που το ύψος μια κορυφής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποιοτική μέτρηση της σχετικής έντασης, μια πιο ακριβής μέτρηση των σχέσεων έντασης ενός μοτίβου μπορούν να εξαχθούν από την μέτρηση της περιοχής κάτω από τις κορυφές (αφαιρώντας το υπόβαθρο). Διαφοροποιήσεις στην μετρούμενη ένταση, σχετίζονται κυρίως με τη διαφοροποίηση στην ένταση περίθλασης των στοιχείων της κρυσταλλικής δομής και της τοποθέτησής τους στο πλέγμα.

Μερικές από τις πιο δραματικές διαφοροποιήσεις σχετίζονται με την επίδραση ανάμεσα στις περιθλάσεις που παράγονται στο πλέγμα. Αυτές μπορούν να παράξουν συστηματικές εξαφανίσεις, ή κατ' ελάχιστο πολύ μειωμένες εντάσεις κορυφών από συγκεκριμένα επίπεδα πλέγματος.

Για κρυστάλλους μεγάλου μεγέθους (π.χ. χιλιάδες μονάδες κυψελίδων), η κανονική περίθλαση θα παράξει κορυφές μόνο σε συγκεκριμένη περιοχή στην γωνία Bragg. Αυτό συμβαίνει λόγω της ακύρωσης των περιθλάσεων από ανομοιογενή διασπορά σε άλλες γωνίες των επιπέδων του πλέγματος μέσα στην μεγάλη κρυσταλλική δομή. Εάν το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μικρότερο (έτσι ώστε να μην υπάρχουν αρκετά επίπεδα πλέγματος που θα ακυρώνουν αποτελεσματικά όλες τις ομοιογενείς διασπορές σε γωνίες κοντά στην γωνία Bragg), το καθαρό αποτέλεσμα θα είναι μια διεύρυνση της κορυφής περίθλασης κοντά στην γωνία Bragg. Το φαινόμενο της διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης λοιπόν, σχετίζεται με την ατελή «ακύρωση» μικρών διαφοροποιήσεων από την γωνία Bragg σε μικρούς κρυστάλλους και είναι γνωστό ως «Διαπλάτυνση μεγέθους σωματιδίων». Η διαπλάτυνση του μεγέθους του κρυστάλλου (β) μιας κορυφής, μπορεί συνήθως να σχετιστεί με την κύρια διάσταση του κρυστάλλου (d) με την **εξίσωση Scherrer**:

$$d = K\lambda / (\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2} \cos\theta \quad \text{Σχέση 3.1}$$

Όπου β και β_0 είναι το πλάτος της κορυφής στο μέσο της μέγιστης τιμής της σε ακτίνια και το πλάτος που εισάγεται από την διεύρυνση με όργανο, $K=180/\pi$, $\lambda=0.154056$ nm για $K\alpha_1$ του Cu και το θ λαμβάνεται από την θέση της κορυφής.

Η διεύρυνση μεγέθους σωματιδίων δεν είναι σημαντική σε μεγέθη πάνω από 1 μm και είναι από αδιάφορη έως και μη μετρίσιμη για μεγέθη κάτω από 0.01 μm . Όταν όλες οι παράμετροι είναι γνωστές (π.χ. FWHM τιμές για κρυστάλλους γνωστού μεγέθους γύρω στο 1 μm ή μεγαλύτερους), η παραπάνω σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστούν μεγέθη κρυστάλλων τόσο μικρά όσο 10 Å, εάν δεν υπάρχουν φορτίσεις στη δομή.

Είναι ενδιαφέρον να λαμβάνεται υπόψη η διεύρυνση του μεγέθους σωματιδίων, όταν μελετώνται μοτίβα περίθλασης που λαμβάνονται από άμορφα υλικά. Τυπικά, αυτά τα υλικά (όπως γυαλιά και πλαστικά) θα αποδώσουν μια πολύ φαρδιά κορυφή σε ένα εύρος γωνιών που θα μοιάζει με λόφο στο υπόβαθρο. Κάποιος μπορεί να εκλάβει αυτό το «λόφο» σαν ένα ακραίο παράδειγμα διεύρυνσης μεγέθους σωματιδίων, όταν η μικρή τάξη μεγέθους κυμαίνεται στο μέγεθος των angstroms (Å). Παραμένουσες φορτίσεις και πιέσεις σε ένα υλικό μπορούν να παράξουν δύο ειδών περιθλάσεις. Εάν μια εφελκυστική ή συμπιεστική φόρτιση είναι ομοιογενής, αυτή ονομάζεται μακροφόρτιση και οι αποστάσεις των μονάδων κυψελών μεγαλώνουν ή μειώνονται αντίστοιχα, με αποτέλεσμα την μετατόπιση στο μοτίβο των κορυφών περίθλασης.

Οι μακροφορτίσεις προκαλούν μόνιμη αλλαγή στις παραμέτρους του πλέγματος (αν και πιθανά αναστρέψιμες), με αποτέλεσμα την μετατόπιση στις

κορυφές. Σε αντίθεση, οι μικροφορτίσεις παράγονται από την διάδοση των εφελκυσμών ή των συμπίεσεων, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των κορυφών διάθλασης. Σε μερικές περιστάσεις, κάποιες ασυμμετρίες στις κορυφές, μπορεί να είναι το αποτέλεσμα μικροφορτίσεων. Σε σχέση με τις μικροφορτίσεις σε κρυστάλλους, αυτές μπορεί να προκύψουν από παρεκτοπίσεις, κενά, επιφάνειες διάτμησης κτλ.

Όλα τα λεπτά υμένα από ZnO σε αυτή την εργασία χαρακτηρίστηκαν με XRD χρησιμοποιώντας σύστημα που συμπεριλαμβάνει μία γεννήτρια υψηλής μαγνητικής ροής Rigaku D/max-2400 ικανή να παράξει ταυτόχρονα δύο δέσμες ακτίνων X. Τα χαρακτηριστικά της γεννήτριας είναι:

- Περιστροφική άνοδος με ικανότητα να αλλάζει το στόχο του υλικού,
- Οριζόντιο σωλήνα με 2 παράθυρα Be και ηλεκτρομαγνητικά κλείστρα,
- Εστίαση γραμμής και σημείου,
- 12 kW μέγιστη ισχύς εξόδου,
- 60 kV μέγιστη τάση,
- 200 mA μέγιστο ρεύμα και
- ικανότητα εστίασης σημείου με μέγεθος $0.5 \times 10 \text{ mm}^2$.

Δύο όργανα είναι προσαρμοσμένα στην γεννήτρια. Μια κάμερα διάχυσης ακτινών X μικρής γωνίας (2θ εύρος: -3° έως $+3^\circ$, με ρύθμιση διαφράγματος) με ένα αισθητήρα ανίχνευσης θέσης (100 mm δραστικό βεληνεκές, 10 mm ύψος παραθύρου) και ένα όργανο μέτρησης περίθλασης ακτινών X (2θ εύρος: -60° to $+158^\circ$).

3.9 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).

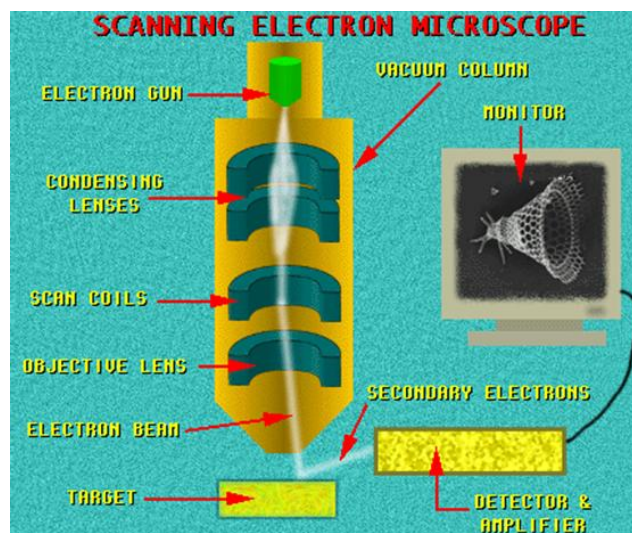
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης, μπορούν να εστιαστούν όπως και 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 X.

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 διείσδυσης και ανάλυσης.

3.9.1 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.



Εικόνα 3.10: 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 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, να 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 Spetrometer, 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 αλλοιωμένα 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.



Εικόνα 3.11: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, S.E.M) Κέντρο Έρευνας Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, Κ.Ε.Τ.Υ.Φ. - Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου

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

Ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική, υψηλότερης ενέργειας στοιβάδα γεμίζει αυτό 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 X 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.

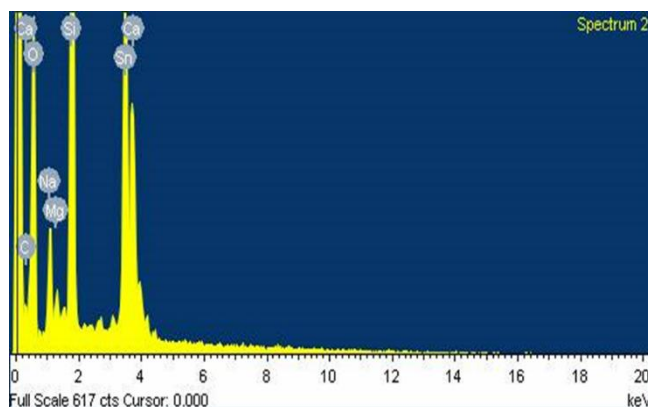
Εξοπλισμός, η σύνδεση με το SEM

Υπάρχουν τέσσερα κύρια στοιχεία που συνθέτουν την εγκατάστασης του EDX:

- Η δέσμη πηγής
- Ο ανιχνευτής ακτίνων X
- Ο επεξεργαστής παλμού
- Και ο αναλυτής

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

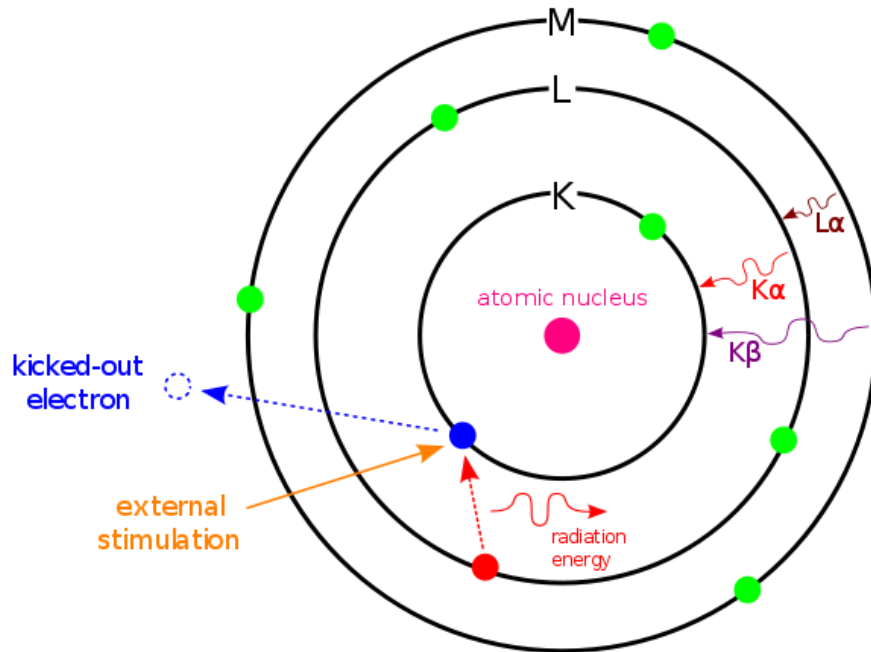
Ένας ανιχνευτής χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της ενέργειας των ακτίνων X σε ηλεκτρικά σήματα τάσης. Οι πληροφορίες αυτές αποστέλλονται σε έναν επεξεργαστή παλμών, ο οποίος μετρά τα σήματα και τα διαβιβάζει σε μια συσκευή αναλύσεως δεδομένων.



Εικόνα 3.12: Φάσμα EDX υλικού ATO πάνω σε επιφάνεια γυαλιού

Τεχνολογικές παραλλαγές

Συχνά, αντί της εκπομπής ακτίνων-X, η περίσσεια ενέργεια μεταφέρεται σε ένα τρίτο ηλεκτρόνιο από μια άλλη εξωτερική στοιβάδα, προκαλώντας έτσι την εκτίναξη του. Αυτό το εκτινασσόμενο ηλεκτρόνιο λέγεται ηλεκτρόνιο Auger, και η μέθοδος χαρακτηρισμού που χρησιμοποιεί ανάλυση του είναι γνωστή ως φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (AES).



Εικόνα 3.13: Αρχή του EDX

Ακρίβεια του EDX

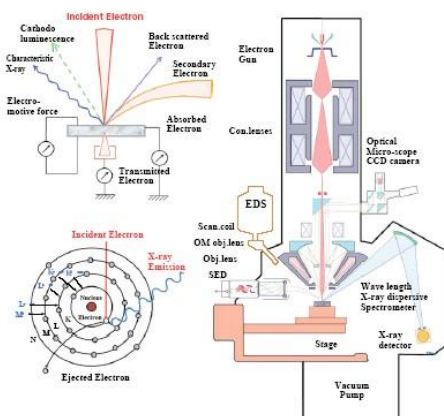
Η ακρίβεια του φάσματος EDX μπορεί να επηρεαστεί από πολλούς παράγοντες. Τα τρία πρώτα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (H, He και Li) δεν έχουν αρκετά ηλεκτρόνια ώστε να παράγουν χαρακτηριστικές ακτίνες X, οπότε δεν ανιχνεύονται με φασματοσκοπία ακτίνων-X.

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

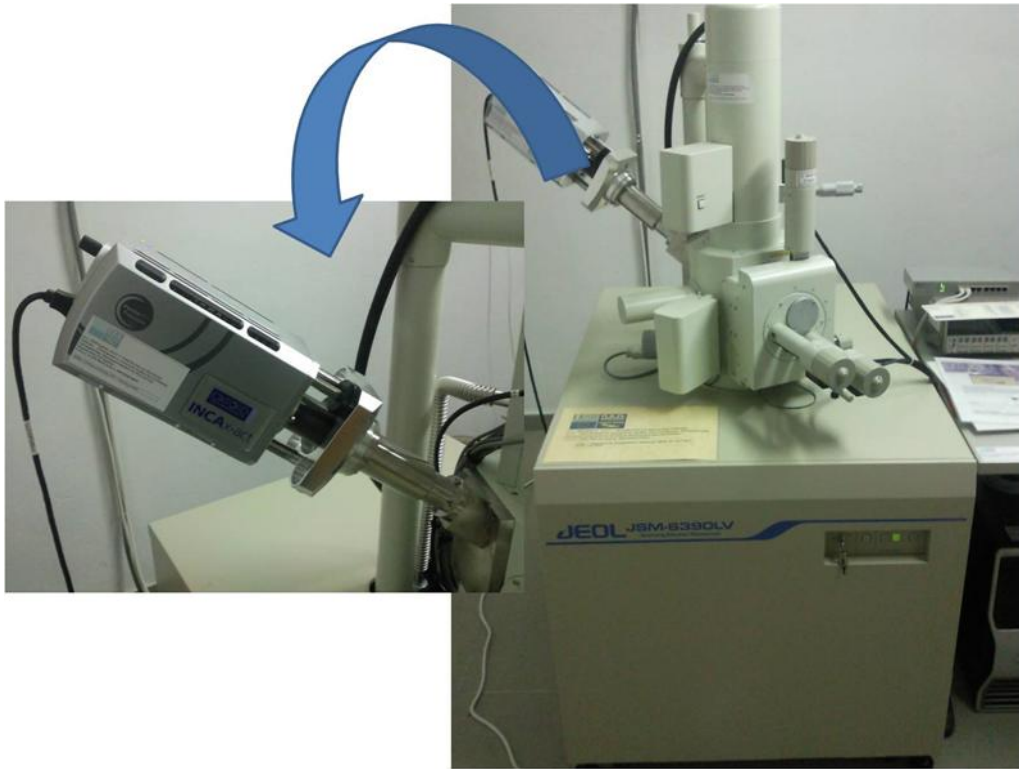


Εικόνα 3.14: Oxford Instruments INCAx-act Detector (GDD)

Electron Probe Micro analyzer
WD/ED Combined Microanalyzer



Εικόνα 3.15: Διάγραμμα λειτουργίας EDX



Εικόνα 3.16: Energy Dispersive X-ray Analyzer (SEM-EDX)

3.11 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 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

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 συνδυασμός από 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:

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

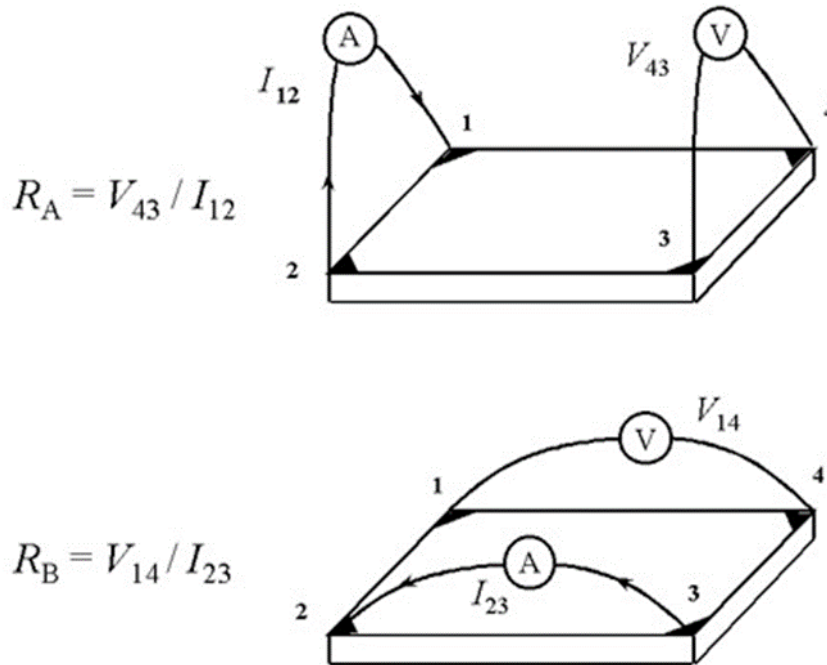
με

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

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 Εικόνα 3.17.



Εικόνα 3.17: Ορθογώνια Van Der Pauw διάταξη

Ο στόχος της μέτρησης της αντίστασης είναι να καθοριστεί η ειδική επιφανειακή 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 μετρώνται με τους αντίστοιχους ακροδέκτες όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.17. Τα R_A και R_B σχετίζονται με το R_s (της επιφανειακής αντίστασης φύλλου) μέσα από την εξίσωση van der Pauw:

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

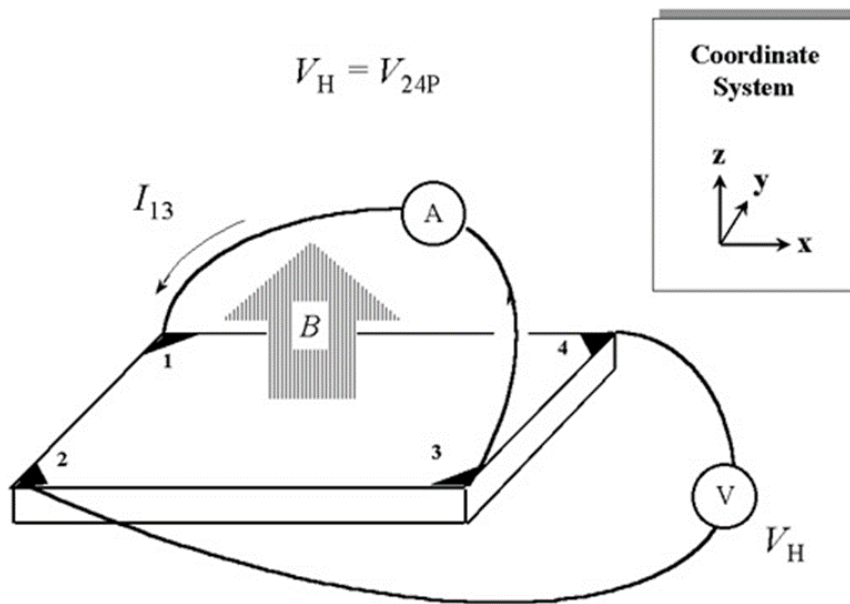
Αυτή μπορεί να επιλυθεί αριθμητικά ως προς την R_s . Η ηλεκτρική αντίσταση σε όλο τον όγκο μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση $R = R_s D$ όπου D είναι το πάχος του υμενίου.

Για την μέτρηση 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 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 3.18.



Εικόνα 3.18: Μέτρηση Hall

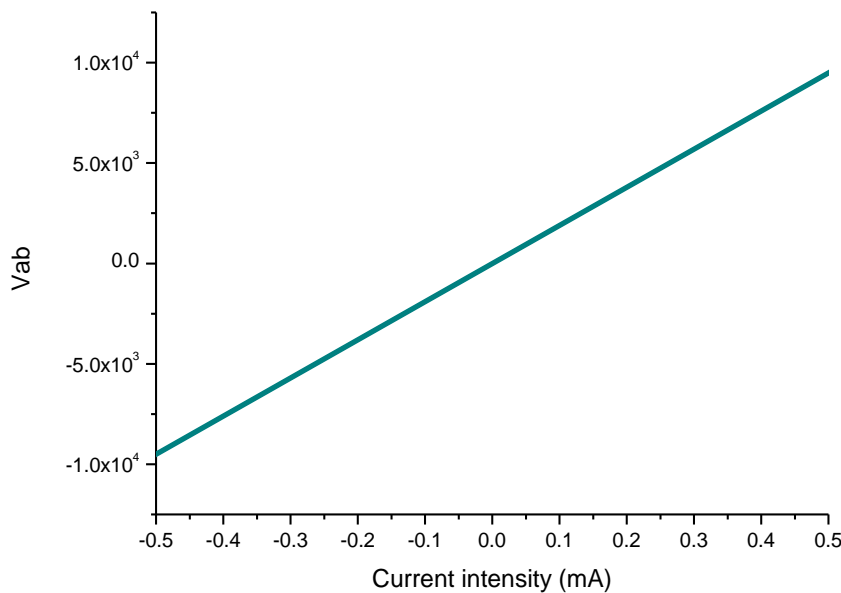
Για την μέτρηση της τάσης Hall, ένα ρεύμα εξαναγκάζεται να περάσει από το ζευγάρι επαφών 1 και 3 ενώ η τάση Hall V_H (V_{24}) μετριέται με το άλλο ζευγάρι επαφών 2 και 4. Μόλις προσδιοριστεί η τάση Hall, η πυκνότητα φορέων μπορεί να υπολογισθεί μέσω της σχέσης:

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

Η πυκνότητα φορέων σε όλο τον όγκο τότε είναι:

$$n = n_s/d$$

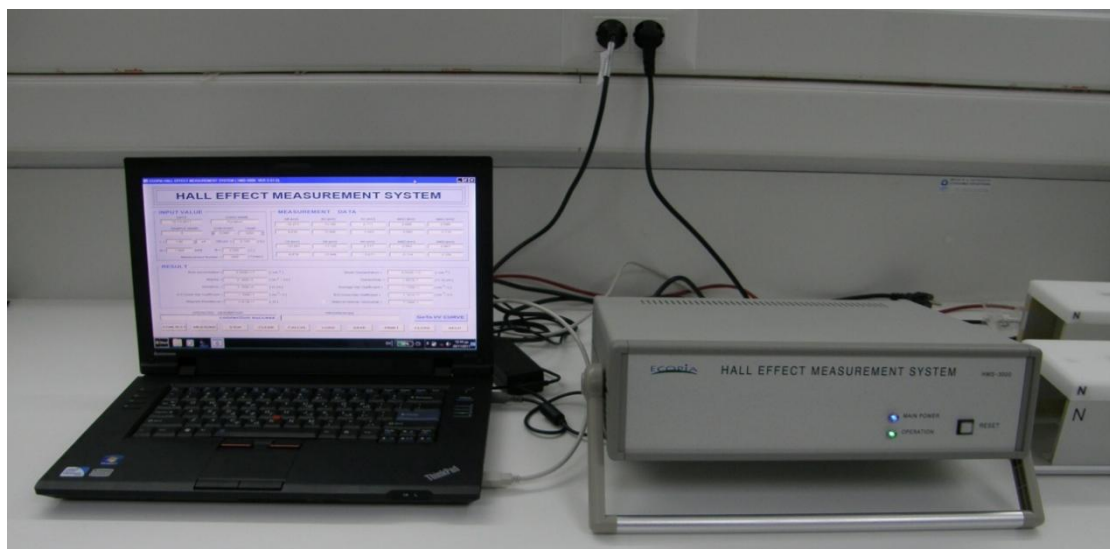
Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των εναποθετημένων υμενίων ATO, που είναι n-τύπου, μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύστημα μετρήσεων Hall που περιγράφεται στο κεφάλαιο 6, χρησιμοποιώντας έναν μαγνήτη 0.55 Tesla. Οι μετρήσεις έγιναν στη γραμμική περιοχή των χαρακτηριστικών I-V κατά μήκος των 4 κατευθύνσεων λαμβάνοντας 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 [24]. Για παράδειγμα, η ακόλουθη εικόνα δείχνει την I-V για υμένιο ATO με πάχος περίπου ~700 nm.



Εικόνα 3.19: Υμένιο ATO με πάχος περίπου 700 nm

3.12 Εσορία 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).



Εικόνα 3.20: Διάταξη του HMS-3000

Χαρακτηριστικά:

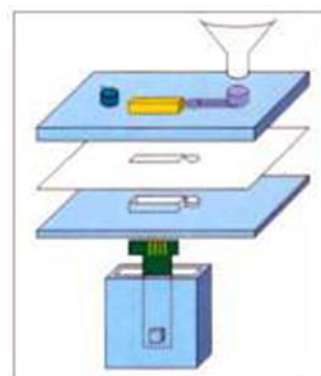
- Περιλαμβάνει Η/Υ και μόνιμους μαγνήτες. Χρησιμοποιώντας μόνιμο μαγνήτη δεν απαιτείται ογκώδης πηγή ρεύματος.
- Υπάρχουν 5 περιοχές ρεύματος που μειώνουν το σφάλμα μέτρησης στο ελάχιστο.
- Τα δεδομένα εισάγονται με απλό χειρισμό παρέχοντας τον όγκο/συγκέντρωση φορέων φορτίου στο δείγμα, την κινητικότητα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



Εικόνα 3.21: PCB για συγκράτηση δείγματος (6mm x 6mm, 20mm x 20mm)

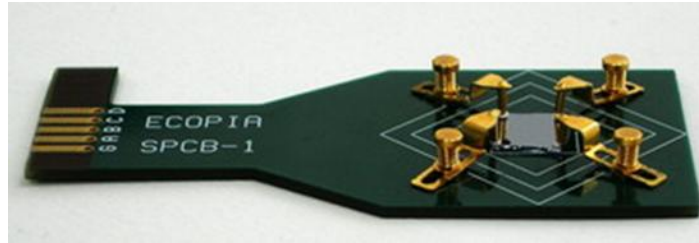


Εικόνα 3.22: Πυκνότητα μαγνητικής ροής στο σύστημα εισόδου 0.55T ή 1.0T



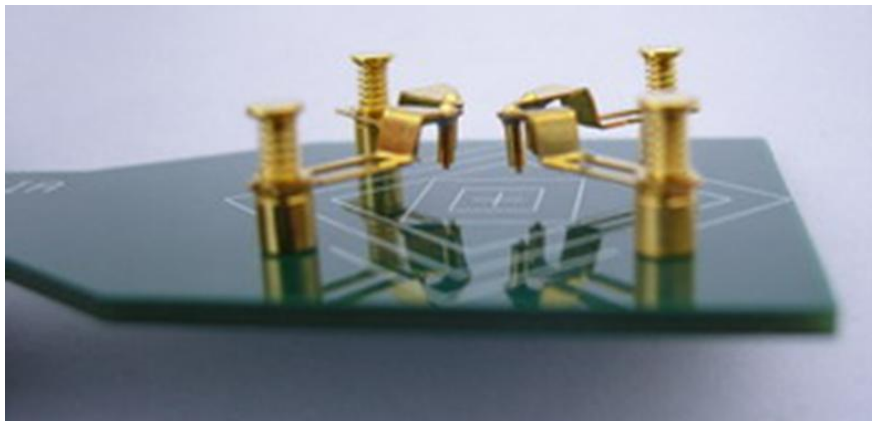
Εικόνα 3.23: Σύστημα μέτρησης χαμηλής θερμοκρασίας (77K, 300K)

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



Εικόνα 3.24: 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 αγωγίμο υλικό, όπως το ίδιο για να εξασφαλιστεί η καλή επαφή).



