



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ**

***«Ανάπτυξη και ιδιότητες Λεπτών Υμενίων NiO που
αναπτύχθηκαν με Ιοντοβολή. Βελτίωση λειτουργικότητας
ως Αισθητήρες Υδρογόνου με εναπόθεση νανοσωματιδίων
Χρυσού επί της επιφάνειάς τους»***

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
*Πέρδικα Πολυτίμη***

**Επιβλέπων:
Δημ. Μανωλάκος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2011**

*Αφιερωμένο
στον αδερφό μου Γιώργο*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι βοήθησαν στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας, ξεκινώντας από τον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Δημήτριο Μανωλάκο. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου με την ανάθεση αυτού του θέματος αλλά και για την στήριξη και βοήθεια που μου έχει προσφέρει όλα τα χρόνια στη σχολή.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Δρ. Μιχάλη Κομπίτσα για την πολύτιμη καθοδήγησή του, όχι μόνο στο εργαστήριο αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου. Εξίσου σημαντική ήταν και η βοήθεια που μου προσέφεραν η ερευνήτρια του Ε.Ι.Ε. Μαρία Κάνδυλα και η υποψήφια διδάκτωρ Παναγιώτα Κοράλλη, τις οποίες και ευχαριστώ θερμά.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον καθηγητή Prof. Ivan Hotovy που με δέχτηκε στο εργαστήριό του, στα πλαίσια του 6-μηνιαίου προγράμματος Erasmus, καθώς και στον υποψήφιο διδάκτορα κ. IvanKosc για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους φίλους μου για την ψυχολογική και όχι μόνο βοήθεια που μου έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο φίλο μου και συνάδελφο Αντρέα Τσέκα για την βοήθειά του αλλά και τις συμβουλές του.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που είναι στο πλάι μου και με στηρίζει πάντα και σε κάθε μου απόφαση.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η ανάπτυξη λεπτών υμενίων οξειδίου του νικελίου (NiO) με την μέθοδο της Ιοντοβολής και πιο συγκεκριμένα με την DCReactiveMagnetronSputtering.

Έπειτα έγινε ανόπτηση των υμενίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαγνωστική μελέτη αυτών. Με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) υπολογίστηκε το πάχος των υμενίων, με την Περίθλαση Ακτίνων X (XRD) μελετήσαμε την κρυσταλλικότητα των υμενίων και με την Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία υπολογίσαμε τον δείκτη διάθλασης. Στην συνέχεια με το μικροσκόπιο AFM παρατηρήσαμε την μορφολογία της επιφάνειάς τους και υπολογίσαμε την τραχύτητα ενώ με οι οπτικές μετρήσεις των υμενίων (υπολογισμός διαπερατότητας) έγιναν με το πρόγραμμα Avantes.

Τέλος, μελετήθηκε η συμπεριφορά τους παρουσία υδρογόνου, δηλαδή η ικανότητά τους να ανιχνεύσουν το αέριο. Έπειτα εναποθέσαμε νανοσωματίδια χρυσού στην επιφάνειά τους με την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με laser, και επαναλάβαμε τις μετρήσεις.