Εικόνα 3.25: Το Spring Clip είναι για την τοποθέτηση δειγμάτων πάχους 2mm έως και 4,5 mm

Τα χαρακτηριστικά του οργάνου είναι:

- 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
- Ικανότητα μέτρησης χαμηλής και υψηλής αντίστασης, συγκέντρωση φορέων και κινητικότητα και συντελεστής Hall σε ημιαγωγούς
- DC μετρήσεις
- Van der Paw and Hall Bar μετρήσεις

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά λειτουργίας του συστήματος HMS-3000

▶ **Product Specifications**

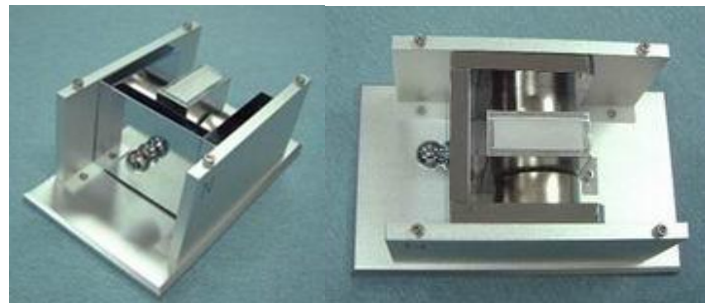
▲ TOP

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

Ακολουθούν οι μόνιμοι μαγνήτες :

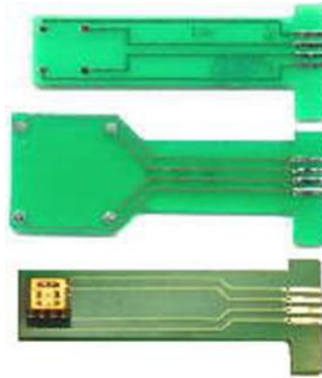


Εικόνα 3.26: Μόνιμος μαγνήτης 0.55 Tesla



Εικόνα 3.27: Μόνιμος μαγνήτης 1.0 Tesla

Δείγματα πλακετών για συγκόλληση/ δείγματα δοκιμής :



Εικόνα 3.28: Πλακέτες συγκράτησης δείγματος

Η πρώτη πλακέτα στην Εικόνα 3.28 αφορά για χρήση δειγμάτων πάχους $< 6\text{mm} \times 6\text{mm}$.

Η δεύτερη πλακέτα στην Εικόνα 3.28 αφορά για χρήση δειγμάτων πάχους $< 20\text{mm} \times 20\text{mm}$.

Η Τρίτη πλακέτα στην Εικόνα 3.28 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

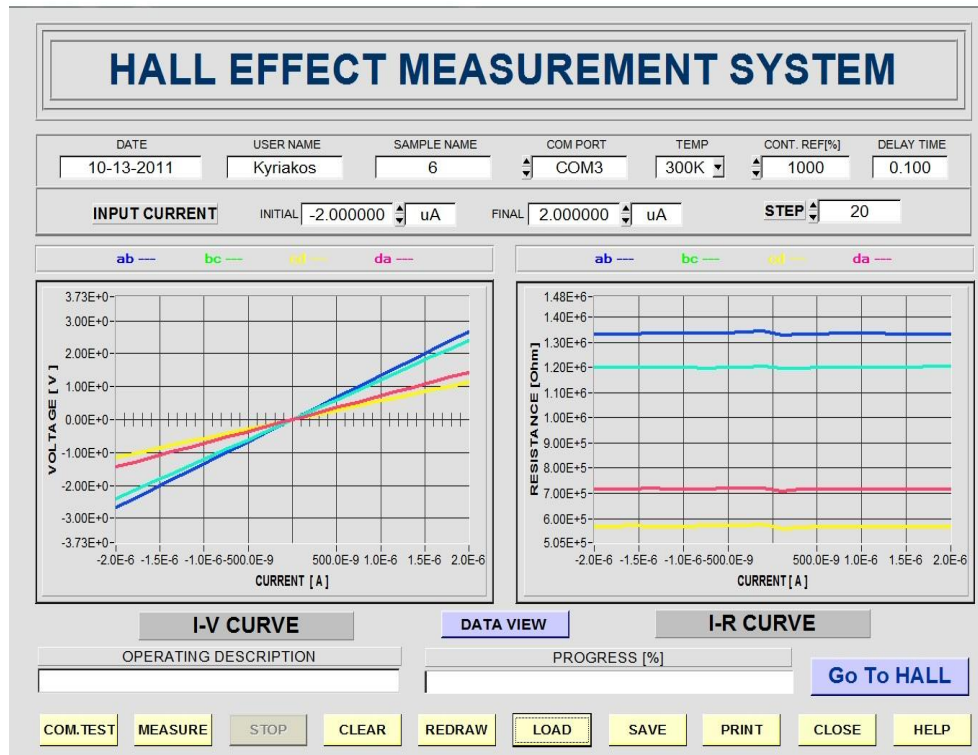
OPERATING DESCRIPTION

PROGRESS [%]

[GoTo I/V CURVE](#)

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

Εικόνα 3.29: Φύλλο αποτελεσμάτων του λογισμικού HMS ECOPIA 3000



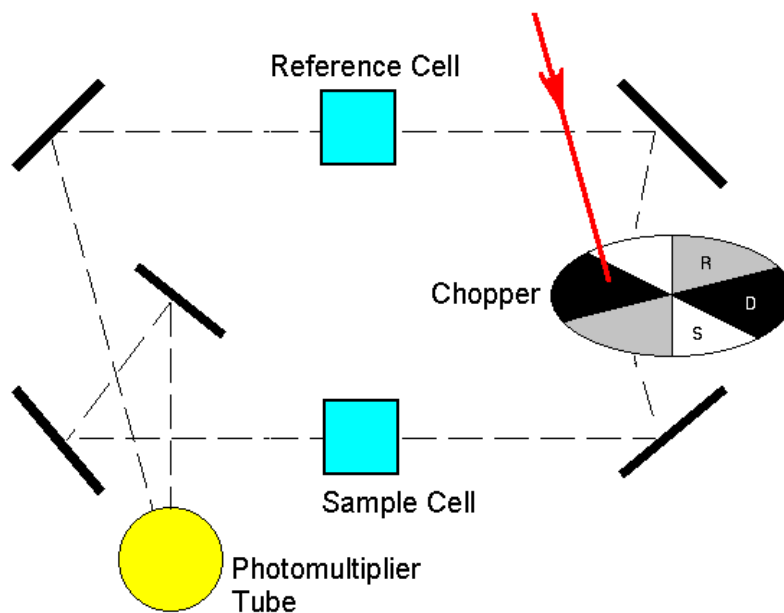
Εικόνα 3.30: Καμπύλες I-V και I-R από το λογισμικό HMS ECOPIA 3000

3.13 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.



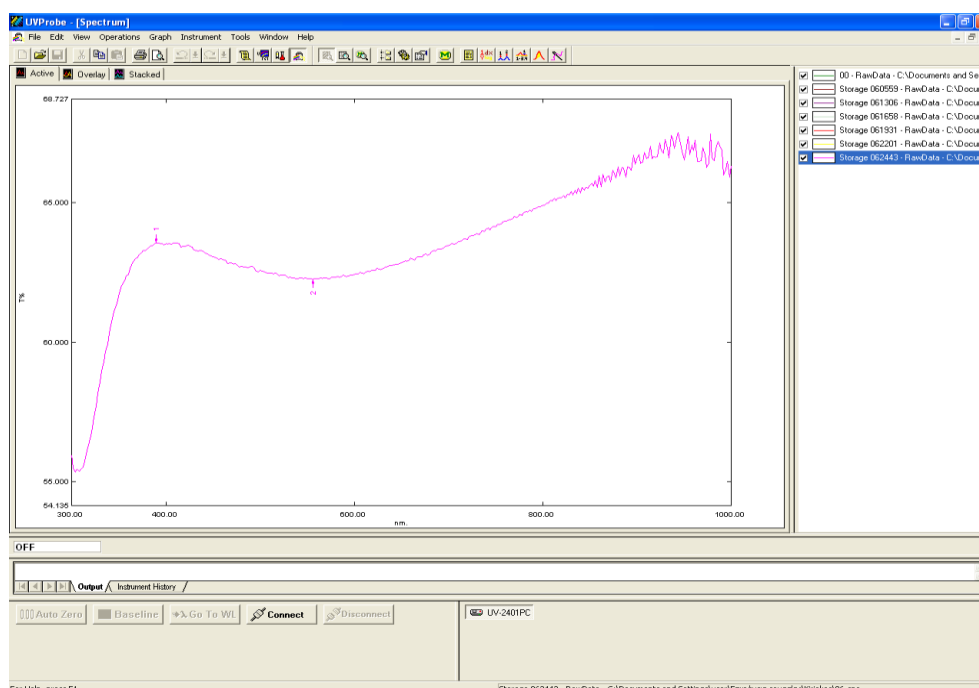
Εικόνα 3.31: Διάγραμμα λειτουργίας φασματόμετρου συστήματος διπλής δέσμης

Πίνακας 3.2: Στοιχεία λειτουργίας φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού Shimadzu 2401-PC

	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 Light	0.015% @ 220 nm
Photometric Accuracy	± 0.004 @ $A=1$
Beams	Double



Εικόνα 3.32: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Shimadzu 2401-PC



Εικόνα 3.33: Διάγραμμα διαπεράσεως 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 υποθέματος.

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:

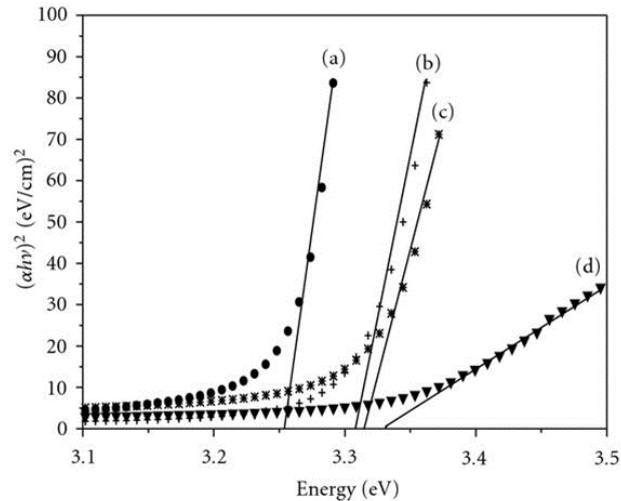
$$\alpha^*(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2}$$

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 $(\alpha h\nu)^2$ 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.



Εικόνα 3.34: $(\alpha h\nu)^2$ 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 κεφαλαίου:

- [1] SPIE 1727 (1992) 166.
- [2] O. Dulub et al. / Surface Science 519 (2002) 201–217
- [3] J.C. Simpson and J.F. Cordaro. J. Appl. Phys. 63 (1988), p. 1781
- [4] Instruction manual ISR-240A INTEGRATING SPHERE ASSEMBLY FOR UV-2400 series, SHIMADZU
- [5] John B. Mooney and Shirley B. Radding SRI International “Spray Pyrolysis processing”
- [6] R. R. Chamberlin and J. S. Skarman Chemical “Spray Deposition Process for Inorganic Films”
- [7] NANOTECHNOLOGY - Basic science and emerging technologies Wilson, Kannangrara, Smith, Simmons, Raguse, CRC Press 2002
- [8] S.K. Prasad, Modern Concepts in Nanotechnology, Discovery Publishing House, 2008
- [9] Rodgers, P. (2006). "Nanoelectronics: Single file". Nature Nanotechnology
- [10] ATO-coated glass substrates from Planar Systems, Inc., Espoo, Finland.
- [11] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, A. Gonçalves, I. Ferreira, H. Águas, and R. Martins, Thin Solid Films 442, 102 (2003).
- [12] Fundamentals-of-Semiconductors-Physics-and-Materials-Properties-Sender-Fahmi-Kurdistan
- [13] J. Rockenberger, U.Z. Felde, M. Tisher, L. Troger, M. Hasse, H.
- [14] Weller, J. Chem. Phys. 112 (2000) 4296

- [15] Gamard, O. Babot, B. Jousseume, M.C. Rasclé, T. Toupance,
- [16] G. Campet, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3419.
- [17] U. Lavrencic Stangar, B. Orel, Z.C. Orel, P. Bukovec, M. Kosec,
- [18] *SPIE* 1727 (1992) 166.
- [19] D. Szczuko, J. Werner, G. Behr, S. Oswald, K. Wetzig, *Surf.*
- [20] *Interface Anal.* 31 (2001) 484.
- [21] HMS-3000 MANUAL Ver 3.5 (03-Nov-2008)
- [22] O. Dulub et al. / *Surface Science* 519 (2002) 201–217
- [23] J.C. Simpson and J.F. Cordaro. *J. Appl. Phys.* 63 (1988), p. 1781
- [24] 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
- [25] Instruction manual ISR-240A INTEGRATING SPHERE ASSEMBLY FOR UV-2400 series, SHIMADZU

4. Επίδραση της ανόπτησης σε ημιαγωγούς και διάφανα αγώγιμα οξειδία

Η ανόπτηση είναι μια πολύ χρήσιμη διαδικασία που επηρεάζει τις ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών γενικά και ειδικά στα διάφανα αγώγιμα οξειδία ή TCO (transparent conductive oxides). Μπορεί να εφαρμοστεί στο υπόστρωμα κατά την εναπόθεση ενός υλικού πάνω του, ή μπορεί να εφαρμοστεί μετά την εναπόθεση με διάφορους τρόπους

Γενικά όταν εφαρμοστεί ανόπτηση σε ημιαγωγικό υλικό, αυτή προκαλεί αλλαγές στην κρυσταλλική του δομή (αποφορτίσεις, μετατοπίσεις ατελειών, ακόμη και αλλαγές στην φυσική του κατάσταση). Παράλληλα μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στις ηλεκτρικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητές του.

Διάφορες θερμικές επεξεργασίες έχουν σχεδιαστεί για ανόπτηση με σκοπό την επίτευξη συγκεκριμένων αποτελεσμάτων. Τα υποθέματα μπορούν να θερμανθούν ώστε να ενεργοποιήσουν προσμίξεις, να αλλάξουν την από υμένιο προς υμένιο ή την από υμένιο προς υπόθεμα επιφάνεια του υποστρώματος, να αυξήσουν την πυκνότητα των στρωμάτων εναπόθεσης και να αλλάξουν την κατάσταση των ήδη ανεπτυγμένων υμενίων, να επιδιορθώσουν βλάβες από εμφυτεύματα, να μετακινήσουν προσμίξεις ή να οδηγήσουν προσμίξεις από ένα υμένιο σε ένα άλλο ή από ένα υμένιο σε ένα υπόστρωμα του υποθέματος.

Η ανόπτηση του υποστρώματος κατά την εναπόθεση καθορίζει την ανάπτυξη του υλικού στο υπόστρωμα. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο καλύτερη γίνεται η δομή. Το υλικό προσκολλάται καλύτερα στο υπόστρωμα και οι κρύσταλλοι μορφοποιούνται πιο ποιοτικά. Εάν το υλικό έχει δομή πιο κοντινή στο ιδανικό κρυσταλλικό πλέγμα, τότε επίσης και το οπτικό και το ηλεκτρικό ενεργειακό χάσμα (bandgap), είναι κοντύτερα στις θεωρητικές προβλέψεις. Καλύτερα σχηματισμένα υμένια οδηγούν σε υψηλότερης κινητικότητας φορείς, και βελτιστοποιημένη αγωγιμότητα (λόγω χαμηλής ηλεκτρικής αντίστασης).

Όταν υπάρχουν και προσμίξεις, η διάχυσή τους βελτιώνεται και η διανομή τους στο πλέγμα που τα φιλοξενεί είναι περισσότερο ομογενής. Ανόπτηση μετά την εναπόθεση μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους και χρησιμοποιώντας διάφορα είδη φούρνων. Μπορεί να γίνει στον αέρα ή σε κάποια αδρανή

ατμόσφαιρα, με σκοπό την αποφυγή οξειδωσης, μόλυνσης ή απλά για να επιτευχθεί η εκρόφηση κάποιων ατόμων ή μορίων από την επιφάνεια του υλικού

Η ανόπτηση μετά την εναπόθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα σε φούρνους, χρησιμοποιώντας μια αργά αυξανόμενη θερμοκρασία με ή χωρίς σταματήματα σε συγκεκριμένα επίπεδα θερμοκρασίας. Μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμές εστιακές επιφάνειες ή με την χρήση πολλών ειδών λαμπτήρων. Κάθε μια από αυτές τις τεχνικές οδηγεί σε μια διαφορετική τροποποίηση ενός συγκεκριμένου υλικού και επιτρέπει την δημιουργία συγκεκριμένων ιδιοτήτων σε ένα υλικό.

Χάριν παραδείγματος παρουσιάζεται παρακάτω, η επίδραση της ανόπτησης, στην φθορίζουσα εκπομπή (PL), του (In)GaAsN, ενός από τους πιο δημοφιλείς ημιαγωγούς για τα μπλε LED.

4.1 Μετατόπιση στο μπλε φάσμα της οπτικής εκπομπής μετά την ανόπτηση

Λόγω της προοριζόμενης χρήσης σε διόδους λέιζερ (Laser Diodes ή LD) αυτής της ομάδας υλικών, οι φθορίζουσες (PL) ιδιότητες υλικών από (In)GaAsN ήταν εκείνες που έχουν ληφθεί πιο σοβαρά υπόψη και έχουν ευρέως μελετηθεί με διάφορες μεθόδους ανάπτυξης και ανόπτησης. Στα περισσότερα αποτελέσματα των μελετών αυτών έχει παρατηρηθεί μια μετατόπιση προς το μπλε έπειτα από ανόπτηση στο δείγμα, όπως εκείνες των E. Tournie κ.α. [1] (2002), M. Kondow κ.α. [2] (2004) και B. Kudrawiec κ.α. [3] (2004). Υπάρχουν όμως διαφορετικές ερμηνείες ως προς την προέλευση του μηχανισμού της μετατόπισης προς το μπλε.

Μια ερμηνεία είναι η διάχυση. Υπάρχουν πολλές αναφορές για την μπλε μετατόπιση των φθορισμού των (In)GaAsN/GaAs κβαντικών φρεατίων, που προκαλείται από την εσωτερική διάχυση των ατόμων στα κράματα (μελέτη Li κ.α. [4]), όπου διερευνήθηκαν δομές κβαντικών φρεατίων με αντιστάθμιση στις φορτίσεις, από GaInNAs/GaAsP που δημιουργήθηκαν από επίταξη μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy ή MBE). Με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διαδικασία RTA, οι PL κορυφές τείνουν προς την αριστερή πλευρά του μπλε φάσματος και διαπλάτυνονται σε όλα τα κβαντικά φρεάτια που μελετήθηκαν. Υπέθεσαν ότι αυτή η διαπλάτυνση και η μετατόπιση προς το μπλε οφειλόταν στην διάχυση ατόμων Ίνδιου (In), Αζώτου (N) και Φωσφόρου (P), στην διεπιφάνεια,

Ένα άλλο παράδειγμα είναι η εργασία που πραγματοποιήθηκε από τους B. Damiano κ.α. [5], κατά την οποία ερευνηθήκε το συνδυασμένο αποτέλεσμα της

θερμοκρασίας κατά την ανάπτυξη με την επί τόπου θερμική ανόπτηση, στις ιδιότητες φωτοφθορισμού ενός κβαντικού φρεατίου από InGaAsN/GaAs. Τα δείγματά τους αναπτύχθηκαν με επίταξη μοριακής δέσμης (MBE) και υπέστησαν ανόπτηση επιτόπου στους 700 °C ή σε 1 ώρα και 20 λεπτά σε συνθήκες υποπίεσης με αρσενικό (As). Παρατήρησαν ότι για δείγματα που αναπτύχθηκαν στους 450 - 470 °C η μετατόπιση προς το μπλε φάσμα κυμαινόταν στα 90 – 95 meV και μειωνόταν στα 58 meV για το δείγμα που αναπτύχθηκε στους 410 °C. Απέδωσαν αυτήν την διαφοροποίηση στην μεταβολή της τραχύτητας της διεπιφάνειας. Όταν η θερμοκρασία ανάπτυξης αυξάνει, οι διεπιφάνειες των κβαντικών φρεατίων, γίνονται πιο τραχείες. Η τραχύτητα μπορεί να ενισχύσει την εσωτερική διάχυση του In-Ga κατά την ανόπτηση και αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη μετατόπιση προς το μπλε φάσμα.

Η ομάδα Kim κ.α. [6], επίσης απέδωσε την RTA μετατόπιση προς το μπλε στην ανάμιξη κβαντικών φρεατίων. Τα δείγματα που μελέτησαν ήταν πολλαπλών κβαντικών φρεατίων InGaAsN/GaAs που αναπτύχθηκαν με εναπόθεση μεταλλικών οργανικών χημικών ατμών (Metall Organic Chemical Vapor Deposition ή MOCVD) και υπέστησαν ανόπτηση σε θερμοκρασία γύρω στους 650 – 700 °C.

Οι τυπικοί χρόνοι που διήρκεσε η ανόπτηση δεν ξεπερνούσαν τα 30 sec. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD έδειξαν αύξηση στην φόρτιση από συμπίεση. Έγινε η υπόθεση ότι ο αριθμός των κβαντικών φρεατίων που αναμιγνύονται εξαρτάται από την συγκέντρωση των οπών των στοιχείων του group III. Η μετατόπιση στο μπλε της κορυφής του φωτορεύματος, που παρατηρείται σε αυξανόμενες θερμοκρασίες ανόπτησης, πιθανότατα προκύπτει από ανάμιξη κβαντικών φρεατίων που προκαλείται από αναδιανομή ενδογενών ελαττωμάτων.

Πολύ συγγραφείς απέδωσαν την μετατόπιση στο μπλε μετά από ανόπτηση των PL εκπομπών, στην ανακατάταξη των ατόμων στα δείγματα. Για παράδειγμα οι E. Tournie κ.α. [1], με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας του φωτοφθορισμού και της περίθλασης ακτίνων X, μελέτησε τις επιδράσεις της ανόπτησης στις ιδιότητες μιας σειράς αποκλειστικά τριτοταγών και τεταρτοταγών κβαντικών φρεατίων από GaInNAs, περιορισμένων από διάφορες ζώνες φράγματος. Σε αντίθεση με την άποψη ότι η μετατόπιση στο μπλε προκαλείτο από την διάχυση του Αζώτου (N) έξω από το κβαντικό φρεάτιον και/ή από την ανάμιξη του Ga/In στο όριο του φρεατίου, αυτοί το απέδωσαν στην εσωτερική ατομική ανακατανομή του InGaAsN στο επίπεδο του φρεατίου.

4.2 Αύξηση της έντασης της PL ακτινοβολίας και διερεύνηση της εξέλιξης των σημειακών ανωμαλιών μετά από ανόπτηση που πραγματοποιείται μετά την ανάπτυξη

Από όλες τις μελέτες για τις επιπτώσεις της ανόπτησης πάνω στο PL του (In)GaAsN, οι περισσότερες αναφέρουν μια αύξηση στην ένταση PL μετά την ανόπτηση και αυτή η αύξηση ερμηνεύτηκε ως το αποτέλεσμα της εξαφάνισης των σημειακών ανωμαλιών. Αλλά υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη σημειακών ανωμαλιών που αναφέρονται.

Μια και όλα τα GaAsN υλικά αναπτύχθηκαν κάτω από συνθήκες όχι θερμοδυναμικά εξισορροπημένες (εξαιτίας της αδυναμίας αναμιξιμότητας ανάμεσα στο GaAs και το GaN), η ύπαρξη σημειακών ανωμαλιών είναι ένα κοινό φαινόμενο σε αυτή την ομάδα υλικών και ένας από τους κυριότερους λόγους υποβάθμισης της ποιότητας ενός δείγματος. Ένας από τους λόγους της ανάγκης για RTA επεξεργασία στο GaAsN είναι η εξάλειψη αυτών των ανωμαλιών. Τις περασμένες δεκαετίες, αρκετές εργασίες για την εξέλιξη των σημειακών ανωμαλιών έχουν πραγματοποιηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες.

Στην εργασία των Petri Melanen κ.α. [4], η ένταση PL αυξάνει με την θερμοκρασία ανόπτησης, με ένα μέγιστο στους 750 °C για 10 sec. Η εξέλιξη των PL χαρακτηριστικών ενός δείγματος σε συνάρτηση με το χρόνο RTA επεξεργασίας, επίσης διερευνήθηκε στους 750 °C. Ανακαλύφθηκε ότι η ένταση PL αυξήθηκε στο αρχικό στάδιο της RTA επεξεργασίας και έφτασε τη μέγιστη τιμή της στα 10 sec, καταδεικνύοντας ότι οι ανωμαλίες γρήγορα εξαλείφτηκαν από το κβαντικό φρεάτιο. Καθώς η ανόπτηση συνεχίζει η ένταση μειώνεται, πιθανότατα λόγω της μειωμένης κβαντικής απόδοσης των κβαντικών φρεατίων με υποβαθμισμένες διεπιφάνειες.

4.3 Εξέλιξη ηλεκτρονικών ιδιοτήτων με ανόπτηση μετά την ανάπτυξη

Η ανόπτηση μετά την ανάπτυξη, βρέθηκε ότι προκαλεί μετάλλαξη του τύπου ηλεκτρικών φορέων (p-type, n-type) στα κράματα InGaAsN σε μια μελέτη των Kurtz κ.α. [7].

Τα δείγματα όταν αναπτύχθηκαν ήταν τύπου-p, αλλά εμφάνιζαν τύπου-n χαρακτηριστικά μετά από λιγότερα από 15 λεπτά ανόπτησης. Η συγκέντρωση ηλεκτρονίων αυξανόταν αναλογικά με τον χρόνο ανόπτησης και έφταναν σε

κορεσμό στα περίπου $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Η κινητικότητα των ηλεκτρονίων εμφάνισε παρόμοια αύξηση με το χρόνο ανόπτησης.

Στην μελέτη των Constantinos Christofides κ.α. [8], έγιναν συστηματικές διερευνήσεις των επιδράσεων της ανόπτησης σε υποθέματα πυριτίου εμφυτευμένα με φώσφορο (P+). Παρακάτω παρατίθενται μερικά από τα κύρια αποτελέσματα και συμπεράσματά τους.

Μια σημαντική εργασία είναι η παρατήρηση της κινητικής που προκύπτει από την θερμική ανόπτηση σε αυτά τα εμφυτευμένα υποθέματα πυριτίου, με τη μελέτη της εξάρτησης του σήματος φωτοθερμικής ανακλαστικότητας (photothermal reflectance ή PTR), από τις συνθήκες ανόπτησης [8]. Σε άλλο παράδειγμα της επίδρασης της ανόπτησης στην PL εκπομπή, τα δείγματα υπό έρευνα, αποτελούνταν από υποθέματα πυριτίου, με εμφυτευμένα ιόντα P+ σε διαφορετικές δοσολογίες μέσω ενός στρώματος οξειδίου. Με την αφαίρεση του επιστρώματος του οξειδίου του πυριτίου (SiO_2), μερικά από τα δείγματα υπέστησαν θερμική ανόπτηση σε ίδιο χρόνο (1 h 20 s), κάτω από διαφορετικές θερμοκρασίες (400, 500, 600, και 800 °C). Οι συγγραφείς ανακάλυψαν ότι η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία οδήγησε στην εξάλειψη των φθορών από τα εμφυτεύματα P+, για δόσεις υψηλότερες από $10^{15} \text{ ions/cm s}$. Επίσης ανακάλυψαν ότι η ανόπτηση στη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία των 400 °C προκάλεσε μια αισθητή μείωση του σήματος PTR, αφήνοντας να εννοηθεί μια σημαντική μείωση στην τοπική αταξία, που αποδόθηκε στην εξάλειψη πολλών ειδών σημειακών ανωμαλιών όπως εσωτερικά κενά, κενά αρσενικού, και απώλειες κενών.

Στην εργασία των Andreas Othonos κ.α. [9], οι συγγραφείς παρουσίασαν αποτελέσματα για τον φωτοφθορισμό από υποθέματα πυριτίου με εμφυτευμένο φώσφορο, και με ελαφριά πρόσμειξη Βόριου (Br). Στα υποθέματα εμφυτεύτηκε φώσφορος σε διάφορες δοσολογίες μέσω ενός λεπτού στρώματος οξειδίου σε θερμοκρασία δωματίου και έγιναν ανοπτίσεις από τους 300 έως τους 1100 °C για μια ώρα, σε μια αδρανή αζωτούχα ατμόσφαιρα. Φαίνεται ότι η επίδραση στις PL καμπύλες θα μπορούσαν να διαχωριστεί σε τρία καλά ορισμένα επίπεδα θερμοκρασίας ανόπτησης: 300-400, 400-700, και 700 – 1100 °C. Στο πρώτο εύρος (300-400°C) το σήμα PL αυξάνει δραστικά σε σχέση με την θερμοκρασία ανόπτησης ειδικά για τα δείγματα με υψηλό δείκτη εμφύτευσης. Αυτό συμβαίνει από την εξάλειψη των ανωμαλιών σε αυτό το εύρος.

Στο εύρος από 400-700°C, παρατήρησαν ότι το PL κάνει μια μεγάλη βύθιση γύρω στους 600°C. Αυτό είναι αρνητική ανόπτηση, που συμβαίνει λόγω του σχηματισμού σύνθετων ανωμαλιών γύρω από την θερμοκρασία ανόπτησης. Έτσι οι περισσότεροι ηλεκτρικοί φορείς παγιδεύονται. Η ανόπτηση από τους 700 έως

τους 1100°C προκαλεί μείωση στην φωταύγεια, φτάνοντας σε αμελητέα τιμή, κατά την υψηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης. Το σήμα PL πιάνει τη μέγιστη τιμή του στους 750 °C και μετά μειώνεται ξανά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης. Η παρόμοια συμπεριφορά του PL και των τριών δειγμάτων, γύρω από αυτά τα μέγιστα, αφήνει να εννοηθεί ότι συμβαίνει λόγω της ίδιας της εμφύτευσης και όχι λόγω των ανωμαλιών στο πλέγμα που προκλήθηκαν από την εμφύτευση αυτή.

Αναφορικά με το φαινόμενο της ανόπτησης σε διάφορα TCO's, ερευνητικές εργασίες δείχνουν ότι η ανόπτηση γενικά, βελτιώνει και τις οπτικές και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των διάφανων αγώγιμων οξειδίων. Υπάρχουν πολλές μελέτες που εμπλέκουν την ανόπτηση του ITO (Indium Tin Oxide) το πιο κοινό και χρησιμοποιημένο TCO, όπως επίσης καθαρά αλλά και εμπλουτισμένα TCO's όπως In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 . Τα οξείδια αυτά αναπτύχθηκαν με διάφορες τεχνικές σαν λεπτά υμένια ή σαν νανοδομημένα επίπεδα πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα.

4.4 Φαινόμενα ανόπτησης πάνω σε υλικά ITO (Indium Tin Oxide)

Ανάμεσα σε όλα τα TCO υμένια, ο πολύπλευρος ρόλος του Οξειδίου του Ίνδιου με προσμείξεις Κασσιτέρου, που δρα ως διάφανο αγώγιμο υμένιο, το καθιστά το πιο σημαντικό υλικό λόγω της χαμηλής ειδικής αντίστασής του ($\sim 10^{-4}$ Ωcm), την δυνατότητα ρυθμιζόμενης περιοχής λειτουργίας (4.5 eV~5 eV), της υψηλής διαπερατότητας στο ορατό (>80%) και της άψογης πρόσφυσης στα υποστρώματα.

Πολλές τεχνικές εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία υμενίων ITO. Οι ιδιότητες τέτοιων υμενίων, μπορούν να προκαθοριστούν κατά επιθυμία, με ανόπτηση μετά την εναπόθεση. Παρακάτω αναφέρονται μερικές δημοσιεύσεις αναφορικά με αυτές τις επιδράσεις.

Στην δημοσίευση των *Ching-Yuan Ho κ.α. [10]*, ερευνάται η επίδραση στα ηλεκτρικά και οπτικά χαρακτηριστικά των υμενίων ITO της ανόπτησης μετά την εναπόθεση, παρατηρώντας την μεταβολή στην αντίσταση, την αλλαγή στην φυσική κατάσταση, το φάσμα φωταύγειας και μεταβολή της ζώνης ενεργειακού χάσματος (band gap). Για θερμοκρασίες ανόπτησης κάτω από 300 °C, πολλά κενά οξυγόνου επιβαρύνουν την επιφανειακή αντίσταση, ενώ το μεγάλο ενεργειακό χάσμα λόγω του φαινομένου Burstein-Moss μειώνει ελαφρώς την διαπερατότητα. Καθώς η θερμοκρασία ανόπτησης αυξάνει στους 300 °C~400 °C, η φασική δομή γίνεται πιο κρυσταλλική, σε σύγκριση με τα υμένια ITO μετά την

εναπόθεση, αλλά προκύπτει τραχιά επιφάνεια και συσσωματώματα. Επιπροσθέτως, αποκαθίσταται η ανεπάρκεια σε οξυγόνο με χημική απορρόφηση, που επάγεται υψηλότερη επιφανειακή αντίσταση. Καθώς η θερμοκρασία ανόπτησης αυξάνει στους 500 °C, η φυσική μεταμόρφωση προκαλεί μεγάλη επιφανειακή τραχύτητα και το διάκενο ανάμεσα στους κόκκους μεγαλώνει, κάτι που επηρεάζει την διασπορά των φωτονίων και των ηλεκτρονίων. Παρόλο που υπάρχουν πολλοί δεσμοί Sn-O στα υμένια ITO μετά την ανόπτηση, σε θερμοκρασία (500 °C), η μείωση των κενών οξυγόνου επικρατεί της συνεισφοράς των ιόντων Sn και υποβαθμίζει την αγωγιμότητα. Στην εργασία αυτή, οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες που προκύπτουν από την ανόπτηση υμενίων ITO, διερευνάται, μέσω της ανάλυσης του υλικού. Η συνολική συζήτηση αναδεικνύει μια πιο καθαρή εικόνα της απόδοσης των TCO.

Στην εργασία των M. Gulen κ.α. [11], γίνεται ανάλυση σχετικά με το πώς η θερμοκρασία ανόπτησης επηρεάζει την μικροδομή και τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες λεπτών υμενίων ITO, παρασκευασμένων σε γυαλιά από Soda lime, με την τεχνική του ψεκασμού. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν XRD, AFM και UV-vis μετρήσεις. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι μικροκρυσταλλικές, οι οπτικές αλλά και οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων, εξαρτώνται κατά πολύ από την θερμοκρασία ανόπτησης και τα συμπεράσματα αυτά θα μπορούσαν να παρουσιαστούν συνοπτικά όπως παρακάτω:

- Όλα τα δείγματα που παρήχθησαν έχουν την φάση In_2O_3 και επιδεικνύουν την πολύκρυσταλλική και κυβική δομή του βιξβυίτη (bixbyite - ομάδα συμμετρίας χώρου Ia-3, χαρακτηριστική των οξειδίων M_2O_3 - sesquioxides, όπου M μέταλλο), με μεγαλύτερη ένταση των γραμμών περίθλασης ακτίνων χ κατά την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης μέχρι τους 400 °C. Παρόλα αυτά, οι περιοχές των μετρούμενων κορυφών περίθλασης, δεν αλλάζουν αισθητά
- Οι σταθερές του πλέγματος και οι πλεγματικές αποστάσεις, μειώνονται με τον εμπλουτισμό κατά την ανόπτηση μέχρι και τους 400 °C, μετά τους οποίους, οι παράμετροι αυξάνονται ελαφρώς λόγω διαφοροποίησης του αριθμού των κενών οξυγόνου.
- Μέγιστο μέγεθος κόκκου στα 54 nm επιτυγχάνεται για ανόπτηση στους 400°C, ενώ στους 100°C το δείγμα είχε το ελάχιστο μέγεθος κόκκου, 22nm. Επιπλέον το δείγμα των 400°C έχει την καλύτερη και πυκνότερη δομή κόκκων, λόγω της μείωσης του διαχωρισμού ανάμεσα στους κόκκους

- Το δείγμα ITO στους 100 °C έχει την υψηλότερη επιφανειακή τραχύτητα (Ra: 4.45 nm και Rq: 4.58 nm) ανάμεσα στα δείγματα που ελέγχθηκαν, ενώ το δείγμα των 400 °C βρέθηκε να έχει τις χαμηλότερες τιμές τραχύτητας (Ra: 3.85 nm και Rq: 3.96 nm)
- Η διαπερατότητα μετά από ανόπτηση στους 400 °C βρέθηκε να είναι η μικρότερη (78%) ενώ στο δείγμα ITO των 100 °C βρέθηκε να υπάρχει η μέγιστη τιμή διαπερατότητας (93%), ως αποτέλεσμα του διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων. Επίσης, ο δείκτης διάθλασης βρέθηκε να είναι ο μέγιστος, 1.94.
- Το δείγμα μετά από ανόπτηση στους 100 °C βρέθηκε να είναι το πιο πορώδες, ενώ το δείγμα στους 400 °C ήταν το πιο πυκνό ανάμεσα στα υμένια, όπως έδειξαν και οι απεικονίσεις AFM. Επίσης, στους 100 °C έχει το μέγιστο ενεργειακό χάσμα (3.92 eV) ενώ το μικρότερο (3.68 eV) παρουσιάστηκε στο δείγμα των 400 °C

Συμπερασματικά οι ιδιότητες των υμενίων ITO για την χρήση τους ως TCOs γενικά βελτιώνονται με την θερμική ανόπτηση.

4.5 Επίδραση ανόπτησης σε υλικά με βάση το SnO₂

Το οξειδίο του κασσίτερου (SnO₂), είναι ένα τύπου -n, ημιαγωγικό οξειδίο, με ευρύ ενεργειακό χάσμα (3.6 eV). Παραδόξως, η ταυτόχρονη σύμπτωση της διαφάνειας και της αγωγιμότητας του SnO₂ είναι ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό στην ομάδα IV των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Για παράδειγμα, η πολύ καλή του οπτική διαφάνεια είναι κατάλληλη για οπτικά παθητικά στοιχεία σε πλήθος συσκευών. Η μελέτη του SnO₂ οφείλεται στο εντυπωσιακό εύρος εφαρμογών, στις φωτοβολταϊκές κυψελίδες, ως υποστηρικτικό σε καταλυτικά υλικά, στους στερεής κατάστασης χημικούς αισθητήρες κτλ. Το κλειδί για την κατανόηση πολλών πλευρών του SnO₂ βρίσκεται στην κατανόηση των επιφανειακών ιδιοτήτων που τελικά ελέγχονται από το διπλό σθένος του κασσίτερου (Sn). Το διπλό σθένος, διευκολύνει μια αντιστρέψιμη μετάλλαξη της επιφανειακής σύνθεσης από στοιχειομετρική επιφάνεια με κατιόντα επιφάνειας Sn⁺⁴, σε μειωμένη επιφάνεια με κατιόντα επιφάνειας Sn⁺², ανάλογα με την χημική δυνατότητα του συστήματος για οξυγόνο. Στην έρευνα των Medvedeva κ.α. [12] καθορίστηκαν τα κριτήρια για τον επιτυχή συνδυασμό υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας με απόλυτη διαφάνεια στο ορατό φάσμα, η οποία δίνει έμφαση στην σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στις δομικές ιδιότητες τους και στα ηλεκτρονικά και οπτικά χαρακτηριστικά τους. Η ανόπτηση υμενίων SnO₂ φαίνεται να παίζει ένα σημαντικό ρόλο κατά την δημιουργία τους ως TCO's

Στην μελέτη του H. A. Mohamed [13] γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα της θερμικής ανόπτησης μετά την ανάπτυξη, όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες των υμενίων SnO₂ που εναποτέθηκαν με την χρήση της τεχνικής εξάτμισης με δέσμη ηλεκτρονίων. Τα υμένια υπέστησαν ανόπτηση στον αέρα, σε θερμοκρασίες εύρους 200-550 °C. Βρέθηκε ότι η θερμοκρασία ανόπτησης είχε σημαντική επίδραση στις οπτικές ιδιότητες των υμενίων αυτών. Τα υμένια είναι διάφανα στο ορατό φάσμα με μέση διαπερατότητα 83%. Ένα μεγάλο οπτικό ενεργειακό κενό 3.65eV επετεύχθη σε θερμοκρασία 500 °C. Παράλληλα, διάφοροι παράμετροι όπως: δείκτης διάθλασης, συντελεστής απόσβεσης, βαθμός ανομοιογένειας, διηλεκτρικές σταθερές, μοναδιαία ενέργεια ταλάντωσης, ενέργεια διασποράς, αντοχή ταλάντωσης, μέσο μήκος κύματος ταλάντωσης, διηλεκτρική σταθερά στατικού ηλεκτρισμού, διηλεκτρική σταθερά υψηλής συχνότητας, συντελεστής θερμικής εκπομπή και, οπτική ειδική αντίσταση, υπολογίστηκαν σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτησης.

Βρήκαν ότι οι οπτικές σταθερές μειώνονται στο ορατό φάσμα με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Παράλληλα, τα υμένια γίνονται πιο ομογενή σε υψηλές θερμοκρασίες ανόπτησης. Το SnO₂ παρουσιάζει χαμηλό συντελεστή θερμικής εκπομπής, σε θερμοκρασία 500 °C. Η ηλεκτρική ειδική αντίσταση κυμάνθηκε από $3.32 \cdot 10^{-4} \sim 8.5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ για θερμοκρασίες ανόπτησης από 200 ~550 °C αντίστοιχα.

Στην εργασία των Keun Young Park κ.α. [14] μελετήθηκε η εξάρτηση της ανόπτησης από το χρόνο, σε διάφανα τύπου -p αγώγιμα πολλών στρώσεων υμένια από SnO₂/Al/SnO₂, που παρασκευάστηκαν πάνω σε quartz υποστρώματα με ψεκασμό σε ραδιοσυχνότητες (radio frequency ή RF) χρησιμοποιώντας στόχους από SnO₂ και Al (αλουμίνιο). Τα υμένια που είχαν εναποτεθεί υπέστησαν ανόπτηση σε σταθερή θερμοκρασία στους 500 °C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (1~8 ώρες). Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου ανόπτησης στις δομικές, μορφολογικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων. Τα αποτελέσματα από τη περίθλαση ακτινών X (X-ray diffraction ή XRD) έδειξαν ότι όλα τα αγώγιμα υμένια τύπου -p παρουσίαζαν πολυκρυσταλλικό SnO₂ με τετράγωνη δομή όπως το Ρουτίλιο. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις Hall υποδεικνύουν ότι οι καλύτερες συνθήκες ανόπτησης είναι σε θερμοκρασία 500 °C για μία ώρα, που οδηγούν σε συγκέντρωση οπών $1.14 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ και χαμηλή ειδική αντίσταση 1.38 Ωcm. Η οπτική διαπερατότητα για το υμένιο πολλαπλών στρώσεων από SnO₂/Al/SnO₂ τύπου -p ήταν πάνω από 80% για χρόνο ανόπτησης που ποικίλει από 1~8 ώρες, και παρουσιάζει μέγιστο για τα υμένια που υπέστησαν ανόπτηση για μία ώρα.

Στην μελέτη των Sudip. K. Sinha κ.α. [15], ερευνήθηκαν τα αποτελέσματα της θερμικής ανόπτησης, σύνθετων υμενίων από ZnO-SnO₂ που εναποτέθηκαν με παλμικό λέιζερ, ως προς τις δομικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητές τους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μια συνεπή απεικόνιση της εξέλιξης της φυσικής διαμόρφωσης των σύνθετων αυτών υμενίων σε συνθήκες ανόπτησης μετά από την ανάπτυξη, και τις μεταγενέστερες επιδράσεις σε διάφορες φυσικές ιδιότητες. Η XRD διερεύνηση επιβεβαιώνει ότι τα υμένια μετασχηματίζονται από σχεδόν άμορφα, σε πλήρη κρυσταλλική κατάσταση με θερμική ανόπτηση στους 600 °C. Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία με ακτίνες X, αποκάλυψε μια μικρή μετατόπιση στην Sn-3d κορυφή, προς την χαμηλότερη ενέργεια, και τις κορυφές O-1s και Zn-2p μετατοπισμένες προς υψηλότερη ενέργεια δεσμού, με αύξηση της συγκέντρωσης ZnO. Επίσης επιβεβαιώνει τον σχηματισμό συνδυασμένων οξειδίων ZnO και SnO₂. Η μέση οπτική απόδοση είναι μεγαλύτερη από 80% στο ορατό φάσμα για τα υμένια ZnO-SnO₂ που έχουν υποστεί ανόπτηση. Η μικρότερη ηλεκτρική ειδική αντίσταση που επιτεύχθηκε ήταν $9.8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$, υποδεικνύοντας ότι τα σύνθετα υμένια από ZnO-SnO₂ που έχουν υποστεί ανόπτηση έχουν βελτιωμένες ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες, οπότε μπορούν να είναι ένα καλό είδος TCO.

4.6 Επίδραση ανόπτησης σε υλικά με βάση το TiO₂

Το διοξείδιο του Τιτανίου είναι ένας ημιαγωγός που έχει μελετηθεί διεξοδικά, για τις φωτοεπαγόμενες αντιδράσεις του, δημιουργείται και με φυσικό τρόπο αλλά και συνθετικά και το συναντάμε σε τρεις κρυσταλλικές μορφές: στην μορφή anatase (τετραγωνική), rutile (τετραγωνική) και brookite (ορθορομβική). Στην φύση πιο συχνά συναντάμε την κρυσταλλική φάση rutile, ενώ η brookite είναι αυτή που συναντάμε πιο σπάνια.

Σε κλίμακα εργαστηρίου, το TiO₂ δημιουργείται συχνά με την μέθοδο sol-gel. Οι περισσότεροι από τους συγγραφείς που διερεύνησαν λεπτά υμένια που αναπτύχθηκαν με αυτή τη μέθοδο, στεγνώνουν κάθε στρώση σε χαμηλές θερμοκρασίες και κάνουν ανόπτηση στα δείγματα μετά από αυτό σε θερμοκρασίες περίπου 400 - 500 °C.

Η επίδραση της ανόπτησης σε σύστημα TiO₂, εάν το υλικό είναι κατασκευασμένο με άμορφη δομή, θα οδηγήσει στην φάση anatase γύρω στους 350 – 400 °C, ενώ η μεταπήδηση στην φάση rutile συμβαίνει στους 500 με 600 °C, ανάλογα με την μορφή του υλικού (λεπτά υμένια σε σχέση με νανο-σωματίδια ή νανοράβδους κτλ). Μια και δεν υπάρχει πολύ υψηλή κινητικότητα των ιόντων σε αυτή την θερμοκρασία (του Τιτανίου και του Οξυγόνου), χρειάζεται κάποιος

χρόνος για να βελτιωθεί η κρυσταλλικότητα σε μεγάλο βαθμό. Λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, το TiO_2 τείνει να είναι πιο κατάλληλο για TCO εφαρμογές όταν ενισχύεται με προσμείξεις (doped). Οι πολλά υποσχόμενες προσμείξεις του TiO_2 για την χρήση σε εφαρμογές TCO, είναι το Νιόβιο (Nb), το Κοβάλτιο (Co), το Μαγγάνιο (Mn) κ.α. Η ανόπτηση παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των δομικών, ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων για τα υλικά με βάση το TiO_2 . Μερικά παραδείγματα παρατίθενται παρακάτω:

Στην έρευνα των I. Stambolova κ.α. [16], μελετήθηκαν οι επιδράσεις στις οπτικές ιδιότητες της θερμικής ανόπτησης, σε νανοδομημένα υμένα από καθαρό TiO_2 . Λεπτά υμένα σε μέγεθος νάνο από TiO_2 προετοιμάστηκαν με την χρήση της μεθόδου Sol Gel, ακολουθούμενη από *spin coating* (μέθοδος για την εναπόθεση ομοιόμορφων λεπτών υμενίων σε επίπεδα υποστρώματα). Μελετήθηκε η επιρροή της θερμικής επεξεργασίας στην σύνθεση και τις οπτικές ιδιότητες των υμενίων.

Βεβαιώθηκε ότι η φυσική σύνθεση των παραγόμενων υμενίων, εξαρτάται από την θερμοκρασία ανόπτησης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (120 – 300 °C) εξήχθη καθαρή φυσική κατάσταση anatase. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα υμένα αποτελούνταν από μίγμα φυσικών καταστάσεων anatase και brookite. Η ύπαρξη φυσικής κατάστασης brookite αποδίδεται στην πρόσμειξη των υμενίων με νάτριο, λόγω των αλληλεπιδράσεων των υμενίων με το γυάλινο υπόστρωμα.

Τα υμένα που εξήχθησαν από διάλυμα, και στεγνώθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες (το πολύ έως 300 °C), έχουν ορατές ρωγμές στην επιφάνεια, ενώ με θέρμανση στους 500 °C προκύπτουν υμένα ομογενή και χωρίς ρωγμές. Η ανακλαστικότητα και διαπερατότητα των υμενίων επίσης επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των υμενίων, λόγω της παρουσίας μη στοιχειομετρικής φυσικής κατάστασης Ti_4O_7 . Η παρουσία μικρής διάστασης κρυστάλλων (25nm), προκαλεί μετατόπιση προς το μπλε του οπτικού φάσματος. Ποσοτικά, τα ενεργειακά χάσματα των δειγμάτων που θερμάνθηκαν στους 120, 300 και 500 °C, μειώθηκαν σε 3.19 eV, 3.11eV και 3.04eV αντιστοίχως.

Στην έρευνα των Milad Fallah κ.α. [17], μελετήθηκε πρόσφατα η επίδραση της ανόπτησης στις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες λεπτών υμενίων από TiO_2 εμπλουτισμένων με Nb (Νιόβιο) ως TCO που κατασκευάστηκαν με την μέθοδο sol-gel και *spin coating*. Το $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ προετοιμάστηκε σε υποστρώματα quartz με διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις (Ti και Nb μέσα στο διάλυμα) των 0.1 M και 0.4 M αντίστοιχα. Όλα τα υμένα αποξηράνθηκαν στους 100 °C και μετά έγινε ανόπτηση με διαφορετικές διαδικασίες. Μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών διαδικασιών ανόπτησης, και συγκεντρώσεων πρωτογενών υλικών ως προς την

κρυσταλλικότητα, την διαφάνεια, την αγωγιμότητα και την μορφολογία των λεπτών υμενίων. Βρέθηκε ότι η διαδικασία ανόπτησης δύο βημάτων σε συνθήκες κενού, είναι ο πιο κατάλληλος τρόπος για να αυξηθεί η αγωγιμότητα λεπτών υμενίων από Nb:TiO₂ σε σχέση με διαδικασία ανόπτησης σε ένα βήμα. Με την διαδικασία δύο βημάτων προέκυψε ελάχιστος συντελεστής ειδικής αντίστασης 4.4Ω cm και διαφάνεια περίπου 50% στην ορατή περιοχή για πάχος 36nm.

Αναφορές κεφαλαίου:

- [1] E. Tournie, M.-A. Pinault, and A. Guzman. Applied Physics Letters, 80(22):4148–4150, 2002.
- [2] Takeshi Kitatani Masahiko Kondow and Sho Shirakata. Journal of Physics: Condensed Matter, 16, 2004.
- [3] R. Kudrawiec, J. Misiewicz, E.-M. Pavelescu, J. Konttinen, and M. Pessa. IEEE.Proc.-Optoelectron., 151:323, 2004.
- [4] Petri Melanen Pekka Savolainen Petteri Uusimaa Wei Li, Jani Turpeinen and Markus Pessa. Appl. Phys. Lett., 78:91, 2001.
- [5] B. Damilano, J. Barjon, J.-Y. Duboz, J. Massies A. Hierro, J.-M. Ulloa, and E. Calleja. Appl. Phys. Lett., 86:071105, 2005.
- [6] T. S. Kim, J. Y. Park, T. V. Cuong, H. G. Kim, H. J. Lee, E. K. Suh, and C. H. Hong. J. Cryst. Growth, 267:412, 2004.
- [7] Sarah Kurtz, J. F. Geisz, D. J. Friedman, W. K. Metzger, R. R. King, and N. H. Karam. J. Appl. Phys., 95:2505, 2004.
- [8] Constantinos Christofides, I. Alex Vitkin, and Andreas Mandelis. J. Appl. Phys., 67:2815, 1990.
- [9] Andreas Othonos and Constantinos Christofides. Journal of Applied Physics, 78(2):796–800, 1995.
- [10] Ching-Yuan Ho, Tse-Yi Tu, Chun-Chieh Wang and Yuan Kang, Recent Researches in Telecommunications, Informatics, Electronics and Signal Processing, ISBN: 978-1-61804-005-3, 154-158, 2011
- [11] M. Gulen, G. Yildirim, S. Bal, A. Varilci, I. Belenli, M. Oz, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 24 (2), 467, 2013.
- [12] J.E. Medvedeva, A.J. Freeman, Europhys Lett, 69, 583, 2005
- [13] H. A. Mohamed and N. M. A. Hadia, Int. J. Thin Fil. Sci. Tec. 4, No. 1, 1-7, 2015.
- [14] Keun Young Park, Ho Je Cho, Tae Kwon Song, Hang Joo Ko, Bon Heun Koo, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24, 129–133, 2014.
- [15] Sudip. K. Sinha, Adv. Mater. Lett., 7(4), 319-324, 2016.
- [16] I. Stambolova, V. Blaskov, I.N.. Kuznetsova, N. Kostova, S. Vassilev, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 13(4), 381 – 386, 2011.
- [17] Milad Fallah, Mohammad-Reza Zamani-Meymian, Rahmatollah Rahimi, Mahboubeh Rabbani, Applied Surface Science, 316, 456–462, 2014.