Στο πρώτο κεφάλαιο δίνονται κάποιοι βασικοί ορισμοί και θεωρητικές έννοιες σχετικά με τα λεπτά υμένια, τους ημιαγωγούς, το οξείδιο του νικελίου και το υδρογόνο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υμενίων, δηλαδή η μέθοδος της Ιοντοβολής και της Παλμικής Εναπόθεσης με laser.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για την ανάπτυξη των υμενίων όσο και για την ανίχνευση υδρογόνου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται ο χαρακτηρισμός των υμενίων με διάφορες διαγνωστικές μεθόδους, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα από την χρήση των υμενίων ως αισθητήρες υδρογόνου, πριν και μετά την εναπόθεση χρυσού στην επιφάνειά τους.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποια γενικά συμπεράσματα, στα οποία οδηγηθήκαμε έπειτα από τα πειράματα που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ενώ προτείνονται μελλοντικά σχέδια για περαιτέρω έρευνα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
1.1 Η σημασία των αισθητήρων αερίων και η φιλοδοξία για την δημιουργία μιας τεχνητής «μύτης».....	1
1.1.1 Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων	4
1.2 Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων	5
1.3 Ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων, οι ιδιότητές τους και η χρήση τους ως αισθητήρες αερίων.....	8
1.3.1 Ορισμός των ημιαγωγών	8
1.3.2 Δομή ενεργειακών ζωνών	8
1.3.3 Η ηλεκτρικής αγωγιμότητας με βάση τη θεωρία ζωνών	10
1.3.4 Η αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς.....	10
1.3.5 Είδη Ημιαγωγών	11
1.3.6 Η επαφή p – n	15
1.4 Αρχή Λειτουργίας των Αισθητήρων – Μηχανισμός Ανίχνευσης Αερίων.....	17
1.4.1 Χημεία Επιφάνειας	18
1.4.2 Μοντέλο Μεταφοράς Φορτίου	22
1.4.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα ημιαγώγιμων οξειδίων των μετάλλων	23
1.5 Το οξείδιο του Νικελίου (NiO).....	24
1.6 Υδρογόνο: Το προς ανίχνευση αέριο	26
1.6.1 Παραγωγή υδρογόνου και οι ιδιότητές του.....	27
1.6.2 Σύγκριση του υδρογόνου με άλλα καύσιμα.....	27
1.6.3 Το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	30
2.1 Μέθοδοι Εναπόθεσης.....	30
2.2 Χημική Εναπόθεση (ChemicalDeposition).....	31
2.3 Φυσική Εναπόθεση (PhysicalDeposition)	31
2.3.1 Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PhysicalVaporDeposition – PVD)	31
2.4 Εναπόθεση με Ιοντοβολή (Sputtering).....	33
2.4.1 Παραλλαγές της μεθόδου Ιοντοβολής	36
2.4.2 MagnetronSputtering – Ιοντοβολή με μαγνήτη	37

2.4.3	Direct Current Magnetron Sputtering (DC Sputtering)	38
2.4.4	Παράμετροι που επηρεάζουν την DC Ιοντοβολή	39
2.4.5	Φυσικά και χημικά φαινόμενα στην διαδικασία της Ιοντοβολής	40
2.4.6	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου ιοντοβολής	43
2.5	Παλμική Εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition – PLD)	44
2.5.1	Αρχές της μεθόδου Παλμικής Εναπόθεσης με Laser – PLD	45
2.5.2	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου PLD	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3		49
3.1	Η διάταξη Sputtering και τα υποσυστήματά της.....	49
3.1.1	Εναπόθεση λεπτών υμενίων με Ιοντοβολή	49
3.2	Η διάταξη PLD και τα υποσυστήματά της.....	53
3.2.1	Εναπόθεση λεπτών υμενίων με laser.....	53
3.3	Διάταξη Ανίχνευσης Υδρογόνου.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4		61
4.1	Ανάπτυξη υμενίων με ιοντοβολή	61
4.2	Διαγνωστική μελέτη – Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	63
4.3	Διαγνωστική μελέτη – Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	65
4.4	Διαγνωστική μελέτη – Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία – Spectroscopic Ellipsometer	71
4.5	Διαγνωστική μελέτη – Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης – AFM	73
4.6	Διαγνωστικά – Optical measurements – Avantes	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		78
5.1	Ανίχνευση Υδρογόνου από υμένια NiO.....	78
5.1.1	Δοκιμή υμενίου NiO, χωρίς ανόπτηση, για ανίχνευση υδρογόνου	80
5.1.2	Δοκιμή υμενίου NiO, με θερμοκρασία ανόπτησης 400°C, για ανίχνευση υδρογόνου	81
5.1.3	Δοκιμή υμενίου NiO, με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C.....	82
5.2	Εναπόθεση χρυσού στα υμένια και έλεγχος ως προς την ικανότητα αίσθησης υδρογόνου.....	83