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Κατασκευή συσκευής ταχείας ανόπτωσης με θέρμανση

5.1 Σχεδιασμός

Στόχος της εργασίας είναι η κατασκευή ενός αξιόπιστου, αναβαθμίσιμου, εργαστηριακού εργαλείου, που θα μπορεί να κάνει ταχεία ανόπτωση, με σχετικά αποδεκτό κόστος κατασκευής και λειτουργίας. Έχοντας αυτό σαν οδηγό, ξεκίνησε η διαδικασία σχεδιασμού και κατασκευής

Κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού έπρεπε να ληφθούν υπόψη αρκετοί παράγοντες.

1. Μικρό μέγεθος: η συσκευή θα πρέπει να έχει αρκετά μικρές διαστάσεις τέτοιες ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα εργαστήριο. Να μπορεί για παράδειγμα να τοποθετηθεί πάνω σε ένα πάγκο εργασίας χωρίς πρόβλημα.
2. Καταλληλότητα: να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία λεπτών επιστρώσεων από διάφανα αγώγιμα οξειδία (transparent conductive oxides ή TCO).
3. Αποτελεσματικότητα σε σχέση με το κόστος: θα πρέπει να μπορεί να αναπτύξει υψηλές θερμοκρασίες σε ένα γρήγορο ρυθμό με ένα σχετικά αποδεκτό κόστος.

5.2 Αποφάσεις – Περιορισμοί

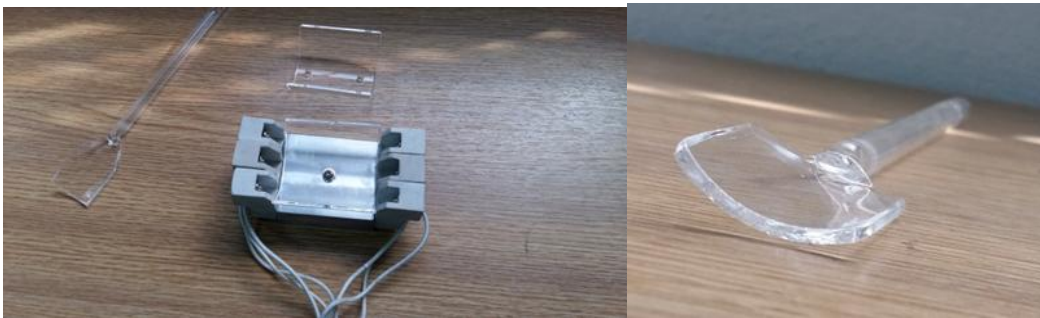
Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, προέκυψαν κάποιοι περιορισμοί και ελήφθησαν ορισμένες αποφάσεις που οδήγησαν στην τελική κατασκευή.

- Επιλέχθηκαν σαν πηγή θερμότητας οι λαμπτήρες αλογόνου (Εικόνα 5.1). Συνολικά τοποθετήθηκαν τρεις λαμπτήρες των 150 Watt. Έχουν άμεση ανταπόκριση, μικρό μέγεθος και δεν κοστίζουν πολύ.



Εικόνα 5.1: Λάμπα αλογόνου 150 Watt

- Επιλέχθηκε η χρήση quartz, που χρησιμοποιήθηκε για την τοποθέτηση των υποθεμάτων προς επεξεργασία και για την κατάλληλη διάχυση της ακτινοβολίας



Εικόνα 5.2: Κρυσταλλικές κατασκευές από χαλαζία

- Κατασκευάστηκε θερμομονωτικό κουτί με τη χρήση πετροβάμβακα 30mm πάχους ως μονωτικού στοιχείου (Εικόνα 5.3). Όπως ήταν αναμενόμενο, στις πρώτες δοκιμαστικές χρήσεις το μονωτικό υλικό κάπνισε λίγο και μύριζε. Μετά από αρκετές θερμάνσεις όμως, το φαινόμενο μειώθηκε αισθητά. Το κουτί αυτό (Εικόνα 5.4) και τα μηχανολογικά τμήματά του έγιναν από αλουμίνιο. Δεν είναι ίσως το πιο κατάλληλο υλικό, γιατί δεν αντέχει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, αλλά ήταν εύκολο να επεξεργαστεί μηχανουργικά σε μικρό χρόνο.



Εικόνα 5.3: Πετροβάμβακας



Εικόνα 5.4: Θερμομονωτικό

- Επιλέχθηκε ελεγκτής θερμοκρασίας MYPIA (Εικόνα 5.5), που χρησιμοποιήθηκε γιατί μπορούσε να κάνει PID έλεγχο, να οδηγήσει solid state relay (SSR) και να πάρει σαν είσοδο θερμοστοιχείο K



Εικόνα 5.5: PID Controller MYPIA

- Το αισθητήριο που μετράει θερμοκρασία είναι ένα θερμοστοιχείο τύπου K (Εικόνα 5.6). Το αισθητήριο είναι ικανό να μετρήσει θερμοκρασίες έως και 1200 °C. Δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί η πραγματική θερμοκρασία του υποθέματος λόγω κατασκευής αλλά τοποθετήθηκε όσο κοντά γινόταν στην εστία (Εικόνα 5.7).



Εικόνα 5.6: Θερμοστοιχείο τύπου K με καλώδιο



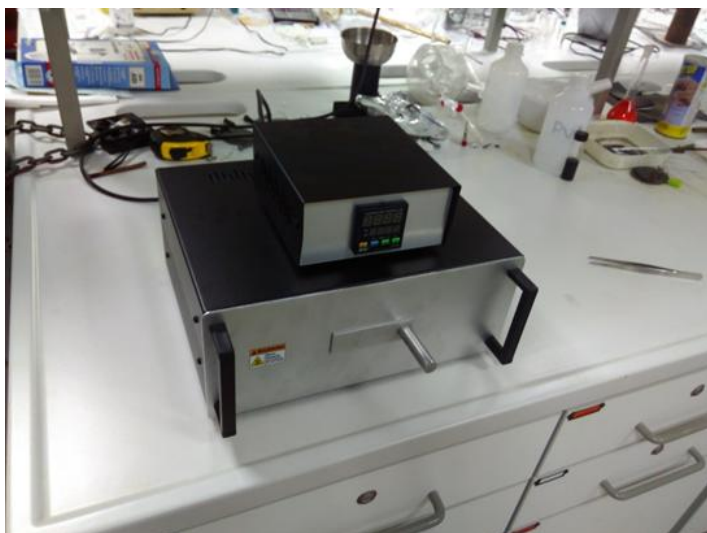
Εικόνα 5.7: Τοποθέτηση αισθητηρίου πολύ κοντά στις λάμπες

Όλες οι αποφάσεις που πάρθηκαν και οδήγησαν στον τελικό σχεδιασμό της συσκευής, είχαν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία και περιορισμών. Έτσι η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να θερμανθεί η συσκευή, στη φάση αυτή, δεν υπερβαίνει τους ~700 °C. Η ασφαλής περιοχή λειτουργίας όμως για τον εξοπλισμό είναι μια θερμοκρασία γύρω στους 500~600 °C. Επίσης λόγω του παραπάνω περιορισμού, οι δοκιμές θα εναλλάσσονται σε σχέση με την θερμοκρασία ανόπτησης και τον χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία αυτή έως ότου ξεκινάει η διαδικασία ψύξης, χωρίς τη χρήση κάποιου ψυκτικού μέσου, μέχρι να πέσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Σε μια αναβαθμισμένη εκδοχή της συσκευής, κατασκευασμένη από ανοξείδωτο ατσάλι και με μεγαλύτερες ή περισσότερες λάμπες θα μπορούσαμε να έχουμε πολύ λιγότερους περιορισμούς σε θερμοκρασίες και δοκιμές. Η συσκευή είναι λοιπόν αναβαθμίσιμη. Με αλλαγή των κομματιών αλουμινίου και τοποθέτηση χαλύβδινων υλικών και περισσότερων λαμπτήρων μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης.

5.3 Συσκευή ταχείας θερμικής ανόπτησης

Για την ερευνητική εργασία πραγματοποίησης ταχείας ανόπτησης με θέρμανση (rapid thermal annealing ή RTA), χρειάστηκε να κατασκευαστεί μια κατάλληλη θερμαντική συσκευή (Εικόνα 3.8), με απλό χειρισμό. Ο χρήστης καλείται να τοποθετήσει το υπόθεμα που θέλει να επεξεργαστεί στην κατάλληλη υποδοχή τραβώντας το συρτάρι (Εικόνα 3.9), και έπειτα να ορίσει ένα επιθυμητό όριο θερμοκρασίας στον PID controller. Μετά το πέρας της διαδικασίας αποσύρει το επεξεργασμένο υπόθεμα και το μελετά.



Εικόνα 5.8: Συσκευή ταχείας θερμικής ανόπτησης



Εικόνα 5.9: Συρτάρι τοποθέτησης υποθέματος

Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν:

- 3 λάμπες αλογόνου 150Watt 220 Vac για θερμαντικά στοιχεία με κεραμική βάση,
- ένας PID controller MYPIN 220Vac (παρατίθεται το εγχειρίδιο χρήσης στο παράτημα), με έξοδο 24Vdc για οδήγηση SSR (solid state relay)
- ένα solid state relay SSR FOTEK 3-32 Vdc coil
- ένα θερμοστοιχείο τύπου K
- δύο ηλεκτρολογικά κουτιά κατασκευών για το φούρνο και τον controller
- πετροβάμβακας πάχους 30ml για θερμική μόνωση τοιχωμάτων

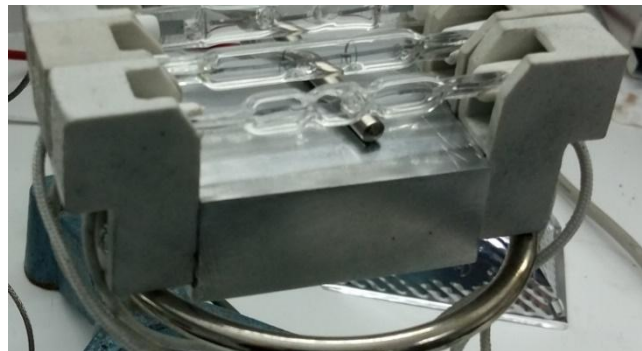
- κατάλληλα γυάλινα κάτοπτρα και εργαλεία από χαλαζία
- σύστημα εγκάρσιας μετακίνησης σε άξονα με γραμμικά ρουλεμάν

Κατασκευή

Όπως αναφέρθηκε, επιλέχθηκαν σαν θερμαντικά σώματα, τρεις λάμπες αλογόνου 150 Watt 220Vac. Αρχικά έπρεπε να προσαρμοστούν όλες μαζί σε μια ενιαία κατασκευή για την τοποθέτησή τους στη συσκευή. Για τον σκοπό αυτό αφαιρέθηκαν τα κεραμικά μονωτικά τμήματα που βρίσκονταν πάνω στην τυποποιημένη βάση που χρησιμοποιείται στο εσωτερικό προβολέων (Εικόνα 5.10).



Εικόνα 5.10: Βάση λάμπας αλογόνου



Εικόνα 5.11: Μπλοκ αλουμινίου για την στήριξη των κεραμικών

Αντί της πρωτότυπης βάσης, κατασκευάστηκε μπλοκ αλουμινίου (Εικόνα 5.11), πάνω στο οποίο προσαρμόστηκαν οι κεραμικές βάσεις παράλληλα.

Επιλέχτηκε αλουμίνιο για τα ανακλαστικά και μηχανικά χαρακτηριστικά του, που το καθιστούν εύχρηστο και φθινό. Επίσης κατασκευάστηκαν τεμάχια από χαλαζία, ένα σε σχήμα ημι-κυλινδρικό (Εικόνα 5.12), και ένα σε σχήμα μικρού φτυαριού (Εικόνα 5.13) για την τοποθέτηση του υποθέματος. Σκοπός ήταν να κατασκευαστεί ένα περίβλημα από χαλαζία γύρω από την πηγή θερμότητας για την σωστή διασπορά της ακτινοβολίας. Μέσα σε αυτό το περίβλημα μετακινείται γραμμικά ένα φτυάρι από χαλαζία που θα παίζει το ρόλο φορέα του υποθέματος που θέλουμε να επεξεργαστούμε

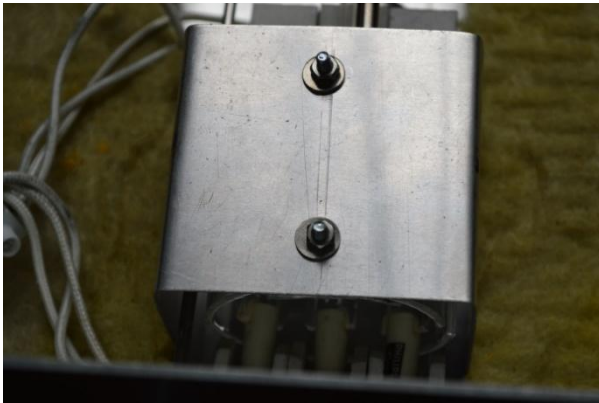


Εικόνα 5.12: Κατασκευές από χαλαζία

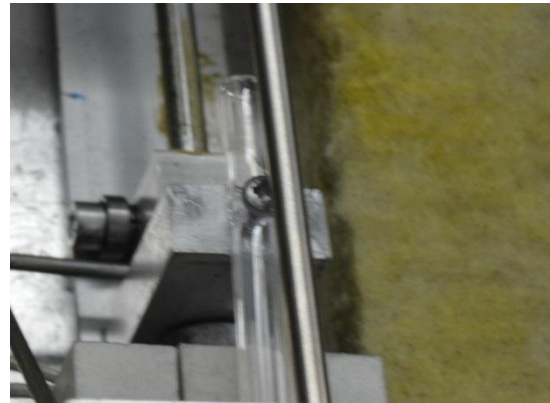


Εικόνα 5.13: Φτυάρι για εισαγωγή υποθέματος

Τα τεμάχια από χαλαζία έχουν οπές ώστε να βιδωθούν πάνω στη βάση, στο μεταλλικό καπάκι (Εικόνα 5.14) αλλά και στο σύστημα μετακίνησης του υποθέματος έξω από το φούρνο (Εικόνα 5.15).



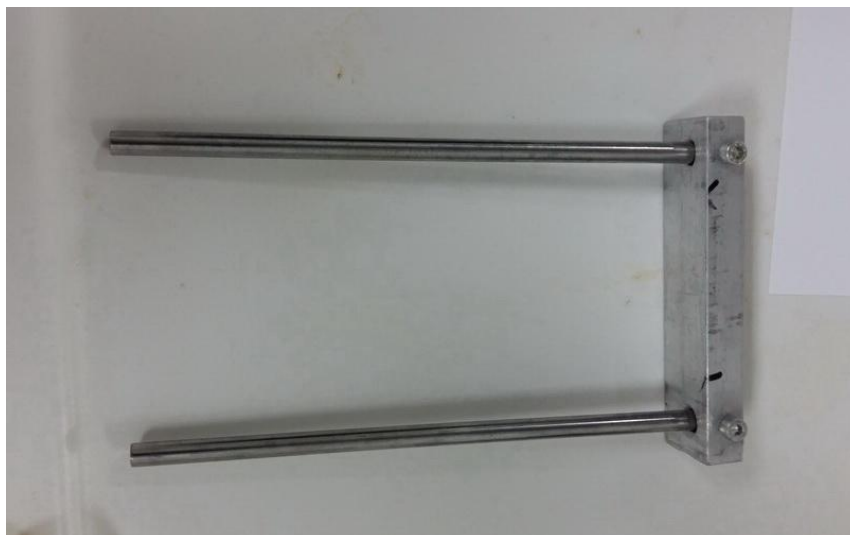
Εικόνα 5.14: Στήριξη χαλαζία στο καπάκι



Εικόνα 5.15: Στήριξη χαλαζία στο σύστημα μετακίνησης

5.4 Σύστημα γραμμικής μετακίνησης υποθέματος

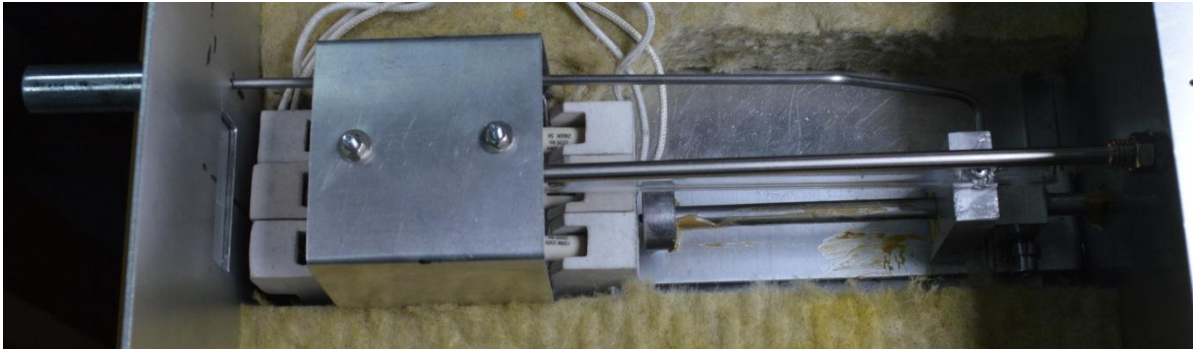
Ο αρχικός σχεδιασμός ήθελε την κατασκευή δυο παράλληλων αξόνων, που θα μετακινούνται με γραμμικά ρουλεμάν, με σκοπό να προσομοιαστεί η κίνηση ενός συρταριού. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δυο άξονες που βρέθηκαν από χαλασμένο μηχανισμό εκτυπωτή και προσαρτήθηκαν σε ένα κομμάτι αλουμινίου (Εικόνα 5.16).



Εικόνα 5.16: Αρχική κατασκευή οδηγού μετακίνησης υποθέματος χωρίς καλό παραλληλισμό

Κατά την εφαρμογή όμως, διαπιστώθηκε ότι δεν ήταν απόλυτα παραλληλισμένοι οι δύο άξονες μεταξύ τους, με αποτέλεσμα, όπως τραβούσε κάποιος το συρτάρι, αυτό μάγκωνε και σταματούσε. Αναγκαστικά τροποποιήθηκε η κατασκευή (Εικόνα 5.17) έτσι ώστε να υπάρχει μόνο ένας οδηγός. Έτσι, αν και

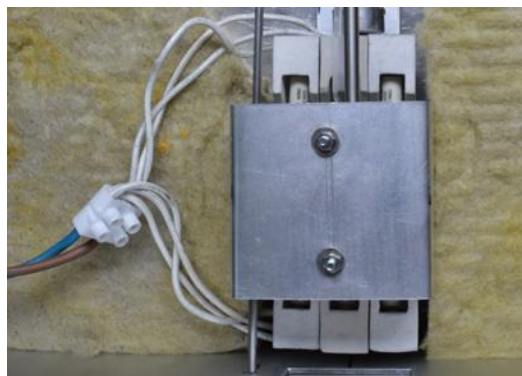
το συρτάρι έχει αρκετές δονήσεις καθώς τραβιέται και σπρώχνεται, εντούτοις εάν γίνει σιγά-σιγά η κίνηση, δουλεύει ικανοποιητικά. Πάνω στον μηχανισμό βιδώθηκε το φτυάρι από χαλαζία για την εισαγωγή του υποθέματος. Εξωτερικά του κουτιού υπάρχει λαβή χειρισμού.



Εικόνα 5.17: Τελικό σύστημα μετακίνησης με γραμμικό ρουλεμάν με ένα άξονα

5.5 Συνδεσμολογία

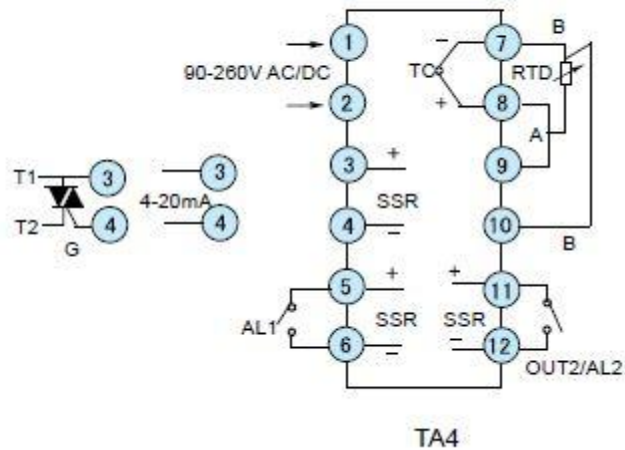
Ηλεκτρολογικά, οι τρεις λάμπες συνδέθηκαν παράλληλα (Εικόνα 5.18), για να μην παρουσιάζεται πτώση τάσης από την μια στην επόμενη, με σκοπό να οδηγηθούν από ένα SSR (solid state relay) το οποίο θα εντολοδοτείται από ένα PID controller στον οποίο θα ορίζουμε την επιθυμητή θερμοκρασία.



Εικόνα 5.18: Συνδεσμολογία λαμπτήρων παράλληλα

Για να λειτουργήσει η κατασκευή, τροφοδοτούμε τον ελεγκτή PID ΜΥΡΙΝ με τάση δικτύου 230 Vac στις εισόδους 1 και 2 σύμφωνα με το εγχειρίδιο χρήσης (Εικόνα 5.19).

 Diagram

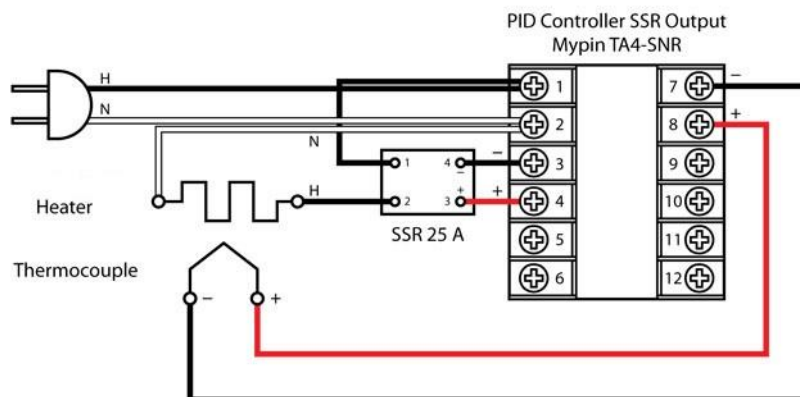


Εικόνα 5.19: Είσοδοι – Έξοδοι PID ελεγκτή MYPIN

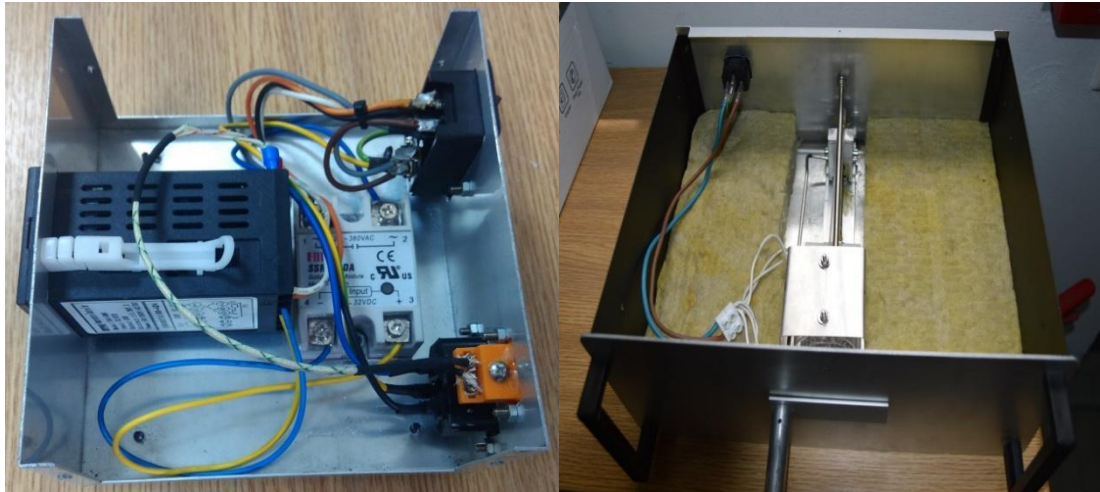
Από τις εξόδους 3 και 4 οδηγούμε το SSR, φροντίζοντας για την κατάλληλη πολικότητα. Το SSR έχει 2 ομάδες επαφών. Από την μια πλευρά είναι η είσοδος εντολής (3-32Vdc) και από την άλλη, εν σειρά καλωδιώνουμε το φορτίο (στην περίπτωση μας τις λάμπες). Στις εισόδους 7 και 8 συνδέουμε το θερμοστοιχείο με σωστή πολικότητα.

Το ηλεκτρολογικό σχέδιο (Εικόνα 5.20) υλοποιήθηκε όπως φαίνεται και στις εικόνες (Εικόνα 5.21).

PID Temperature Controller Plus SSR Wiring Diagram



Εικόνα 5.20: Ηλεκτρολογικό σχέδιο καλωδίωσης συσκευής ταχείας απόπτωσης



Εικόνα 5.21: Υλοποίηση καλωδίωσης συσκευής ανόπτησης με ταχεία θέρμανση

5.6 Προβλήματα κατά την υλοποίηση της καλωδίωσης

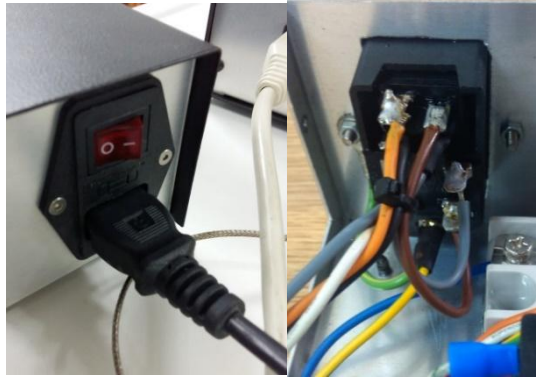
Όλες οι είσοδοι και έξοδοι οδηγούνται σε κατάλληλα φις, για τη διασύνδεση των υλικών, με το δίκτυο και με το φούρνο. Σκοπός ήταν η δυνατότητα εύκολης αποσύνδεσης του ελεγκτή θερμοκρασίας από το φούρνο. Το θερμοστοιχείο όμως δεν είχε φις και χρειάστηκε να κατασκευαστεί.

Έπειτα συνδέθηκε, από το φις στον PID controller, με καλώδιο, από άλλο θερμοστοιχείο ίδιου τύπου για την μικρή αυτή προέκταση όπως φαίνεται παρακάτω ώστε να μην επηρεαστεί η μέτρηση του θερμοστοιχείου (Εικόνα 5.22)



Εικόνα 5.22: Μικρό τεμάχιο με καλώδιο θερμοστοιχείου K

Για να μπορεί κάποιος να κάνει χειρισμό της συσκευής με ένα πλήκτρο, ενσωματώθηκε κατάλληλη υποδοχή με πλήκτρο χειρισμού (Εικόνα 5.23) συνδεδεμένο εν σειρά και έτσι η τροφοδότηση από απλή πρίζα μπορεί ανά πάσα στιγμή να διακοπεί από το χρήστη.



Εικόνα 5.23: Πλήκτρο χειρισμού και παροχή AC τάσης

5.7 Έλεγχος Θερμοκρασίας

Για τον έλεγχο θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε PID controller MYPIN (Εικόνα 5.24). Επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος ελεγκτής γιατί έχει οθόνη απλού χειρισμού, την δυνατότητα να δεχτεί είσοδο από θερμοστοιχείο τύπου K και να οδηγήσει στην έξοδό του solid state relay ή SSR (Εικόνα 5.25).



Εικόνα 5.24: Ελεγκτής Θερμοκρασίας PID MYPIN

2. Το σύστημα μετράει την θερμοκρασία που παίρνει σαν input από το θερμοστοιχείο. Εφόσον βρίσκει διαφορά, δίνει εντολή στην έξοδο 3-4 να ενεργοποιηθεί το SSR
3. Στα άκρα ισχύος του SSR “περιμένει” τάση $220V_{ac}$. Με το που ενεργοποιηθεί, τροφοδοτεί τις λάμπες και ανάβουν
4. Καθώς πλησιάζει στην επιθυμητή θερμοκρασία, ο PID controller αρχίζει διαδοχικά να ανοίγει-κλείνει την έξοδο του SSR και αντίστοιχα αναβοσβήνει το φορτίο (λάμπες). Έτσι κατορθώνει να ρυθμίσει το χρόνο ενεργοποίησης και να επιτύχει την θερμοκρασία ρύθμισης
5. Μετά την απενεργοποίηση του πλήκτρου χειρισμού (Εικόνα 5.23), το σύστημα σβήνει και το υπόθεμα κρυώνει σε θερμοκρασία δωματίου

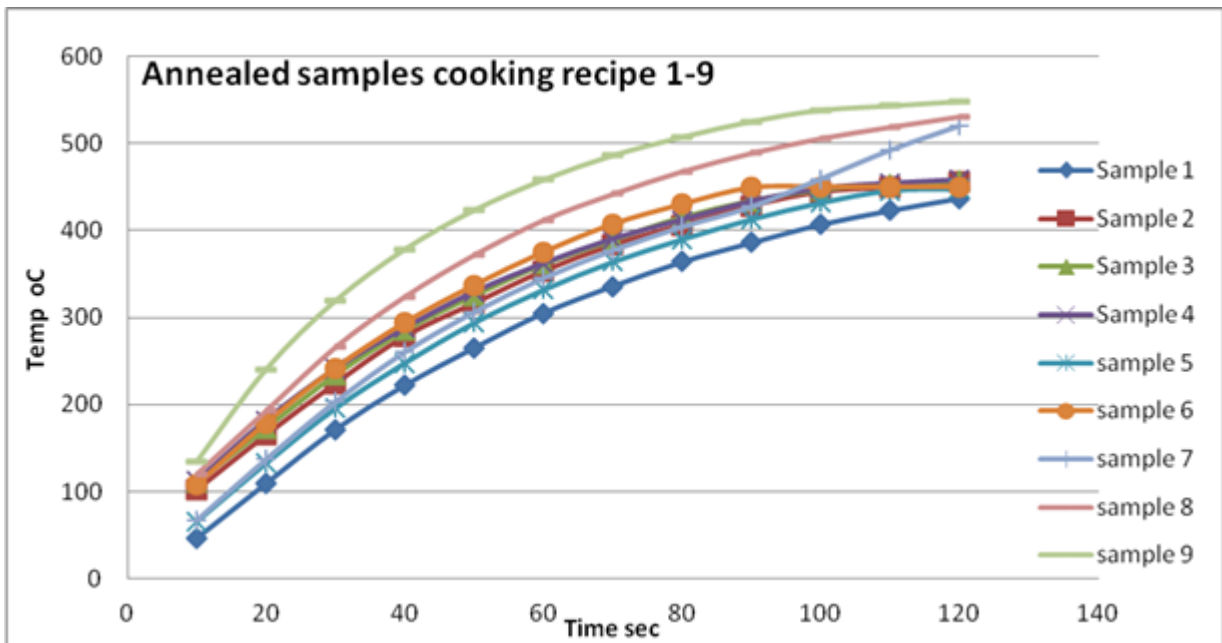
5.8 Λειτουργία της συσκευής και παραγωγή δειγμάτων

Μετά την κατασκευή, πραγματοποιήθηκαν διαδικασίες ανόπτησης σε επιστρώσεις οξειδίου του Ψευδαργύρου, με σκοπό να διαπιστωθεί αν η συσκευή δουλεύει, και πόσο χρόνο χρειάζεται για φτάσει επιθυμητές θερμοκρασίες. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις που εξήχθησαν σε εννιά δείγματα. Τα πρώτα έξι δείγματα επεξεργάστηκαν με ρυθμισμένη θερμοκρασία στον ελεγκτή $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και έμειναν σε αυτή τη θερμοκρασία από ένα ως εξήντα λεπτά, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα επεξεργάστηκαν με ρυθμισμένη θερμοκρασία στον ελεγκτή $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ και έμειναν σε αυτή τη θερμοκρασία από δέκα ως τριάντα λεπτά.

Συγκεκριμένα:

- Δείγμα 1: S.P (setpoint) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 1 min
- Δείγμα 2: S.P (setpoint) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 5 min
- Δείγμα 3: S.P (setpoint) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 10 min
- Δείγμα 4: S.P (setpoint) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 15 min
- Δείγμα 5: S.P (setpoint) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 30 min
- Δείγμα 6: S.P (setpoint) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 60 min
- Δείγμα 7: S.P (setpoint) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 10 min
- Δείγμα 8: S.P (setpoint) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 20 min
- Δείγμα 9: S.P (setpoint) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανόπτηση για 30 min

Από τις παραπάνω διαδικασίες ανόπτησης, προέκυψε το παρακάτω γράφημα (Εικόνα 5.26)

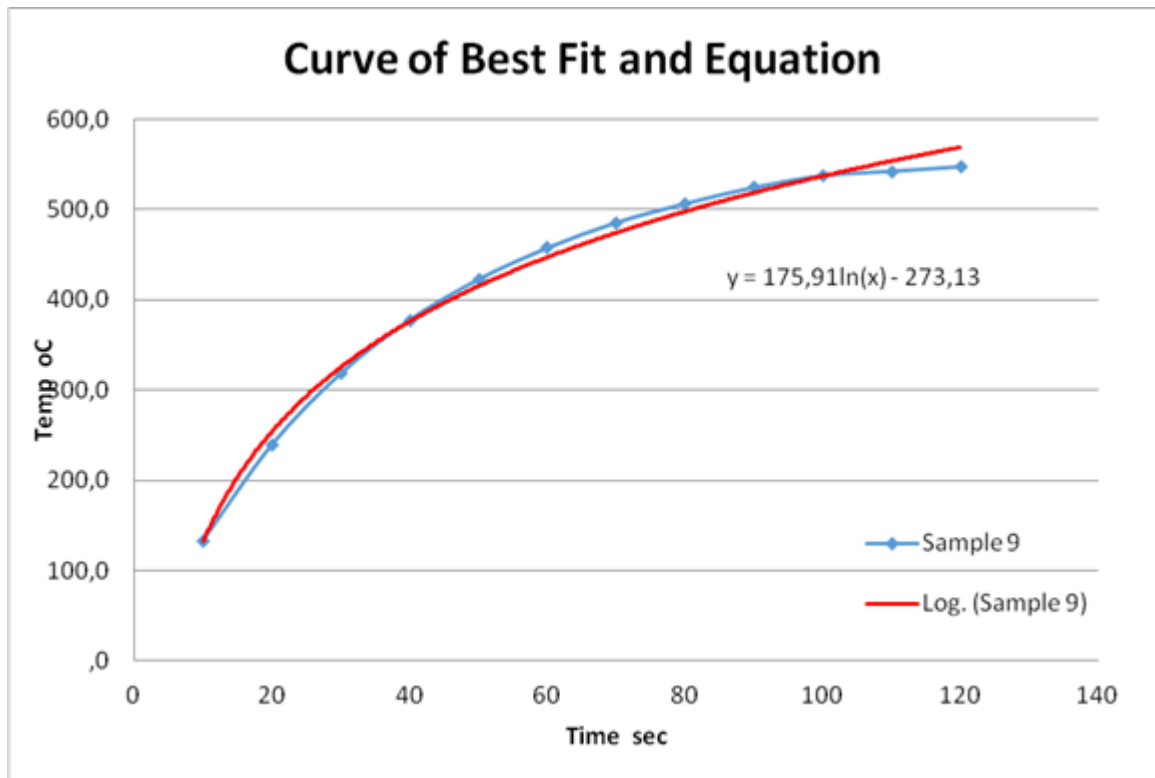


Εικόνα 5.26: Γράφημα δειγμάτων θερμοκρασίας-χρόνου κατά την ανόπτηση σε 450ο και 5500 C

Όπως γίνεται αντιληπτό οι γραφικές αναδεικνύουν ότι η διαδικασία παρουσιάζει επαναληπτικότητα. Επίσης διαφαίνεται ότι ακολουθούν λογαριθμική φόρμα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, στο δείγμα επτά δεν διακρίνεται λογαριθμικό μοτίβο και υπάρχει μια μικρή δυσμορφία. Αυτό οφείλεται σε ένα μικρό πειραματικό σφάλμα. Κατά την δοκιμή του πρώτου δείγματος με αλλαγή του S.P. (set point) από 450 στους 550 βαθμούς, δεν έγινε σωστά η ρύθμιση στον ελεγκτή (δεν πατήθηκε το SET). Διαπιστώθηκε αυτό, καθώς είχε ξεκινήσει ήδη η διαδικασία ανόπτησης και το δείγμα πλησίαζε στους 450 βαθμούς. Ως S.P. είχε παραμείνει το αρχικό και ξεκινούσε να ρυθμίζει με αυτό ο ελεγκτής. Μόλις διαπιστώθηκε, αλλάχτηκε και ορίστηκε το νέο. Έτσι η καμπύλη επτά, έχει μια δυσμορφία κοντά στους 450 βαθμούς.

Έγινε γραφική επεξεργασία της τελευταίας καμπύλης (εννιά) με σκοπό την εξαγωγή της γραμμής με την πλησιέστερη στατιστική προσαρμογή προς τα αρχικά δεδομένα (best fit curve). Επιλέχθηκε η ένατη καμπύλη μετά από επεξεργασία των αποτελεσμάτων επειδή η λογαριθμική συνάρτηση που δίνει η επεξεργασία της είναι η πιο «εφαπτόμενη» στην αρχική της. Ταυτόχρονα εξήχθη και η χαρακτηριστική εξίσωση της καμπύλης όπως φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 5.27)



Εικόνα 5.27: Πλησιέστερη στατιστική προσαρμογή προς τα αρχικά δεδομένα με λογαριθμική συνάρτηση

Παρατηρούμε ότι το μοτίβο της καμπύλης του δείγματος προσομοιάζει αρκετά την λογαριθμική καμπύλη και ότι έχουμε κορεσμό, καθώς το υπόθεμα πλησιάζει το S.P. των 550°C.

6. Ανάπτυξη ανόπτηση και μελέτη αγωγίμων διάφανων υμενίων

Λεπτά υμένια από ZnO και ATO αναπτύχθηκαν με την χρήση χημικών μεθόδων για να χρησιμοποιηθούν σαν TCO. Τα λεπτά υμένια μετά την εναπόθεσή τους υπέστησαν ταχεία θερμική ανόπτηση χρησιμοποιώντας το σύστημα RTA που περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η ανόπτηση έγινε σε διαφορετικές θερμοκρασίες και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα σύμφωνα με την βιβλιογραφία για τα λεπτά υμένια. Όλα τα λεπτά υμένια χαρακτηρίστηκαν προσεκτικά σε σχέση με τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητές τους και μετά από κάθε ανόπτηση. Τα αποτελέσματα από τους χαρακτηρισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκαν για να εκτιμηθεί η απόδοση των TCO όπως επίσης και η αξιοπιστία του συστήματος RTA που κατασκευάστηκε.

6.1 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 ή τον χειρισμό του. Διαφορετικές προσμείξεις έχουν διαφορετικές ιδιότητες και ως εκ τούτου έχουν διαφορετικές απαιτήσεις για την απομάκρυνση τους από το υπόστρωμα.

6.2 Καθαρισμός υποστρώματος με πλάσμα

Ο καθαρισμός με πλάσμα έχει σκοπό την αφαίρεση ακαθαρσιών και προσμίξεων από επιφάνειες, με τη δημιουργία πλάσματος σε χώρους που περιέχουν κάποιο αέριο. Χρησιμοποιούνται αέρια, όπως το Αργό ή το οξυγόνο, αλλά και μίγματα όπως ο αέρας και το μίγμα υδρογόνου/αζώτου. Το πλάσμα δημιουργείται με την χρήση υψίσυχων τάσεων (τυπικά KHz έως MHz) σε αέρια χαμηλής πίεσης (τυπικά γύρω στις 0,001 Atm) που ιονίζονται. Βέβαια, πλέον είναι

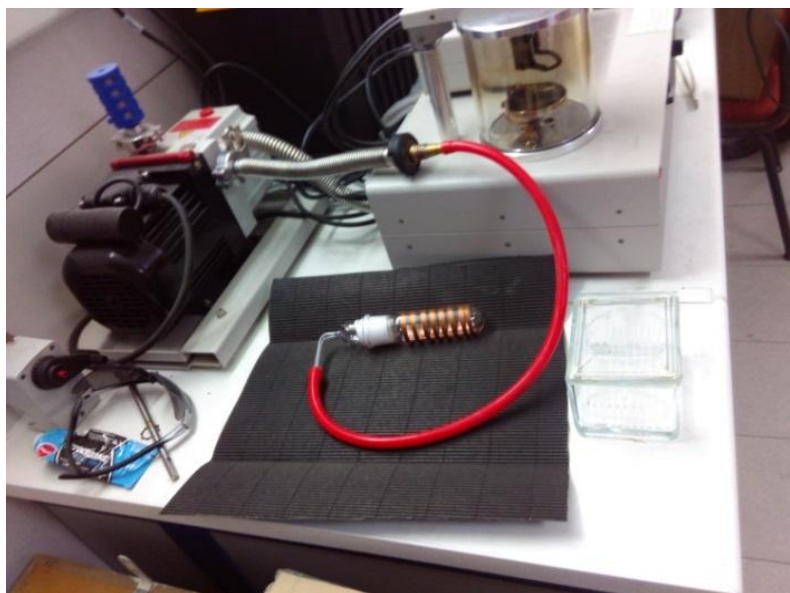
κοινές και οι συσκευές δημιουργίας πλάσματος σε κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση που περιγράφεται παρακάτω χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια πλάσματος (Εικόνα 6.1), όπου με κατάλληλο ηλεκτρόδιο επάγεται υψηλή τάση μέσω αγώγιμων τριχιδίων σε γυάλινο σωλήνα με σπείρες χαλκού, που περιέχει αέρα σε χαμηλή πίεση, με τη χρήση απαγωγού.



Εικόνα 6.1: Γεννήτρια Σπινθήρα Υψηλής Τάσης

Στην άκρη αντλίας κενού περιστροφικού τύπου, συνδέθηκε ο σωλήνας με τις σπείρες χαλκού (Εικόνα 6.2). Μέσα στο σωλήνα τοποθετήθηκαν τα γυάλινα υποθέματα προς καθαρισμό και ενεργοποιήθηκε η γεννήτρια πλάσματος και η αντλία που μέσω άντλησης μπορεί να μειώσει την πίεση μέσα στον σωλήνα.



Εικόνα 6.2: Σωλήνας με σπείρες χαλκού για υπόθεμα

Το ηλεκτρόδιο από την έξοδο της γεννήτριας, έρχεται ήρθε σε επαφή με τις χάλκινες σπείρες του σωλήνα και ξεκινά τη δημιουργία πλάσματος, μετά τον ιονισμό του αέρα.



Εικόνα 6.3: Καθαρισμός με πλάσμα με τη χρήση ηλεκτροδίου

Μετά από λίγα λεπτά αφαιρέθηκαν τα γυαλιά προσεκτικά και τοποθετήθηκαν σε ειδικό αποστειρωμένο γυάλινο δοχείο με καπάκι, και δυνατότητα μεταφοράς των υποθεμάτων. (Εικόνα 6.4)



Εικόνα 6.4: Δοχείο τοποθέτησης υποθεμάτων

6.3 Παρασκευή επιστρώσεων ZnO

Η διαδικασία παρασκευής ενός οξειδίου, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί αργότερα για να διερευνηθεί η επίπτωση της θερμικής ανόπτησης στα οπτικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του και το αν και κατά πόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν διάφανο αγώγιμο οξείδιο (TCO), αποτελείται από διάφορα στάδια. Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικά η διαδικασία παρασκευής ZnO.

Πριν από την σειρά χημικών διεργασιών που απαιτούνται, πρέπει να καθαριστεί διεξοδικά η επιφάνεια (στην περίπτωση μας γυαλί), πάνω στην οποία θα γίνει η ανάπτυξη του προς μελέτη οξειδίου. Στην δική μας περίπτωση, ο καθαρισμός έγινε με γεννήτρια πλάσματος όπως παρουσιάστηκε παραπάνω.

Χημικές διεργασίες

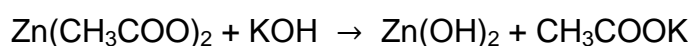
Αρχικά χρειάστηκε να κατασκευαστεί ένα υπόστρωμα με εμφυτευμένους κρυστάλλους ZnO. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκε πρόδρομο διάλυμα και χρησιμοποιήθηκαν 25ml οξικού Ψευδαργύρου $Zn(CH_3COO)_2$ συγκέντρωσης 0,1M (mole/lit) και 25ml Υδροξειδίου του Καλίου KOH (Εικόνα 6.5) επίσης συγκέντρωσης 0,1M.



Εικόνα 6.5: KOH ~ 0,1M

Αραιώθηκαν μέσα σε 200 ml νερό H_2O και αφέθηκαν εκεί για 1 h. Έτσι, από την αραιώση αυτή προέκυψαν συγκεντρώσεις 0,01 M αντίστοιχα και για τις δύο χημικές ενώσεις.

Η χημική διεργασία που συμβαίνει στην συνέχεια με στόχο την παρασκευή ZnO δίνεται από την εξίσωση:



Σχέση 6.1

Το οξικό κάλιο CH_3COOK παραμένει στο διάλυμα και παίρνουμε το γυάλινο υπόθεμα με το επιστρωμένο υδροξείδιο του Ψευδαργύρου $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Το υλικό αυτό, μετά από θέρμανση στους 39°C μετατρέπεται οξείδιο του Ψευδαργύρου, ZnO , (Εικόνα 6.6) σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



Το αναμενόμενο μέγεθος των κρυστάλλων ZnO που θα προκύψουν σαν υπόστρωμα θα είναι περίπου $\sim 16\text{nm}$, επειδή η σύνθεση του πρόδρομου διαλύματος παράγει τέτοιου μεγέθους κρυστάλλους.



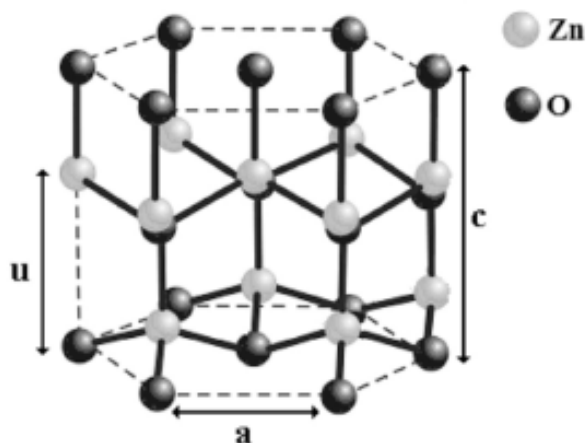
Εικόνα 6.6: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ στο φούρνο

Στο διάλυμα που προκύπτει έχουμε κατορθώσει να πάρουμε KOH $0,01\text{ M}$ και $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $0,01\text{ M}$ κάτι που επιθυμούσαμε, ώστε αργότερα να παρασκευάσουμε λεπτό υμένιο από ZnO . Μετρήθηκε το pH του διαλύματος επειδή η διαδικασία κατασκευής του πρόδρομου διαλύματος εξαρτάται από το pH και βρέθηκε κοντά στο 7 (Εικόνα 6.7).



Εικόνα 6.7: $\text{pH} \sim 7$

Η κρυσταλλική δομή του τελικού ZnO που θα προκύψει, θα έχει εξαγωνική δομή σύμφωνα με την παρακάτω εικόνα.

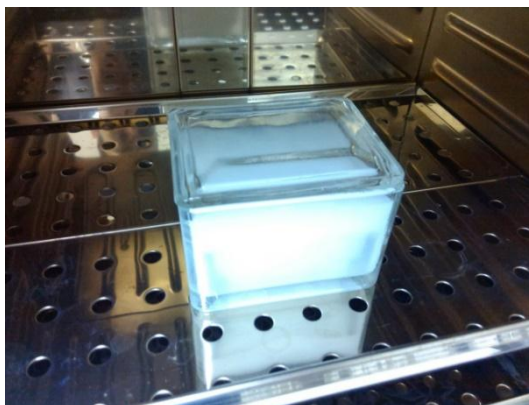


Εικόνα 6.8: Κρυσταλλική δομή ZnO

Για τον περιορισμό της επιμήκυνσης του κρυστάλλου προς την διεύθυνση C (δημιουργούνται μακρόστενοι κρύσταλλοι), όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.8, τοποθετήθηκε στο διάλυμα τριαιθανολαμίνη $N(CH_2CH_2OH)_3$ που δεν αντιδρά με τα άλλα συστατικά του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στην ανάπτυξη του ZnO, και επιτρέπει την ανάπτυξη του κρυστάλλου στην διεύθυνση a (διαπλατύνεται).

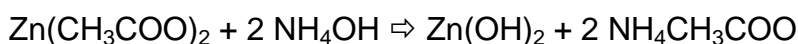
Για να αναπτύξουμε λεπτό υμένιο με ZnO από το διάλυμα που κατασκευάστηκε, όπως περιγράφηκε νωρίτερα, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία που αποτελεί το δεύτερο βήμα της συνολικής χημικής διεργασίας:

Πήραμε 20 ml $Zn(CH_3COO)_2$ 0,01M και προσθέσαμε 0,35gr ουροτροπίνης $(CH_2)_6N_4$ συγκέντρωσης 0,03 M. Στο ίδιο διάλυμα προστέθηκε 1ml της αδρανούς για την αντίδραση τριαιθανολαμίνης $N(CH_2CH_2OH)_3$ 0,01M και αραιώθηκαν με 200ml νερό (H_2O). Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε φούρνο (Εικόνα 6.9) στους $100^\circ C$ για 4 ώρες.

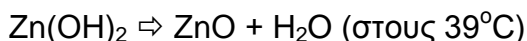


Εικόνα 6.9: Ανάπτυξη λεπτού υμένιου ZnO

Η χημική διεργασία που προέκυψε έχει ως ακολούθως:



Έπειτα από το παραγόμενο $\text{Zn}(\text{OH})_2$ όπως προηγουμένως:



6.4 Παρασκευή επιστρώσεων SnO_2 (διοξείδιο του Κασσίτερου)

Για την παρασκευή επιστρώσεων από SnO_2 χρησιμοποιήθηκε χλωριούχος Κασσίτερος (II) SnCl_2 . Κατασκευάστηκε διάλυμα 200 ml από αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) με 22,56 gr SnCl_2 συγκέντρωσης 1M (mole/lit) και 1,14 gr SbCl_3 συγκέντρωσης 0,05 M. Το όλο διάλυμα οδηγήθηκε σε βρασμό (78°C) για περίπου 2 ώρες έως ότου έγινε διαυγές.

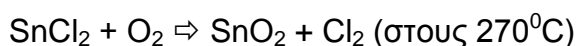
Έπειτα αραιώθηκε 4 φορές με $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και έτσι προέκυψε διαυγές διάλυμα SnCl_2 0,25 M και SbCl_3 0,0125 M. Το διάλυμα αυτό τοποθετήθηκε σε γυάλινο αποστειρωμένο δοχείο προσωρινά.

Στο επόμενο βήμα έγινε ψεκασμός (Εικόνα 6.10) σε συνθήκες απαγωγού, από απόσταση περίπου 20 cm πάνω σε καινούργια αποστειρωμένα υποθέματα γυαλιού, τα οποία είχαν προθερμανθεί στους $\sim 270^\circ\text{C}$, με την χρήση ακροφύσιου από γυαλί, οπής εξόδου $\sim 1\text{mm}$ και με την χρήση συμπιεστή προώθησης αέρα με έλεγχο ροής για την αποφυγή τύρβης.



Εικόνα 6.10: Εναπόθεση με ψεκασμό

Στα υποστρώματα, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας της επιφάνειας δεν επιτελείται πυρόλυση. Η χημική αντίδραση που προκύπτει σε αυτή την θερμοκρασία και συμβαίνει πάνω στο γυαλί είναι:



6.5 Διαδικασία εναπόθεσης διαλύματος με πυρόλυση ψεκασμού

Υπάρχουν τέσσερις κατηγοριοποιήσεις, ανάλογα με το είδος της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα.

- i. Στην πρώτη περίπτωση, τα σταγονίδια παραμένουν στην θερμή επιφάνεια, καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται, αφήνοντας πίσω ένα στερεό που μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω σε στεγνή κατάσταση.
- ii. Στην δεύτερη διαδικασία ο διαλύτης εξατμίζεται πριν τα σταγονίδια φτάσουν την θερμή επιφάνεια, και το στεγνό στερεό προσκρούει στην επιφάνεια όπου λαμβάνει χώρα η αποσύνθεση του πρόδρομου υλικού.
- iii. Στην τρίτη διαδικασία ο διαλύτης εξατμίζεται καθώς τα σταγονίδια πλησιάζουν το υπόστρωμα. Το στερεό έπειτα λειώνει και εξατμίζεται και ο ατμός διαχέεται στο υπόστρωμα και πραγματοποιείται μια ετερογενής αντίδραση.
- iv. Στην τέταρτη διαδικασία όλη η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε κατάσταση ατμού.

Σε όλες τις διαδικασίες, η σημαντική παράμετρος είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος και η θερμοκρασία της θερμής επιφάνειας πάνω στην οποία γίνεται η εναπόθεση.

Στην πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο (Εικόνα 6.11) κατά την εναπόθεση SnO_2 έγινε με ψεκασμό χωρίς πυρόλυση (Κατηγορία (i) όπως παραπάνω). Η θερμή επιφάνεια βρισκόταν κοντά στους $\sim 270^\circ\text{C}$ και η απόσταση ψεκασμού ήταν περίπου 20 cm (Εικόνα 6.12) με την χρήση συμπιεστή αέρα και ελεγχόμενη ροή από κατάλληλο ακροφύσιο οπής περίπου 1mm.



Εικόνα 6.11: Διαδικασία εναπόθεσης



Εικόνα 6.12: Απόσταση ψεκασμού

6.6 Αποτελέσματα και συμπεράσματα

6.6.1 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) ανεπτυγμένο με χημική εναπόθεση από υδατικό διάλυμα (Aqueous Chemical Deposition ACG)

Τα λεπτά υμένα που εναποτέθηκαν με τη διαδικασία ACG, αφού χαρακτηρίστηκαν πλήρως σε σχέση με τις ιδιότητες τους (μορφολογικές, οπτικές και ηλεκτρικές), υπέστησαν ταχεία θερμική ανόπτηση (RTA) σε συνθήκες θερμοκρασίας και για χρόνους που καταγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6.1):

Πίνακας 6.1: Θερμοκρασίες και Χρόνοι ανόπτησης ZnO παρασκευασμένο με ACG

Ανόπτηση ZnO με ACG	Δείγματα	Θερμοκρασίες δειγμάτων από 1-9 σε °C								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Χρόνος ανόπτησης σε sec	Ανόπτηση σε °C	450	450	450	450	450	450	550	550	550
10		46	102	111	112	66	108	67	120	134
20		109	165	173	182	133	179	137	193	240
30		171	224	234	241	196	242	203	266	319
40		222	278	285	288	248	294	260	324	378
50		265	316	325	329	294	337	306	372	423
60		305	353	361	362	332	375	345	412	458
70		336	383	389	390	364	407	377	442	486
80		364	406	415	412	390	430	404	468	507
90		386	428	434	433	413	449	427	489	525
100		407	444	447	448	432	450	459	506	538
110		423	449	453	454	446	450	492	519	543
120		437	455	457	458	448	450	520	531	548
Θερμοκρασία εκκίνησης σε °C		30	70	72	73	21	62	21	70	74
Χρόνος ψύξης σε min		0	10	25	30	30	45	35	45	50
Θερμοκρασία Ανόπτησης σε °C		450	450	450	450	450	460	550	550	550

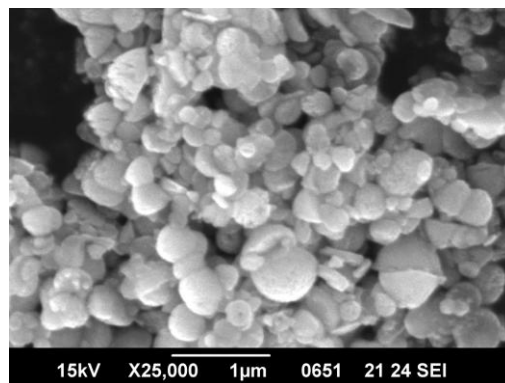
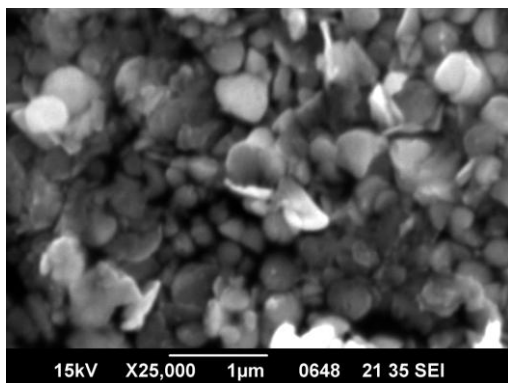
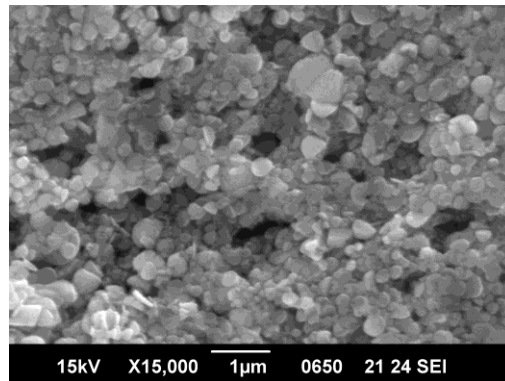
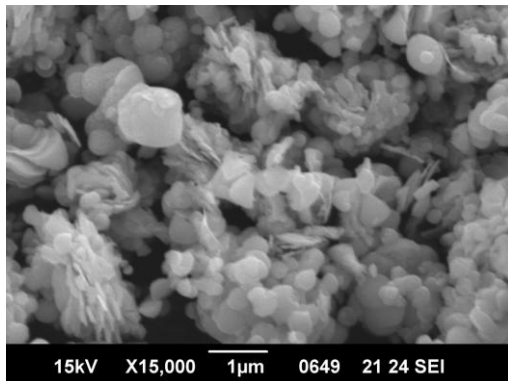
Χρόνος ανόπτησης σε min		1	5	10	15	30	60	10	20	30
-------------------------	--	---	---	----	----	----	----	----	----	----

Τα λεπτά υμένια που εναποτέθηκαν με ACG χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους SEM και XRD όπως έχουν περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, για να παρατηρηθεί η μορφολογία και η δομή τους.

Ο χαρακτηρισμός με τη μέθοδο SEM των λεπτών υμενίων που παρήχθησαν με ACG ήταν δύσκολος επειδή τα δείγματα ήταν πολύ φορτισμένα στην επιφάνεια κατά την διάρκεια της ακτινοβολήσης ηλεκτρονίων, ακόμη και με μικρή ενέργεια επιτάχυνσης της δέσμης (5kV). Αυτό συνέβη λόγω του γυάλινου υποστρώματος που είναι μονωτής (επιχειρήθηκε ανεπιτυχώς να γειωθούν τα υποστρώματα με φύλλο χαλκού στις γωνίες) και της πολύ λεπτής επίστρωσης των λεπτών υμενίων (100-150nm), τα οποία δεν ήταν ιδιαίτερα ομογενή.

Έγινε κατανοητό ότι για να γίνει χαρακτηρισμός θα έπρεπε να αφαιρεθεί υλικό (σκόνη) ZnO από το υπόθεμα και να χαρακτηριστεί μόνο του.

Παρακάτω (Εικόνα 6.13) παρουσιάζονται μερικές εικόνες SEM με δείγματα από επίστρωση σκόνης ZnO, όπως εναποτέθηκαν αρχικά, και αφού υπέστησαν ανόπτηση.



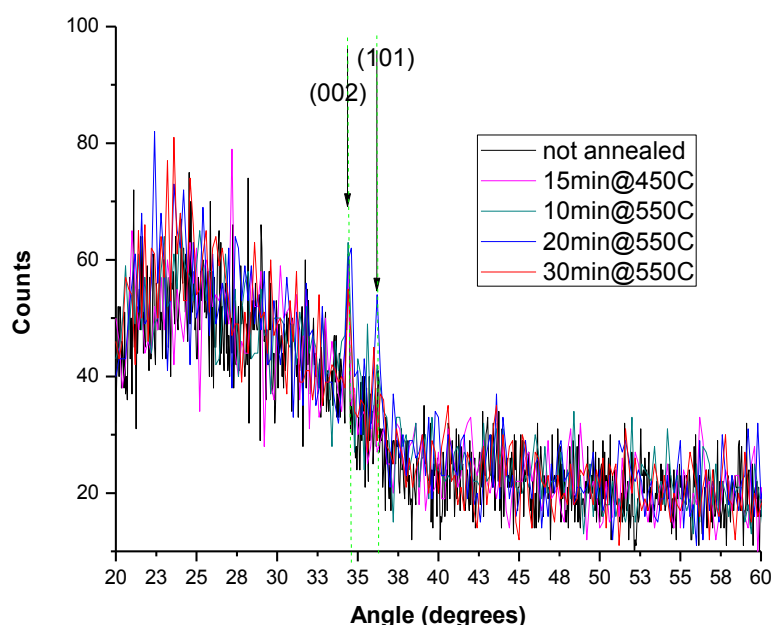
ZnO πριν την ανόπτηση

ZnO μετά την ανόπτηση

Εικόνα 6.13: Εικόνες μεγάλης μεγέθυνσης x15k και x25k από κόκκους ZnO που σχηματίζουν λεπτά υμένια ZnO με τη μέθοδο ACG

Από τις εικόνες μπορούμε να δούμε ότι τα λεπτά υμένια ZnO, τα παρασκευασμένα με ACG, αποτελούνται από αγώγιμους (ο χαρακτηρισμός με SEM ήταν δυνατός ακόμη και χωρίς την ύπαρξη αγώγιμης επίστρωσης, κάτι που δείχνει ότι η επίστρωση ήταν αγώγιμη) μικρούς κόκκους (νάνο - σωματίδια) με αρχικό μέγεθος ~300nm-1μm και πάχους μερικών nm. Μετά την επεξεργασία RTA για 15 min στους 450°C, το μέγεθος των κόκκων μειώθηκε στα ~200-300nm, ενώ οι κόκκοι έγιναν πιο ομοιογενείς όσον αφορά τις διαστάσεις τους.

Ο χαρακτηρισμός με την μέθοδο XRD των λεπτών υμενίων ZnO που παρασκευάστηκαν με την διαδικασία ACG, έδειξε ότι είναι αρκετά άμορφα, με σαφή την τάση της παρουσίας των προτιμώμενων προσανατολισμών (002) και (101), σύμφωνα με τις κάρτες JCPDS για το ZnO (JCPDS 36-1451), γεγονός που δείχνει την τάση σχηματισμού δομών Wurtzite, ειδικά για λεπτά υμένια που έχουν υποστεί ανόπτηση για περισσότερο από 15 λεπτά στους 450°C ή στους 550°C. Μερικά μοτίβα XRD παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 6.14: Μοτίβα XRD μερικών λεπτών υμενίων ZnO παρασκευασμένων με τη μέθοδο ACG σε γυάλινο υπόθεμα.

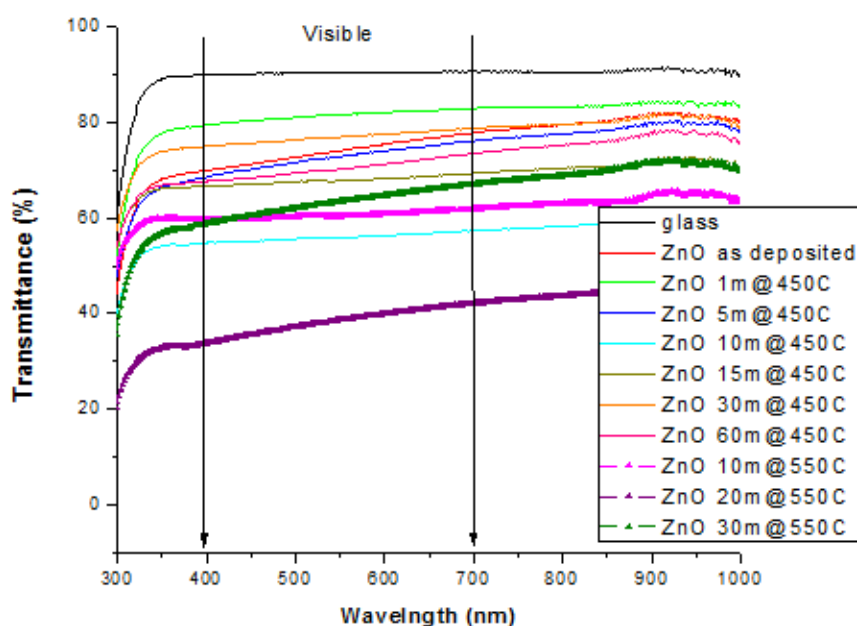
Το δείγμα που δεν έχει υποστεί ανόπτηση δεν παρουσιάζει τους προτιμώμενους προσανατολισμούς (002) και (101).

6.6.2 Η επίδραση RTA στην διαφάνεια και την αγωγιμότητα λεπτών υμενίων.

Η ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αποτελείται από φωτόνια με μήκη κύματος περίπου από 400 έως 700 nm. Ένα διάφανο υμένιο θα πρέπει να έχει μεγάλη οπτική διαπερατότητα σε αυτό το εύρος του φάσματος.

6.6.2.1 Χαρακτηρισμός με UV-VIS αναφορικά με την διαπερατότητα σε λεπτά υμένια ZnO παρασκευασμένα με ACG.

Τα φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ZnO παρασκευασμένα με ACG παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 6.15):



Εικόνα 6.15: Τα φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ZnO παρασκευασμένα με ACG

Όπως μπορούμε να δούμε από την Εικόνα 6.15, το γυαλί έχει διαπερατότητα ~90% στην ορατή περιοχή του φάσματος, και αυτό θεωρούμε σαν επίπεδο αναφοράς για όλα τα φάσματα διαπερατότητας που μετρήθηκαν. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα λεπτά υμένια ZnO παρασκευασμένα με ACG, αποδίδουν διαπερατότητες που κυμαίνονται από 90% έως 55% της διαπερατότητας του γυαλιού για λεπτά υμένια που υπέστησαν ανόπτηση στους 450°C, και από 75% έως 50% της διαπερατότητας του γυαλιού, για λεπτά υμένια που υπέστησαν ανόπτηση στους 550°C

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα λεπτά υμένια που μετρήθηκαν όπως επιστρώθηκαν και χωρίς ανόπτηση, έχουν μια διαπερατότητα ~80% αυτής του

γυαλιού. Αυξήθηκε στο 90% μετά από 1 λεπτό RTA στους 450°C αλλά, όσο μεγάλωναν οι χρόνοι ανόπτησης τόσο μειωνόταν η διαπερατότητα.

Συμπεράσματα αναφορικά με το ZnO με ACG.

Τα λεπτά υμένια που υπέστησαν ανόπτηση στους 550°C, έδειξαν δραματική μείωση στην διαπερατότητα. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με την ανομοιογένεια που παρατηρήθηκε στο SEM. Το γεγονός ότι η ηλεκτρική αντίσταση που παρουσίασαν είναι μεγαλύτερη από 20MΩ, κάτι που καθιστά αδύνατο τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους, αποδεικνύει ότι η παρασκευή λεπτών υμενίων ZnO με τη μέθοδο ACG στις συνθήκες που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, δεν είναι κατάλληλη για την παρασκευή TCO's. Οπότε, για να έχουμε λεπτά υμένια ZnO κατάλληλα για εφαρμογές TCO, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εναπόθεσης με ψεκασμό σε θερμαινόμενα γυάλινα υποθέματα, που επιτρέπει ανάπτυξη καλύτερης ποιότητας λεπτών υμενίων.

6.6.3 ZnO ανεπτυγμένο με τη μέθοδο πυρόλυσης ψεκασμού (spray pyrolysis method SPM)

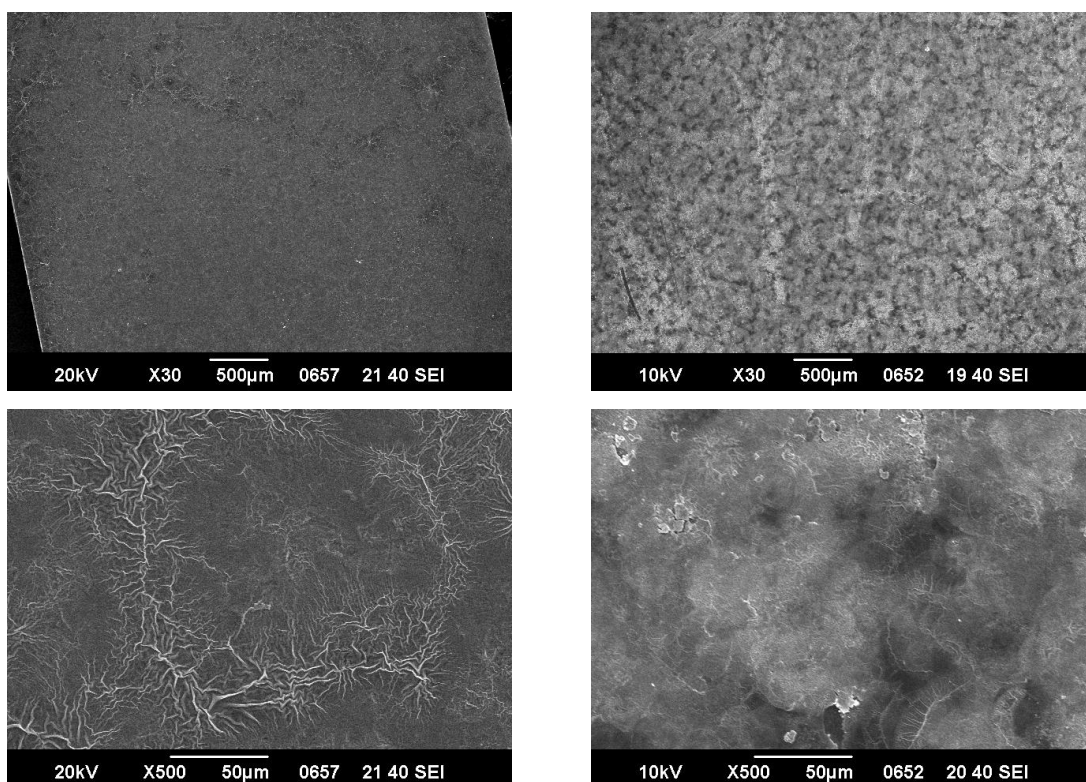
Με βάση την παρατήρηση ότι τα πιο διάφανα λεπτά υμένια ZnO παρασκευασμένα με ACG, ήταν εκείνα που υπέστησαν ανόπτηση για 1min στους 450°C, τα λεπτά υμένια που αναπτύχθηκαν με SPM επεξεργάστηκαν με RTA για 30 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασίες από 300°C έως 700°C αναζητώντας την θερμοκρασία εκείνη που θα προκαλέσει σημαντική διαφοροποίηση στην διαφάνεια και/ή στην αγωγιμότητα (Πίνακας 6.2).

Πίνακας 6.2: Θερμοκρασίες και Χρόνοι ανόπτησης ZnO παρασκευασμένο με SPM

Ανόπτηση ZnO με SPM	Θερμοκρασία °C	R σε MΩ
Χρόνος σε sec		
30	300	>20
30	350	>20
30	400	>20
30	450	>20
30	500	>20
30	550	>20
30	600	>20
30	650	>20
30	700	>20

Τα λεπτά υμένια που εναποτέθηκαν με SMP χαρακτηρίστηκαν με SEM ώστε να δούμε τη μορφολογία τους.

Όπως μπορεί κανείς να δει από την Εικόνα 6.16 δειγμάτων λεπτών υμενίων ZnO που αναπτύχθηκαν με SPM, όπως επιστρώθηκαν, αλλά και μετά την ανόπτηση, τα λεπτά υμένια είναι τοπικά πολύ αγωγιμα (γιατί μπορούσαμε να τα δούμε σε υψηλή τάση και συνθήκες χαμηλής πίεσης λόγω απαγωγού αέρα, χωρίς κάποια βοηθητική αγωγιμή επίστρωση), ομογενή και ομοιογενή. Πριν την ανόπτηση είναι μεγαλύτερης τραχύτητας. Μετά, η επιφάνεια αποκτά πιο πυκνή και λιγότερο τραχιά δομή.

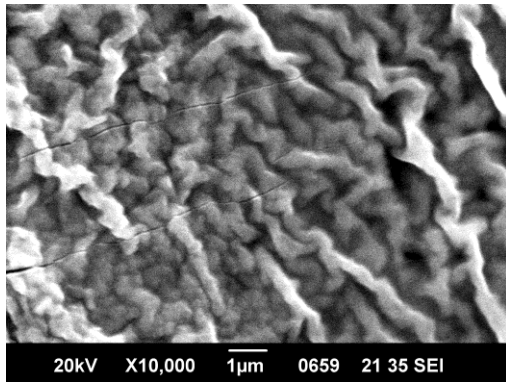


Όπως επιστρώθηκαν

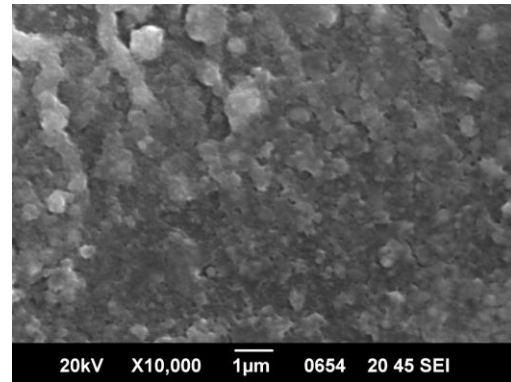
Μετά την ανόπτηση

Εικόνα 6.16: Εικόνες μικρής μεγέθυνσης σε SEM λεπτών υμενίων ZnO παρασκευασμένων με SPM όπως επιστρώθηκαν και μετά την ανόπτηση.

Υψηλότερης μεγέθυνσης χαρακτηρισμός με SEM (Εικόνα 6.17) αυτών των λεπτών υμενίων, δείχνει ότι σχηματίζονται από δομές σαν ψηλά τοιχεία και κόκκους που μετά την επεξεργασία RTA επαναδομούνται. Η δομή μετά την ανόπτηση δείχνει την παρουσία πυκνών δομών από κόκκους.



Όπως εναποτέθηκαν

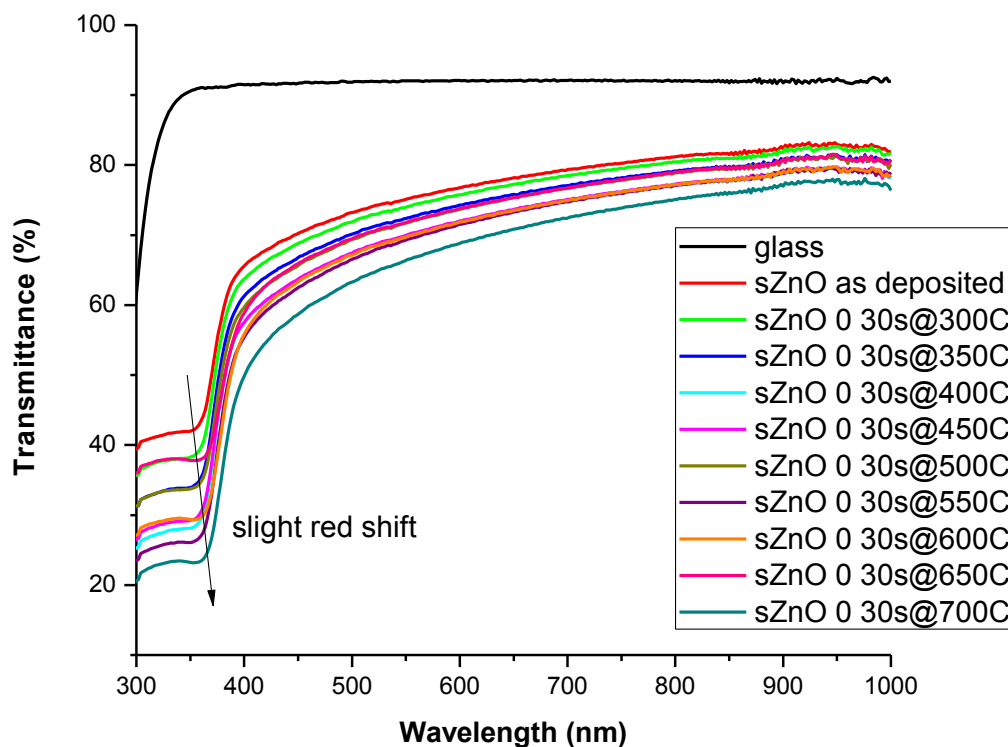


Μετά την ανόπτηση

Εικόνα 6.17: Υψηλή μεγέθυνση εικόνων SEM από λεπτά υμένια ZnO που παρήχθησαν με SPM όπως εναποτέθηκαν και μετά την ανόπτηση.

6.6.4 Η επίδραση της επεξεργασία RTA στην διαφάνεια και αγωγιμότητα των λεπτών υμενίων ZnO που παρήχθησαν με διαδικασία SPM

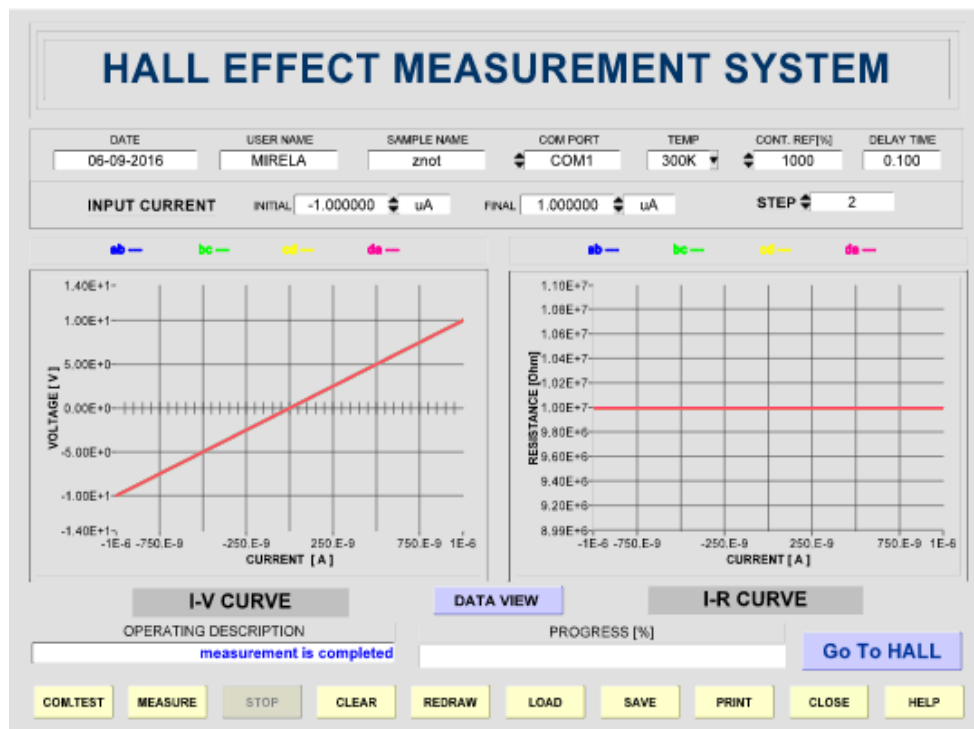
Πραγματοποιήθηκε UV-VIS χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων ZnO που παρήχθησαν με διαδικασία SPM. Το φάσμα διαπερατότητας τους παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6.18: Το φάσμα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ZnO που παρήχθησαν με διαδικασία SPM.

Όπως μπορούμε να δούμε από την Εικόνα 6.18, το γυαλί έχει διαπερατότητα ~90% στην ορατή περιοχή του φάσματος, την οποία ορίζουμε και επίπεδο αναφοράς για όλα τα άλλα φάσματα. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη παρατηρούμε ότι τα λεπτά υμένια ZnO που παρήχθησαν με διαδικασία SPM, δείχνουν διαπερατότητες που κυμαίνονται από 85% έως 75% εκείνης του γυαλιού, μειούμενες καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης. Την μεγαλύτερη διαφάνεια παρουσιάζει το λεπτό υμένιο στο οποίο δεν έγινε ανόπτηση. Στην θερμοκρασία 700°C παρουσιάστηκε η μικρότερη διαπερατότητα. Επίσης παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση προς το κόκκινο στα μήκη κύματος από 350 – 400 nm μιας χαρακτηριστικής δομή που εμφανίζεται στο φάσμα για όλα τα δείγματα. Θα μπορούσε να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα (bandgap) του ZnO ελαφρώς μειώνεται.

Αυτή η παρατήρηση μπορεί να ενισχυθεί επίσης από τις ηλεκτρικές μετρήσεις. Τα λεπτά υμένια ZnO που παρήχθησαν με διαδικασία SPM, μετά την επίστρωσή τους, δεν ήταν αγώγιμα. Δεν μπορούσαν να μετρηθούν με μέθοδο ούτε δύο σημείων, ούτε τεσσάρων. Τα λεπτά υμένια όμως μετά την ανόπτηση, μπορούσαν να μετρηθούν με την μέθοδο των τεσσάρων σημείων με τη χρήση του συστήματος Escoria Hall.



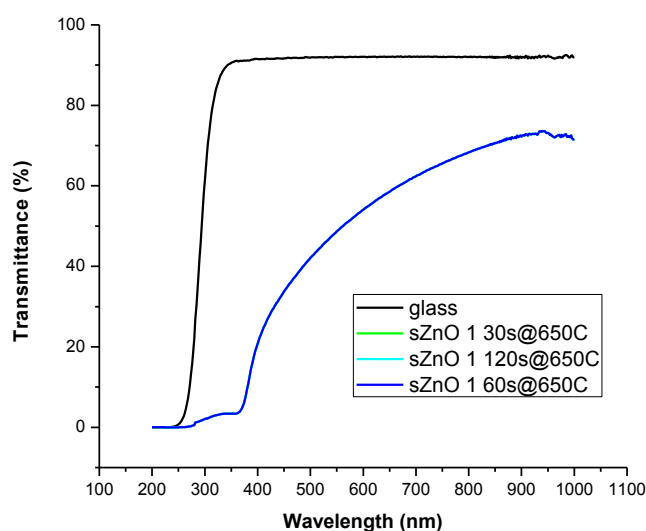
Εικόνα 6.19: Μέτρηση I-V με Hall Ecopia system, σε δείγμα ZnO κατασκευασμένο με SPM

Όπως μπορεί να δει κανείς, οι χαρακτηριστικές I-V ήταν απολύτως συμμετρικές (απόλυτη επικάλυψη) και η ηλεκτρική αντίσταση ήταν περίπου 10MΩ. Η μέτρηση Hall δείχνει ότι τα δείγματα ZnO που δέχτηκαν ανόπτηση είναι ημιαγωγοί τύπου n με :

- πυκνότητα φορέων φορτίου = $5.653E+11$ [cm^3],
- κινητικότητα ηλεκτρονίων = $4.526E+01$, [cm^2/Vs]
- Ειδική αντίσταση = $2.440E+05$, [$\Omega \cdot \text{cm}$]
- A-C cross hall coefficient = $9.509E+05$ [cm^3/C]
- Magneto-Resistance = $7.532E+08$, [Ω]
- Sheet Concentration = $2.827E+07$, [cm^2]
- Conductivity = $4.099E-06$, [$1/\Omega \cdot \text{cm}$]
- Average hall Coefficient = $1.104E+07$, [cm^3/C]
- B-D Cross Hall Coefficient = $2.113E+07$, [cm^3/C]
- Ratio of vertical/Horizontal = $8.927E-01$.

Γνωρίζουμε ότι όπως επιστρώθηκαν, και χωρίς άλλη επεξεργασία, τα λεπτά υμένα είχαν ~85% διαπερατότητα σε σχέση με εκείνη του γυαλιού. Τα λεπτά υμένα που υπέστησαν ανόπτηση στους 650°C έδειξαν δραματική μείωση στην διαπερατότητα (Εικόνα 6.20). Η συμπεριφορά τους που σχετίζεται με την ηλεκτρική τους αντίσταση όμως καθιστούσε αδύνατο τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους, αποδεικνύοντας ότι τα λεπτά υμένα ZnO, ανεπτυγμένα με SPM, στις συγκεκριμένες συνθήκες ανάπτυξης, δεν είναι κατάλληλα για την χρήση τους ως TCO's.

Με σκοπό την παρασκευή λεπτών υμενίων κατάλληλων για εφαρμογές TCO αποφασίστηκε η αλλαγή του υλικού χρησιμοποιώντας την μέθοδο του ψεκασμού με πυρόλυση που επιτρέπει την ανάπτυξη καλύτερης ποιότητας λεπτών υμενίων πάνω σε θερμαινόμενα γυάλινα υποθέματα.

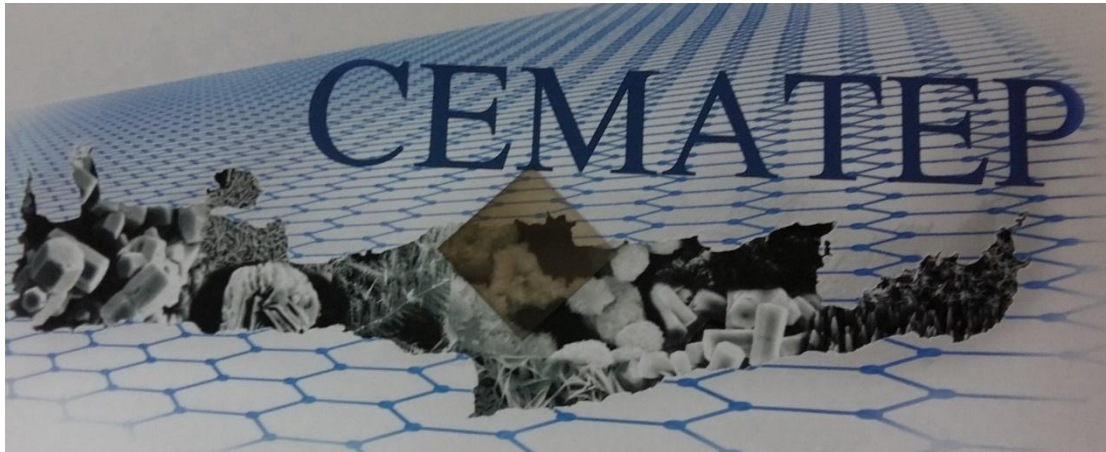


Εικόνα 6.20: Το φάσμα διαπερατότητας για το ZnO με τη μέθοδο SPM σε θερμοκρασία ανόπτησης 650°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (τα 3 φάσματα επικαλύπτονται).

6.6.5 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων Sb:SnO₂ με ψεκασμό και πυρόλυση (ΑΤΟ από SPM)

Λεπτά υμένα (100-150nm) από ΑΤΟ, ανεπτυγμένα με μέθοδο SPM, επιστρώθηκαν επιτυχώς σε καθαρά γυάλινα υποστρώματα από Corning, τα οποία επιτρέπουν υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

Μετά την διαδικασία επίστρωσης παρατηρήθηκε, η διαφάνεια των δειγμάτων. Για λόγους σύγκρισης φωτογραφήθηκε ένα τεμάχιο πριν υποστεί ανόπτηση, σε σκούρο φόντο, όπως φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα 6.21.



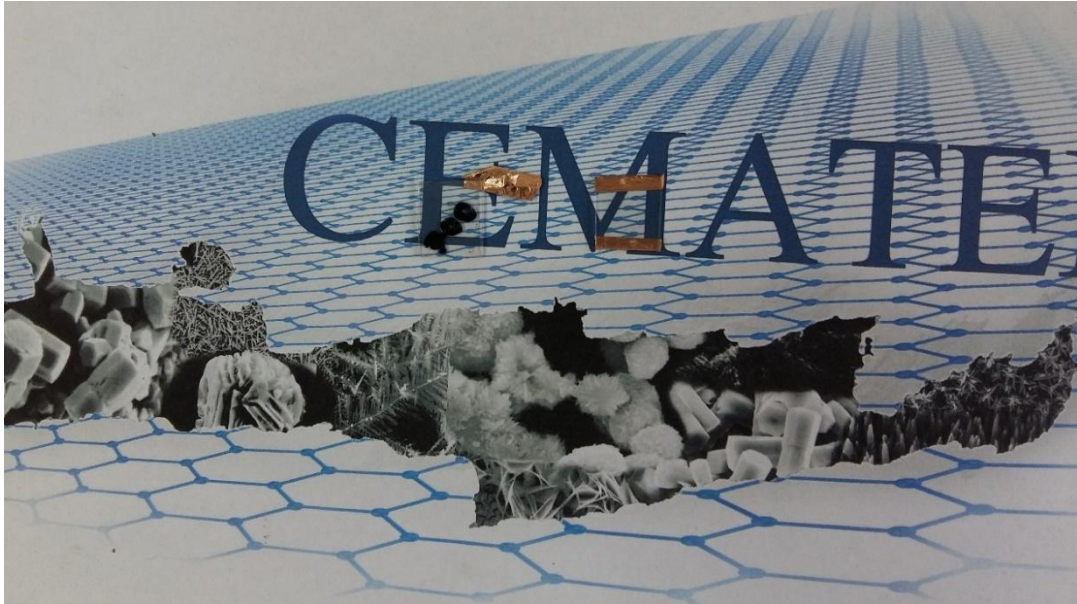
Εικόνα 6.21: Δείγμα ΑΤΟ παρασκευασμένο με SPM πριν γίνει ανόπτηση

Ακολούθως έγινε επεξεργασία RTA για 30sec σε θερμοκρασίες που κυμάνθηκαν από 300°C έως 700°C, αναζητώντας τη θερμοκρασία εκείνη που ενδεχομένως θα συμβεί κάποια σημαντική διακύμανση στην διαφάνεια και/ή στην αγωγιμότητα του υλικού όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, όπου παρουσιάζεται και η αντίσταση του υμενίου. Παρατηρήθηκε ραγδαία διαφοροποίηση αναφορικά με την αγωγιμότητα για θερμοκρασίες ανόπτησης μεγαλύτερες από 550 °C.

Πίνακας 6.3: Θερμοκρασίες και Χρόνοι ανόπτησης ΑΤΟ παρασκευασμένο με SPM

Ανόπτηση ΑΤΟ με SPM	Θερμοκρασία °C	R σε ΚΩ
Χρόνος σε sec	Χωρίς ανόπτηση	8600
30	300	12580
30	350	16000
30	400	16000
30	450	16000
30	500	17000
30	550	110
30	600	16,6
30	650	9,3
30	700	2

Μετά την ανόπτηση παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση στην διαφάνεια ακόμη και με γυμνό μάτι και τα δείγματα παρουσίασαν μεγάλη οπτική διαπερατότητα, όπως φαίνεται από την Εικόνα 6.22, που δείχνει δείγματα ΑΤΟ παρασκευασμένα με SPM μετά από ανόπτηση στους 600 και 700 °C.

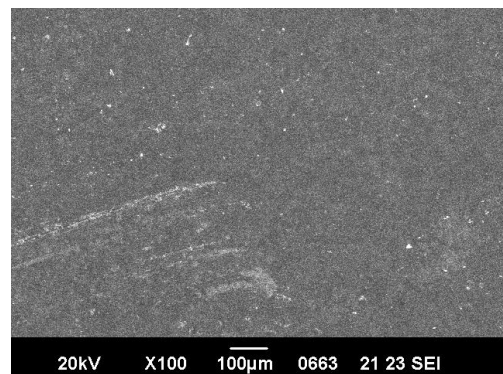
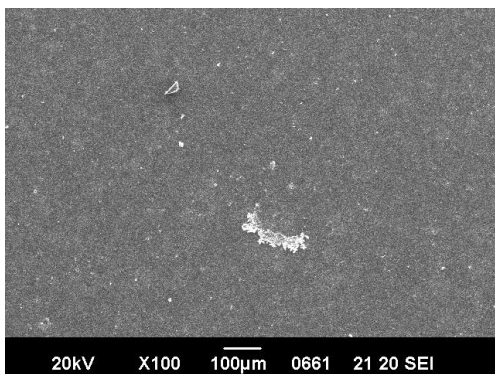


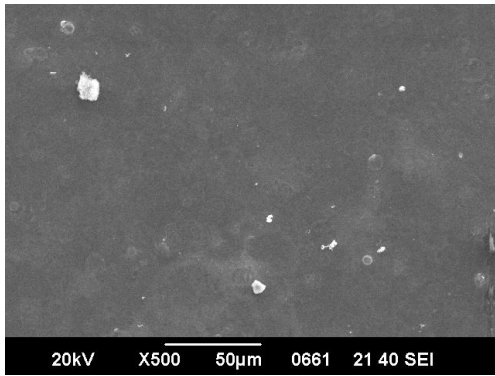
Εικόνα 6.22: Δείγματα ATO παρασκευασμένα με SPM μετά από ανόπτηση στους 600 και 700 °C

Είναι φανερό ότι από την παραπάνω εικόνα, ότι η ανόπτηση πάνω από τους 550 °C οδήγησε στην παρασκευή δειγμάτων με πολύ μεγαλύτερη διαφάνεια αλλά και πολύ μικρότερη αντίσταση (από 17MΩ πήγε στα 2kΩ) από ότι πριν την ανόπτηση.

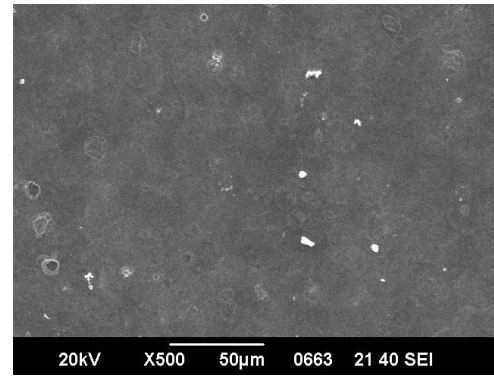
Τα λεπτά υμένια ATO που επιστρώθηκαν με SPM, χαρακτηρίστηκαν με SEM για δούμε την μορφολογία τους.

Όπως μπορεί να δει κανείς στην Εικόνα 6.23 που παρουσιάζει μικρής μεγέθυνσης απεικονίσεις σε SEM, για δείγματα ATO επιστρωμένα με SPM, αμέσως μετά την εναπόθεση και αμέσως μετά την ανόπτηση, τα λεπτά υμένια είναι πολύ αγωγίμα, ομογενή και ομοιογενή. Πριν την ανόπτηση είναι περισσότερο τραχιά η επιφάνεια. Η ανόπτηση προκάλεσε μορφοποίηση στην δομή της επιφάνειας του λεπτού υμενίου και το έκανε πιο συμπαγές.





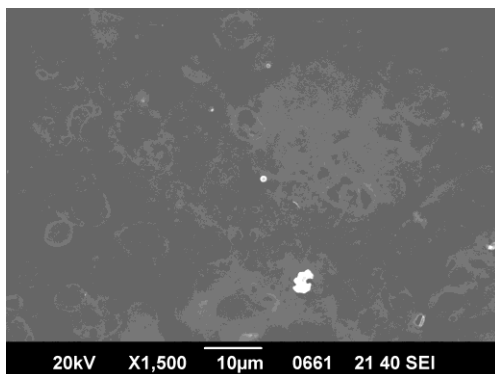
Όπως εναποτέθηκε



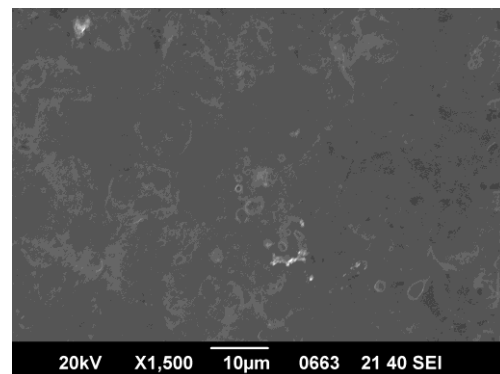
Μετά την ανόπτηση στους 600°C

Εικόνα 6.23: Χαμηλής μεγέθυνσης εικόνες SEM από ATO φτιαγμένο με SPM, όπως εναποτέθηκε και μετά την ανόπτηση

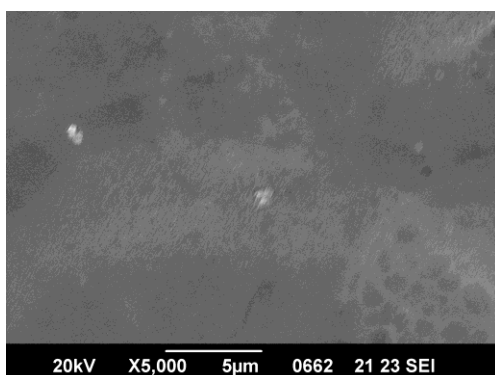
Χαρακτηρισμός με SEM σε υψηλότερη μεγέθυνση (Εικ 18) αυτών των λεπτών υμενίων ATO δείχνει ότι τα δείγματα αμέσως μετά την επίστρωση αποτελούνται από μικρούς και συμπαγείς κόκκους που μετά την ανόπτηση είναι καλύτερα δομημένοι. Οι εικόνες μετά την ανόπτηση παρουσιάζουν συσσωματώματα κόκκων.



Όπως εναποτέθηκαν



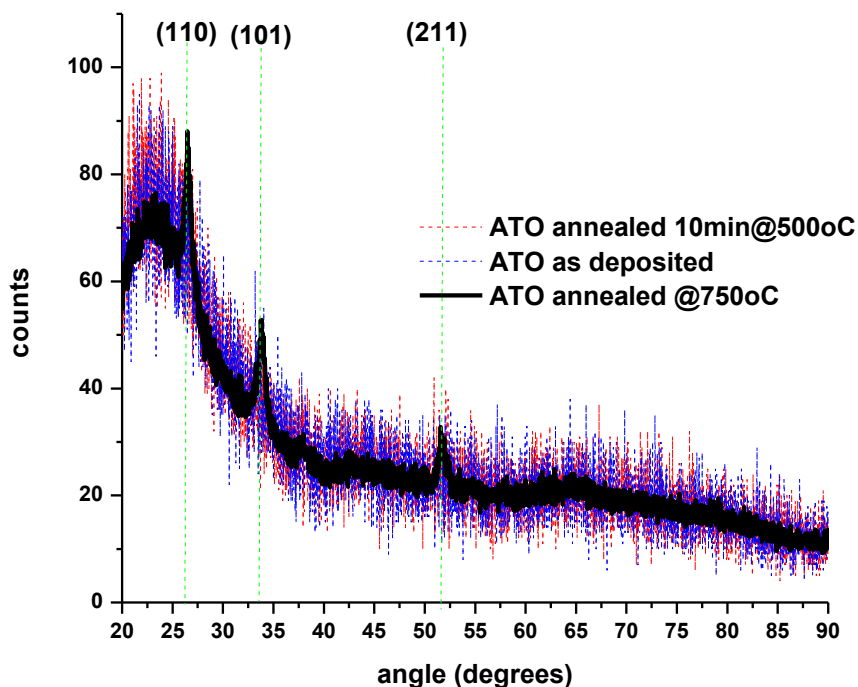
Μετά από ανόπτηση στους 600°C



Εικόνα 6.24: Υψηλή μεγέθυνση εικόνων SEM λεπτών υμενίων ATO ανεπτυγμένων με SPM όπως εναποτέθηκαν και μετά από ανόπτηση στους 600°C.

Εικόνες μεγαλύτερης μεγέθυνσης ήταν άχρηστες γιατί τα λεπτά υμένια ήταν πολύ ήπιας τραχύτητας, σχεδόν χωρίς λεπτομέρειες.

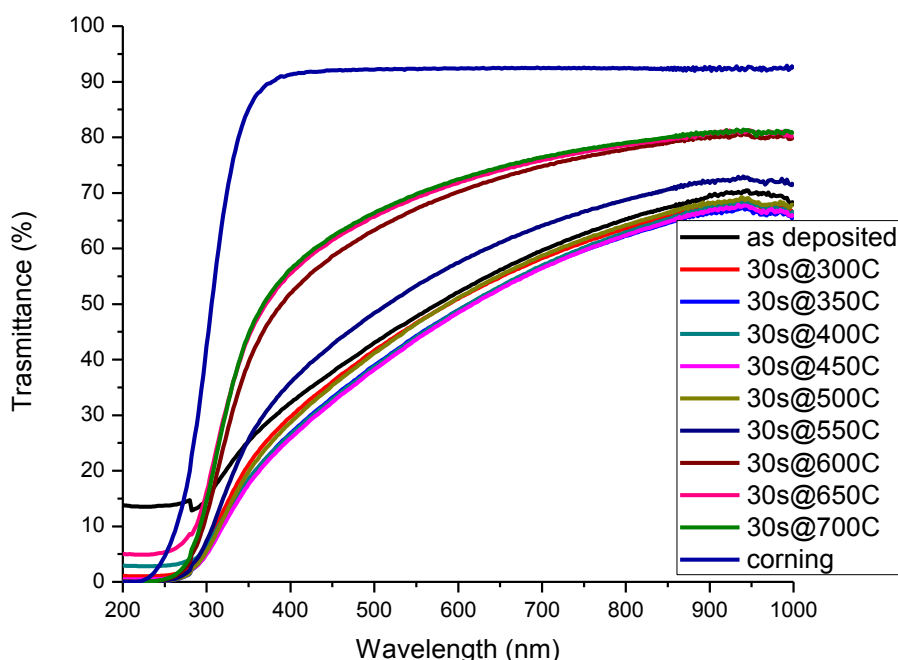
Έγινε επίσης χαρακτηρισμός με XRD. Μερικά μοτίβα, λεπτών υμενίων ATO ανεπτυγμένα με XRD παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.25. Τα λεπτά υμένια όπως επιστρώθηκαν, αλλά και εκείνα που υπέστησαν ανόπτηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι σχετικά άμορφα. Ο χαρακτηρισμός με XRD των λεπτών υμενίων οξειδίου του κασσίτερου ανεπτυγμένων με SPM που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 750°C, έδειξε ότι αποτελούνται από καθαρά κρυσταλλικά τετραγωνικά ρουτίλια οξειδίου του Κασσίτερου (JCPDS card no. 041-1445). Δεν ανιχνεύθηκαν εμφανείς αντανάκλαστικές κορυφές από προσμίξεις, όπως κασσίτερο (Sn), αντιμόνιο (Sb) ή από άλλες φάσεις οξείδωσης όπως Sb_2O_5 or Sb_2O_3 . Αυτό δείχνει υψηλή καθαρότητα του προϊόντος. Γίνεται αντιληπτό από τα μοτίβα XRD στην Εικόνα 6.25 ότι τα λεπτά υμένια οξειδίου του κασσίτερου με προσμίξεις αντιμονίου (Sb), σχηματίζονται γύρω από τον προτιμώμενο προσανατολισμό (110). Παρατηρήθηκε επίσης η παρουσία άλλων προσανατολισμών όπως του (101) και του (211), με αξιοσημείωτες κορυφώσεις για τα λεπτά υμένια οξειδίου του κασσίτερου που έχουν υποστεί ανόπτηση. Οι κορυφές περίθλασης έχουν εμφανώς διευρυνθεί, που σημαίνει ότι το μέγεθος των κρυστάλλων, των λεπτών υμενίων του υλικού που έχει εναποτεθεί, είναι μικρό.



Εικόνα 6.25: Μοτίβα XRD από μερικά λεπτά υμένια ATO ανεπτυγμένα με SPM, σε υπόστρωμα από γυαλί.

6.6.6 Η Επίδραση της επεξεργασίας RTA στην διαφάνεια και αγωγιμότητα λεπτών υμενίων ATO ανεπτυγμένων με SPM.

Πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός UV-VIS σε λεπτά υμένια ATO ανεπτυγμένα με SPM. Το φάσμα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ATO ανεπτυγμένα με SPM παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.26.

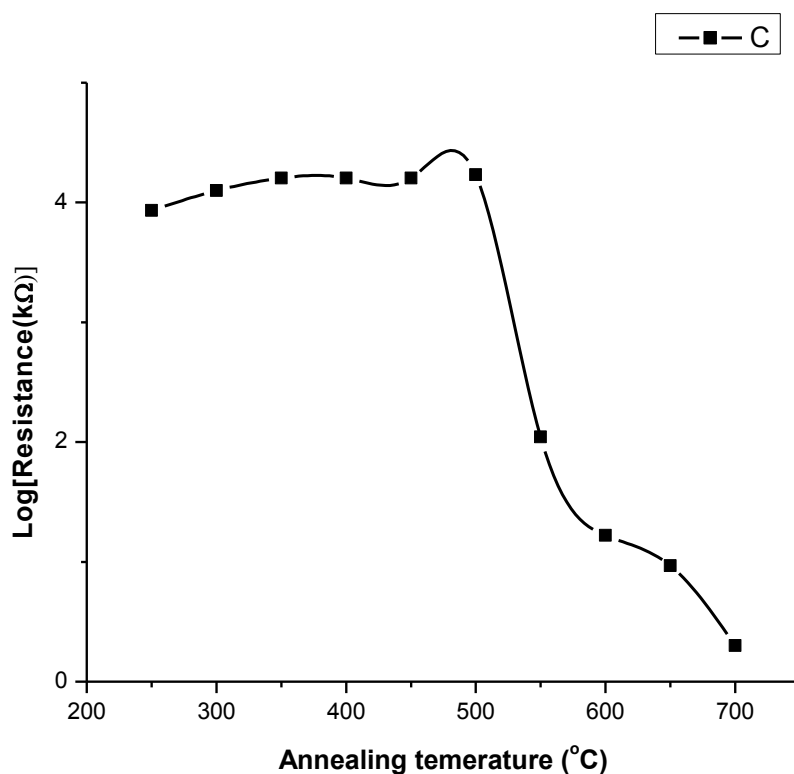


Εικόνα 6.26: Φάσμα διαπερατότητας λεπτών υμενίων ATO με SPM

Όπως μπορούμε να δούμε από την Εικόνα 6.26 το γυαλί έχει διαπερατότητα ~90% στην ορατή περιοχή του φάσματος, την οποία ορίζουμε και επίπεδο αναφοράς για όλα τα άλλα φάσματα. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, παρατηρούμε ότι τα λεπτά υμένια ATO που παρήχθησαν με διαδικασία SPM, δείχνουν διαπερατότητες που κυμαίνονται από 55% έως 75% εκείνης του γυαλιού. Το λεπτό υμένιο στο οποίο δεν έγινε ανόπτηση παρουσιάζει διαπερατότητα ~55% σε σχέση με το γυαλί, που μειώνεται περαιτέρω με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης έως τους 550°C. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 550°C η οπτική διαπερατότητα στην ορατή περιοχή του φάσματος αυξάνει έως και 75% από τις τιμές του γυαλιού. Το απλό επιστρωμένο υμένιο, ήταν αρκετά αγωγίμο και είχε ηλεκτρική αντίσταση 8600kΩ. Καθώς όμως αυξανόταν η θερμοκρασία ανόπτησης, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.3, αυξανόταν και η αντίσταση έως και τα 17000 kΩ στους 500°C. Έπειτα ακολούθησε μια ουσιαστική μείωση της αντίστασης στα

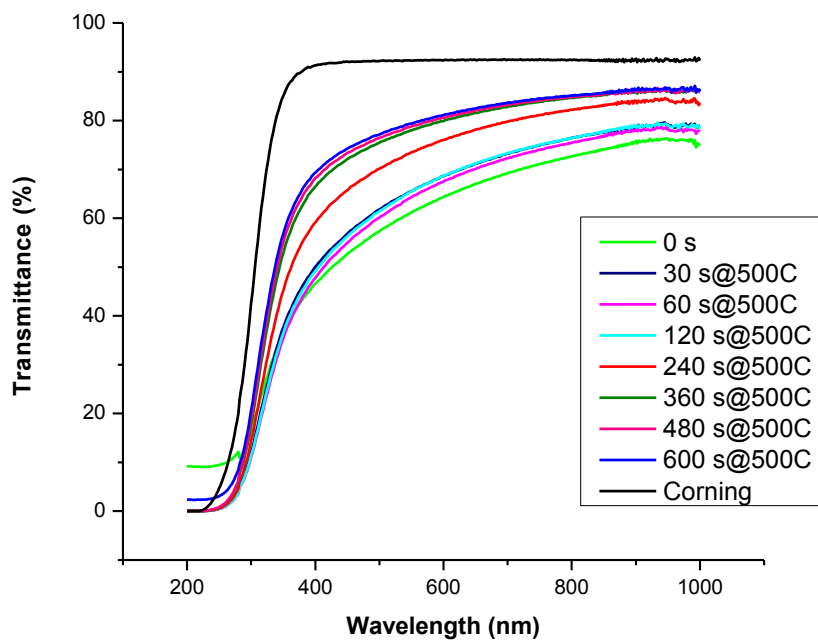
110kΩ στους 550°C. Έφτασε την ελάχιστη τιμή 2 kΩ για θερμοκρασία ανόπτησης 700°C.

Η διακύμανση αυτή παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.27 που ακολουθεί.

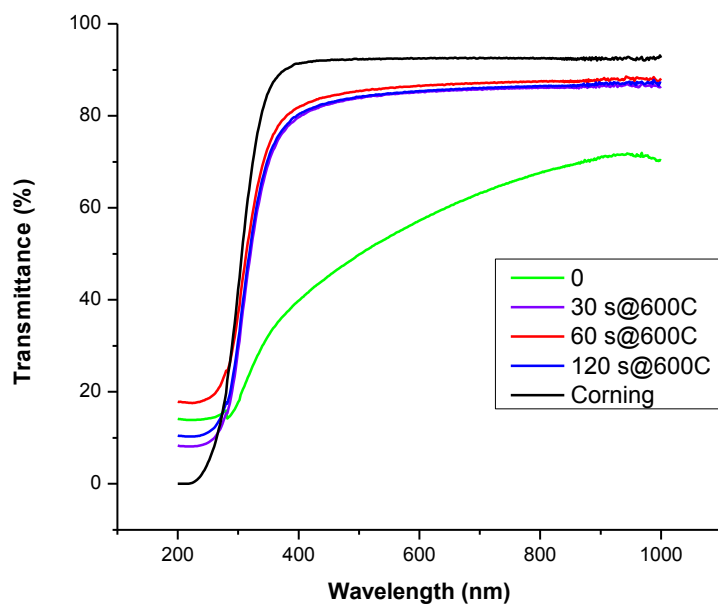


Εικόνα 6.27: Διακύμανση ηλεκτρικής αντίστασης λεπτών υμενίων ATO ανεπτυγμένων με SPM με επεξεργασία RTA για 30" σε διάφορες θερμοκρασίες.

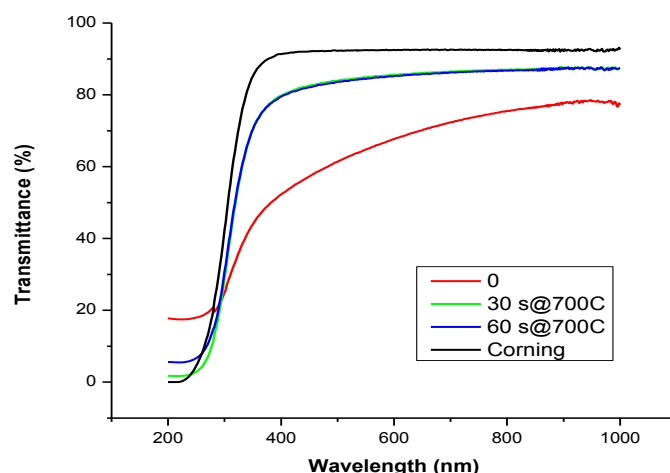
Με βάση την παρατήρηση της αύξησης της διαφάνειας και της αγωγιμότητας σε λεπτά υμένια ATO ανεπτυγμένα με SPM και επεξεργασία με RTA σε θερμοκρασίες πάνω από 500°C, μελετήθηκε η επίδραση της διάρκειας της ανόπτησης στις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, για ανοπτήσεις στους 500°C, 600° C και 700°C. Το αποτέλεσμα της μελέτης αυτής παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 6.28 & Εικόνα 6.29 & Εικόνα 6.30)



Εικόνα 6.28: Φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένα ATO με SPM που έγιναν ανόπτηση στους 500°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.



Εικόνα 6.29: Φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένα ATO με SPM που έγιναν ανόπτηση στους 600°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.:



Εικόνα 6.30: Φάσματα διαπερατότητας για λεπτά υμένια ATO με SPM που έγιναν ανόπτηση στους 700°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

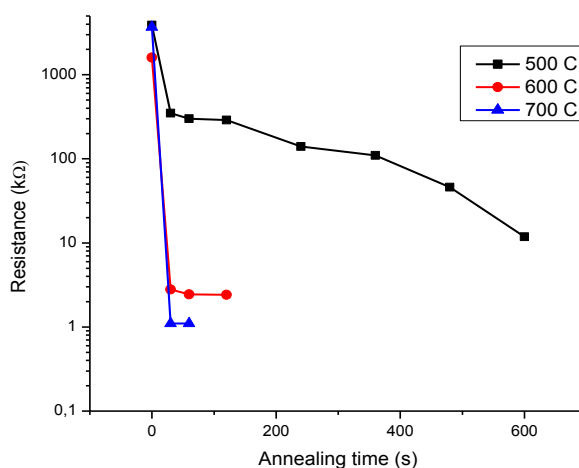
Είναι φανερό ότι όσο η θερμοκρασία ανόπτησης αυξάνει, ο χρόνος ανόπτησης που απαιτείται για να φτάσουν τα λεπτά υμένια ATO από SMP, σε υψηλά επίπεδα διαφάνειας και αγωγιμότητας είναι μικρός. Στους 700°C, 30" είναι αρκετά να οδηγήσουν το υλικό σε τέτοια κατάσταση και να δημιουργήσουν ένα άψογο διάφανο αγώγιμο οξειδίο.

Αντίστοιχες τιμές ηλεκτρικής αντίστασης σε σχέση με το χρόνο ανόπτησης για δείγματα στους 500°C, 600°C και 700°C παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6.4: Τιμές ηλεκτρικής αντίστασης ATO σε σχέση με το χρόνο ανόπτησης).

Πίνακας 6.4: Τιμές ηλεκτρικής αντίστασης ATO σε σχέση με το χρόνο ανόπτησης

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)
Long Name	Annealing t	Resistanc	Resistanc	Resistanc
Units	(s)	(kΩ)	(kΩ)	(kΩ)
Comments		500 C	600 C	700 C
1	0	3900	1600	3680
2	30	350	2,8	1,1
3	60	300	2,44	1,1
4	120	290	2,42	
5	240	140		
6	360	110		
7	480	46		
8	600	11.8		

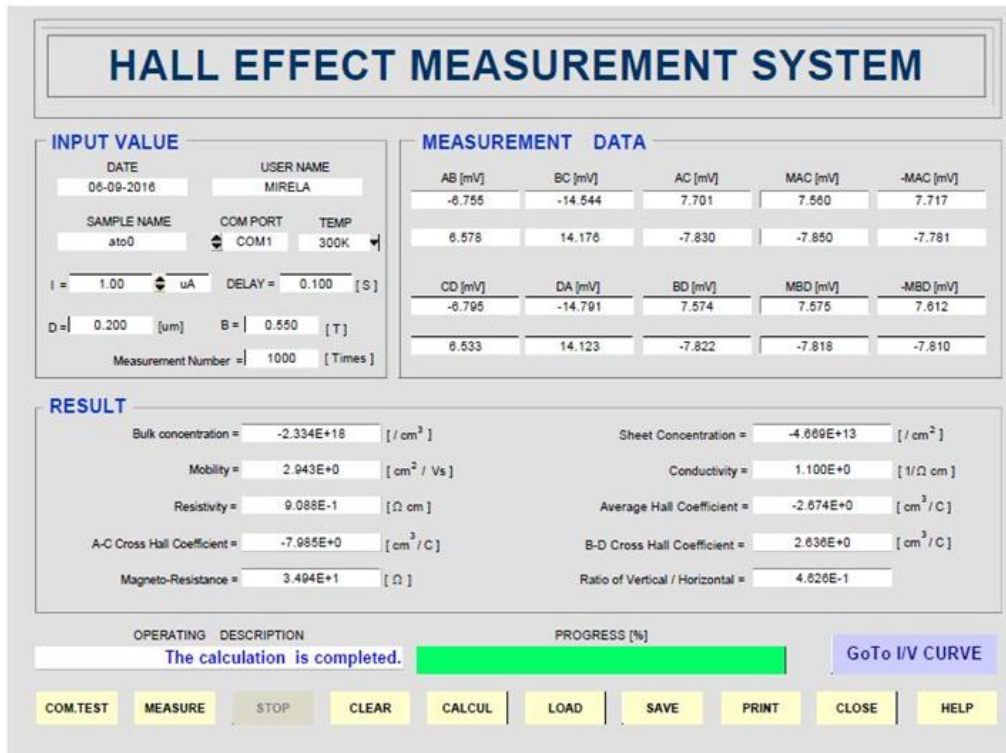
Παρακάτω (Εικόνα 6.31) παρουσιάζεται η διακύμανση στην ηλεκτρική αντίσταση λεπτών υμενίων ATO από SMP σε σχέση με τον χρόνο ανόπτησης, για θερμοκρασίες ανόπτησης 500°C, 600°C and 700°C.



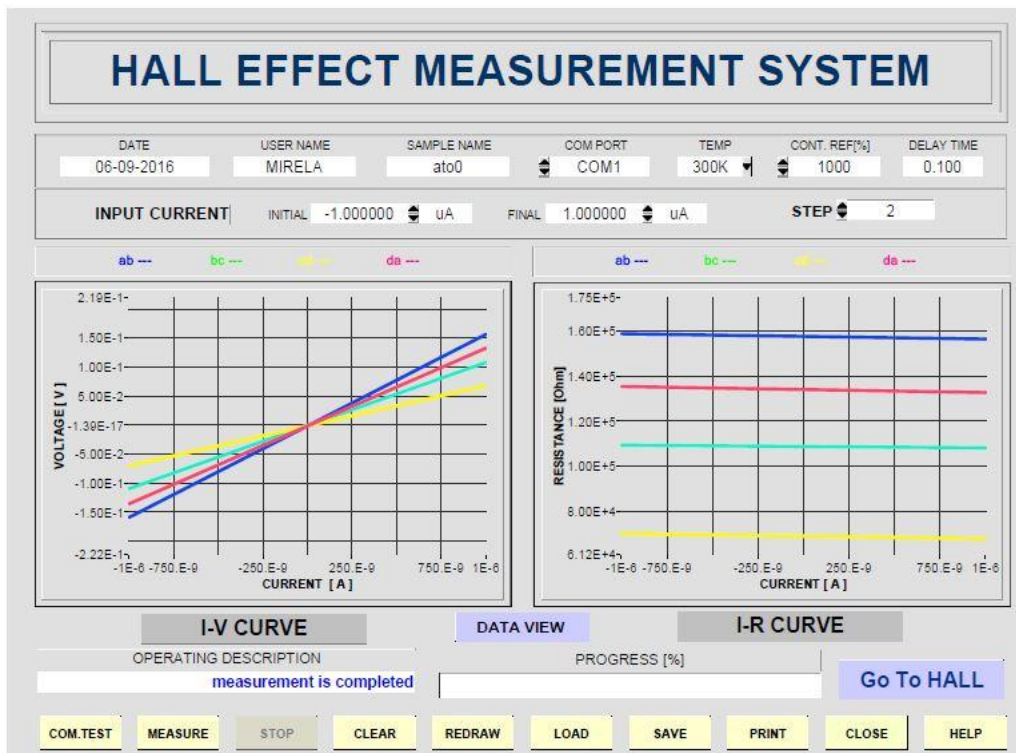
Εικόνα 6.31: Διακύμανση στην ηλεκτρική αντίσταση λεπτών υμενίων ATO από SMP σε σχέση με τον χρόνο ανόπτησης, για θερμοκρασίες ανόπτησης 500 °C, 600 °C and 700 °C.

Όλα τα δείγματα ATO ανεπτυγμένα με SMP, ήταν ηλεκτρικά μετρήσιμα. Μπορούσαν να μετρηθούν και με τη μέθοδο των δύο, και με την μέθοδο των τεσσάρων σημείων. Χρησιμοποιήθηκε όμως και η μέθοδος τεσσάρων σημείων στις μετρήσεις Hall χρησιμοποιώντας το σύστημα Escoria, με στόχο την διερεύνηση με μεγαλύτερη λεπτομέρεια της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των δειγμάτων ATO.

Μερικά παραδείγματα μετρήσεων Hall λεπτών υμενίων ATO ανεπτυγμένων με SMP παρουσιάζονται παρακάτω. Όλα τα λεπτά υμένια ATO είναι ημιαγωγοί τύπου -n και οι I-V χαρακτηριστικές τους ήταν γραμμικές αλλά όχι τέλεια συμμετρικές. Παρατίθενται τρία παραδείγματα από δείγματα πριν και μετά την ανόπτηση, αναφορικά με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους.



Εικόνα 6.32: Μέτρηση ηλεκτρικών μεγεθών λεπτών υμενίων ATO με SMP σε σύστημα Hall που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση



Εικόνα 6.33: Μέτρηση I-V με Hall Ecopia system, σε δείγμα ATO ανεπτυγμένο με SPM χωρίς ανόπτηση

Όπως μπορεί να δει κανείς από τις 2 παραπάνω εικόνες, οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V του δείγματος ATO με SMP χωρίς ανόπτηση, ήταν γραμμικές με μικρή σχετικά διαφοροποίηση ως προς την κλίση και η ηλεκτρική αντίσταση κυμάνθηκε από 70kΩ έως 160 kΩ δηλαδή το δείγμα ήταν ήδη πολύ αγωγίμο. Η μέτρηση Hall δείχνει ότι τα δείγματα ATO που δεν υπέστησαν ανόπτηση είναι ημιαγωγοί τύπου n με :

- πυκνότητα φορέων φορτίου = $-2.334E+18$, [$/\text{cm}^3$],
- κινητικότητα ηλεκτρονίων $\mu = 2.943E+0$, [cm^2/Vs]
- Ειδική αντίσταση = $9.088E-1$, [$\Omega \cdot \text{cm}$]
- A-C cross hall coefficient = $-7.985E+0$, [cm^3/C]
- Magneto-Resistance = $3.494E+1$, [Ω]
- Sheet Concentration = $-4.669E+13$, [$/\text{cm}^2$]
- Αγωγιμότητα = $1.100E+0$, [$1/\Omega \cdot \text{cm}$]
- Average hall Coefficient = $-2.674E+0$, [cm^3/C]
- B-D Cross Hall Coefficient = $2.636E+0$, [cm^3/C]
- Ratio of vertical/Horizontal = $4.626E-1$.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 06-09-2018 USER NAME: MIRELA

SAMPLE NAME: ato600 COM PORT: COM1 TEMP: 300K

I = 1.00 μ A DELAY = 0.100 [S]

D = 0.150 [μ m] B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-0.476	-0.534	-0.014	-0.016	-0.017
0.236	0.356	-0.184	-0.187	-0.189

CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-0.474	-0.551	-0.009	-0.013	-0.011
0.241	0.359	-0.187	-0.189	-0.186

RESULT

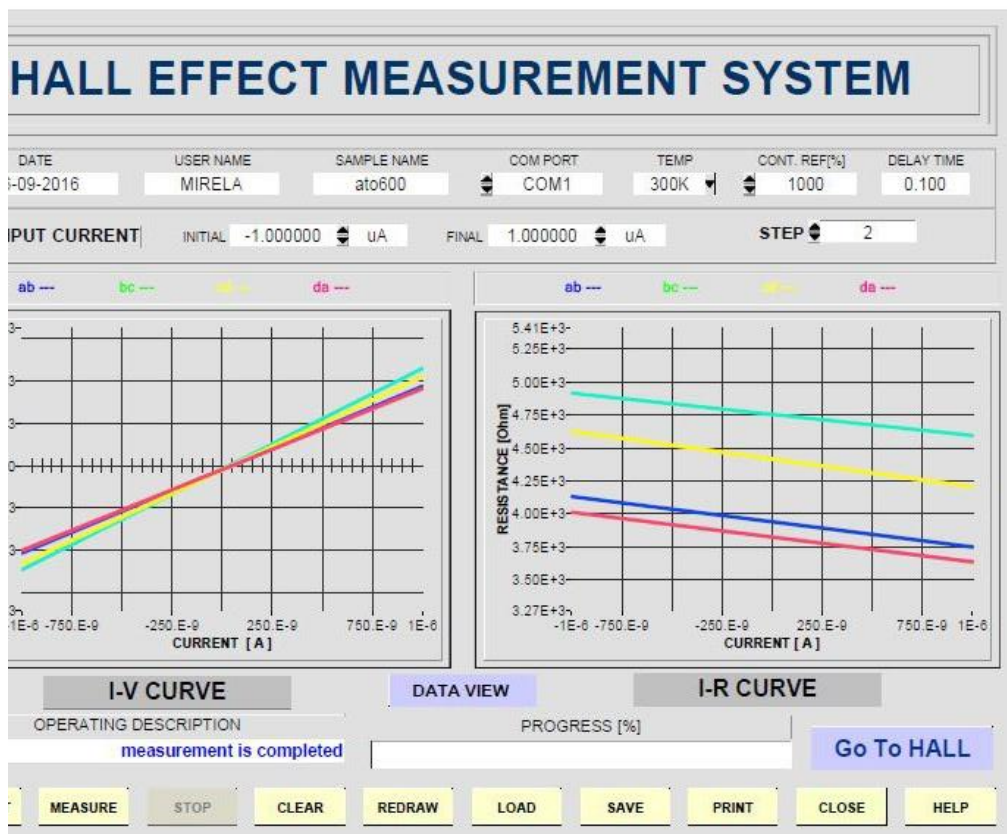
Bulk concentration = -1.252E+20 [$/\text{cm}^3$]	Sheet Concentration = -1.878E+15 [$/\text{cm}^2$]
Mobility = 1.831E+0 [cm^2 / Vs]	Conductivity = 3.672E+1 [$1/\Omega \text{cm}$]
Resistivity = 2.723E-2 [Ωcm]	Average Hall Coefficient = -4.986E-2 [cm^3 / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -5.595E-2 [cm^3 / C]	B-D Cross Hall Coefficient = -4.377E-2 [cm^3 / C]
Magneto-Resistance = 2.572E+0 [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = 7.927E-1

OPERATING	DESCRIPTION	PROGRESS [%]
	The calculation is completed.	100%

[GoTo I/V CURVE](#)

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

Εικόνα 6.34: Μέτρηση ηλεκτρικών μεγεθών λεπτών υμενίων ATO με SMP σε σύστημα Hall που έχουν γίνει RTA στους 600 °C



Εικόνα 6.35: Μέτρηση I-V με Hall Ecopia system, σε δείγμα ATO ανεπτυγμένο με SPM στους 600 °C

Όπως μπορεί να δει κανείς από τις 2 παραπάνω εικόνες, οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V του δείγματος ATO με SMP με ανόπτηση στους 600 °C, ήταν γραμμικές με μικρή σχετικά διαφοροποίηση ως προς την κλίση και η ηλεκτρική αντίσταση κυμάνθηκε από 3,6kΩ έως 5 kΩ δηλαδή το δείγμα ήταν πολύ αγώγιμο (~ 27 φορές πιο αγώγιμο από το δείγμα πριν την ανόπτηση).

Η μέτρηση Hall δείχνει ότι τα δείγματα ATO που υπέστησαν ανόπτηση στους 600 °C είναι ημιαγωγοί τύπου n με :

- πυκνότητα φορέων φορτίου = $-1.252E+20$ [cm^3],
- κινητικότητα ηλεκτρονίων = $1.831E+0$, [cm^2/Vs]
- Ειδική αντίσταση = $2.723E-2$, [$\Omega \cdot \text{cm}$]
- A-C cross hall coefficient = $-5.595E-2$ [cm^3/C]
- Magneto-Resistance = $2.572E+0$, [Ω]

- Sheet Concentration = $-1.878E+15$, [cm^2]
- Αγωγιμότητα = $3.672E+1$, [$1/\Omega \cdot \text{cm}$]
- Average hall Coefficient = $-4.986E-2$, [cm^3/C]
- B-D Cross Hall Coefficient = $-4.377E-2$, [cm^3/C]
- Ratio of vertical/Horizontal = $7.927E-1$.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 06-09-2016 USER NAME: MIRELA

SAMPLE NAME: ato600 COM PORT: COM1 TEMP: 300K

I = 1.00 uA DELAY = 0.100 [S]

D = 0.150 [um] B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-0.204	-0.240	-0.014	-0.012	-0.014
0.040	0.092	-0.097	-0.093	-0.098
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-0.258	-0.253	-0.036	-0.035	-0.036
-0.010	0.096	-0.133	-0.133	-0.134

RESULT

Bulk concentration = -8.446E+19 [/ cm ³]	Sheet Concentration = -1.267E+15 [/ cm ²]
Mobility = 3.899E+1 [cm ² / Vs]	Conductivity = 5.278E+2 [1/Ω cm]
Resistivity = 1.895E-3 [Ω cm]	Average Hall Coefficient = -7.391E-2 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -1.587E-1 [cm ³ / C]	B-D Cross Hall Coefficient = 1.088E-2 [cm ³ / C]
Magneto-Resistance = 1.215E+0 [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = 7.240E-1

OPERATING DESCRIPTION

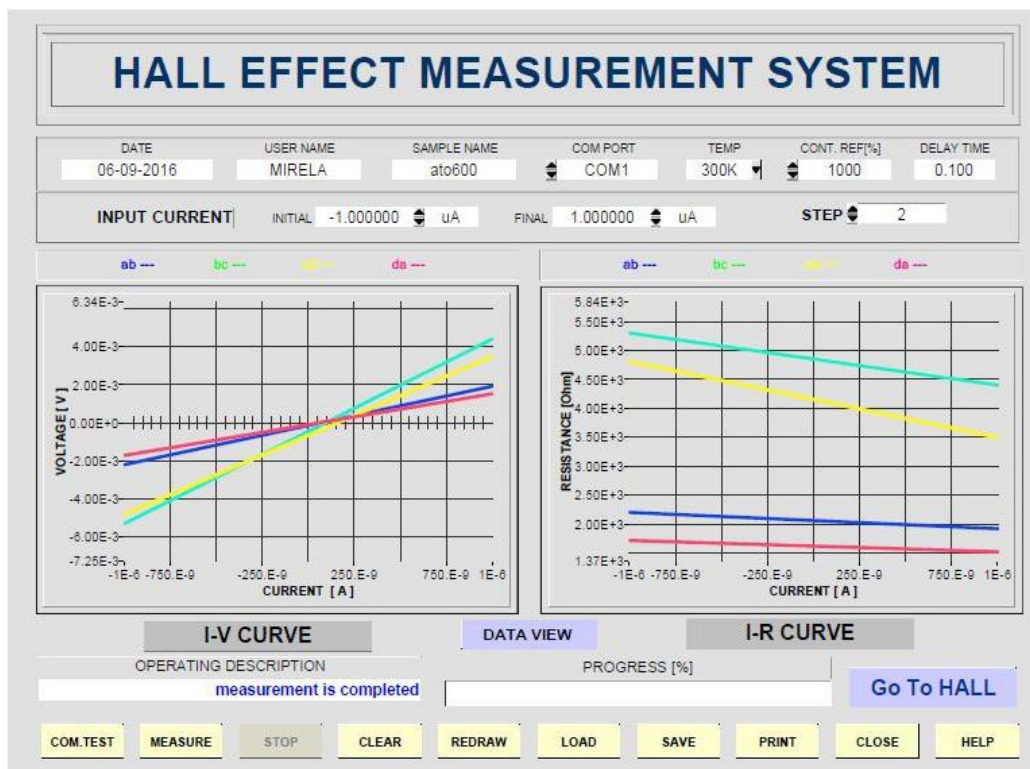
The calculation is completed.

PROGRESS [%]

GoTo I/V CURVE

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

Εικόνα 6.36: Μέτρηση ηλεκτρικών μεγεθών λεπτών υμενίων ATO με SMP σε σύστημα Hall που έχουν γίνει RTA στους 700 °C



Εικόνα 6.37: Μέτρηση I-V με Hall Ecopia system, σε δείγμα ATO ανεπτυγμένο με SPM στους 700 °C

Όπως μπορεί να δει κανείς από τις 2 παραπάνω εικόνες, οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V του δείγματος ATO με SMP με ανόπτηση στους 700 °C, ήταν γραμμικές με μικρή σχετικά διαφοροποίηση ως προς την κλίση και η ηλεκτρική αντίσταση κυμάνθηκε από 1,37kΩ έως 5,2 kΩ δηλαδή το δείγμα ήταν πολύ αγωγίμο (~ 35 φορές πιο αγωγίμο από το δείγμα πριν την ανόπτηση).

Η μέτρηση Hall δείχνει ότι τα δείγματα ATO που υπέστησαν ανόπτηση στους 700 °C είναι ημιαγωγοί τύπου n με :

- πυκνότητα φορέων φορτίου = $-8.446E+19$ [cm^3]
- κινητικότητα ηλεκτρονίων = $3.899E+1$, [cm^2/Vs]
- Ειδική αντίσταση = $1.895E-3$, [$\Omega \cdot \text{cm}$]
- A-C cross hall coefficient = $-1.587E-1$ [cm^3/C]
- Magneto-Resistance = $1.215E+0$, [Ω]
- Sheet Concentration = $-1.267E+15$, [cm^2]
- Αγωγιμότητα = $5.276E+2$, [$1/\Omega \cdot \text{cm}$]

- Average hall Coefficient = $-7.391\text{E-}2$, [cm^3/C]
- B-D Cross Hall Coefficient = $1.088\text{E-}2$, [cm^3/C]
- Ratio of vertical/Horizontal = $7.240\text{E-}1$.

7. Συμπεράσματα

Αναφορικά με το σύστημα RTA

Σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε ένα πολύ αποτελεσματικό μικρό εργαστηριακό σύστημα ταχείας θερμικής ανόπτωσης (RTA) και δοκιμάστηκε η χρήση του στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας διάφανων αγώγιμων οξειδίων (TCO).

Το σύστημα ήταν αξιόπιστο, εργονομικό, με χαμηλό κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης. Είναι αναβαθμίσιμο και μπορεί με μικρή τροποποίηση σε υλικά να επιτύχει ανόπτωση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μέσα σε μικρότερα χρονικά διαστήματα. Είναι εύκολο στην λειτουργία, ασφαλές, και πραγματοποιεί επαναλήψιμες διαδικασίες με μεγάλη ακρίβεια.

Αναφορικά με τα οξείδια μετάλλων για χρήσεις σε για TCO's

Αναπτύχθηκαν επιστρώσεις Οξειδίου του Ψευδαργύρου με δύο διαφορετικές χημικές μεθόδους και χαρακτηρίστηκαν τόσο δομικά όσο και μορφολογικά αλλά και σε σχέση με την οπτική τους διαφάνεια αλλά και με την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα.

Οι επιστρώσεις του Οξειδίου του Ψευδαργύρου ZnO που παρασκευάστηκαν με υδατική χημική επίστρωση (aqua chemical growth ή ACG), απεδείχθη ακατάλληλο για εφαρμογές διάφανων αγώγιμων οξειδίων TCO. Παρόλα αυτά, η ανόπτωση βελτίωσε τα οπτικά του χαρακτηριστικά, αφού από 80% διαπερατότητα σε σχέση με το γυαλί, έφτασε μετά την ανόπτωση σε 90%.

Οι επιστρώσεις του Οξειδίου του Ψευδαργύρου ZnO που παρασκευάστηκαν με ψεκασμό με πυρόλυση (SPM) φάνηκαν πολλά υποσχόμενες, όμως η μέθοδος εναπόθεσης πιθανότατα χρειάζεται βελτίωση. Σε κάθε περίπτωση, η διαδικασία της ανόπτωσης βελτίωσε τα ηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά, αφού μπορούσε να μετρηθεί αγωγιμότητα με το σύστημα Hall μετά την ανόπτωση (~10MΩ), ενώ πριν ήταν μονωτικές.

Άψογης ποιότητας TCO παρήχθησαν με ATO, που αναπτύχθηκε με SPM. Μετά την ανόπτωση πάνω από 550 °C, τα υμένια αυτά γίνονταν ιδιαίτερα αγωγιμα και διαφανή και τέλεια για χρήση ως διάφανα ηλεκτρόδια. Η αγωγιμότητα των δειγμάτων μετά την ανόπτωση βελτιώθηκε ραγδαία και από 8,6MΩ αντίσταση πριν την ανόπτωση, έφτασε τα 2kΩ αντίσταση, για ανόπτωση στους 700 °C για 30 δευτερόλεπτα.

Η σημασία της ανόπτησης για τα διάφανα αγωγήμα οξειδία TCO

Η ταχεία θερμική ανόπτηση είναι πολύ σημαντική διεργασία για την βελτιστοποίηση λειτουργίας διάφανων αγωγίμων οξειδίων. Σε λεπτά υμένα από κατάλληλα οξειδία μετάλλων, η διεργασία αυτή προκαλεί δραματική βελτίωση στα οπτικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του επιστρωμένου υλικού. Η διεργασία είναι σύντομη, φθηνή και επαναλήψιμη.

Όλοι οι στόχοι της εργασίας αυτής επετεύχθησαν. Μέρος από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν στα TCO είναι καινούργια και ως ενδιαφέροντα επιστημονικά αποτελέσματα θα χρησιμοποιηθούν σαν συνεισφορά σε συνέδριο(ICPAM 11 www.icpam.ro) και ακόλουθες υποβολές για δημοσιεύσεις.