5.2.1	Δοκιμή υμενίου NiO, που δεν έχει υποστεί ανόπτηση, μετά την εναπόθεση νανοσωματίδια χρυσού, για ανίχνευση υδρογόνου	83
5.2.2	Δοκιμή υμενίου NiO, με θερμοκρασία ανόπτησης 400°C, μετά την εναπόθεση νανοσωματίδια χρυσού, για ανίχνευση υδρογόνου.....	84
5.2.3	Δοκιμή υμενίου NiO, με θερμοκρασία ανόπτησης 500°, μετά την εναπόθεση νανοσωματίδια χρυσού.....	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6		86
6.1	Σύνοψη αποτελεσμάτων.....	86
6.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	87
Βιβλιογραφία		88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια εισαγωγή για τους αισθητήρες καθώς και την θεωρία των λεπτών υμενίων. Εδώ παρουσιάζεται το αναγκαίο θεωρητικό υπόβαθρο για την κατανόηση της λειτουργίας των αισθητήρων και πιο συγκεκριμένα των υμενίων που αποτελούνται από μεταλλικά οξείδια ημιαγωγών. Τέλος, γίνεται μια αναφορά στις ιδιότητες και τις εφαρμογές τόσο του οξειδίου του νικελίου όσο και του υδρογόνου, καθώς το NiO είναι το υλικό από το οποίο φτιάξαμε τους αισθητήρες και το υδρογόνο είναι το προς ανίχνευση αέριο.

1.1 Η σημασία των αισθητήρων αερίων και η φιλοδοξία για την δημιουργία μιας τεχνητής «μύτης»

Στις μέρες μας παρατηρεί κανείς μια γενικότερα θετική προσέγγιση της κοινωνίας προς τις εναλλακτικές και οικολογικές πηγές ενέργειας. Καθώς τα ορυκτά καύσιμα λιγοστεύουν και ταυτόχρονα ακριβαίνουν, δεν είναι λίγοι αυτοί που στρέφονται σε αέρια, όπως το υδρογόνο, για να καλύψουν τις ενεργειακές τους ανάγκες. Για τον λόγο αυτό υπάρχει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον για αισθητήρες υδρογόνου, οι οποίοι ανιχνεύουν έγκαιρα τυχόν διαρροές στο σύστημα μεταφοράς και αποθήκευσής του.

Στο «Εγχειρίδιο μοντέρνων αισθητήρων», του Jacob Fraden, ο αισθητήρας ορίζεται ως «μια συσκευή που λαμβάνει ένα σήμα ή ερέθισμα και αποκρίνεται με ένα ηλεκτρικό σήμα». Ο λόγος για τον οποίο η έξοδος του αισθητήρα περιορίζεται στο να είναι ένα ηλεκτρικό σήμα σχετίζεται με την εξέλιξη της επεξεργασίας σήματος που, σχεδόν αποκλειστικά, πραγματοποιείται με τη χρήση ηλεκτρικών συσκευών. Με βάση αυτόν τον ορισμό, ένας αισθητήρας θα πρέπει να είναι μια συσκευή που θα λαμβάνει ένα φυσικό, χημικό ή βιολογικό ερέθισμα και θα το μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο θα είναι συμβατό με ηλεκτρονικά κυκλώματα.

Ο αισθητήρας δεν είναι μια καινούργια ανακάλυψη. Η έννοια του αισθητήρα μπορούμε να πούμε ότι είναι συνδεδεμένη με άμεσα με την φύση και την επιβίωση του ανθρώπου καθώς κάθε μία από τις πέντε αισθήσεις του αποτελούν και ένα είδος αισθητήρα για ένα συγκεκριμένο ερέθισμα.

Θεωρώντας ότι κάθε όργανό μας αντιλαμβάνεται κάποιο συγκεκριμένο είδος ερεθίσματος, μπορούμε να πούμε ότι οι αισθητήρες αερίων, που θα μελετήσουμε στην συγκεκριμένη εργασία, αντιστοιχούν στην αίσθηση της όσφρησης. Έτσι λοιπόν πολλοί κάνουν λόγο για την δημιουργία μιας τεχνητής «μύτης». Όσο αστείο ή εύκολο και αν ακούγεται αυτό, αποτελεί έναν αρκετά φιλόδοξο και δύσκολο στόχο λόγω της πολυπλοκότητας στην λειτουργία της μύτης.

Αν και η ανθρώπινη μύτη αποτελεί ακόμη και σήμερα τον βασικό «αισθητήρα» που χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών για τον έλεγχο της ποιότητας, κυρίως στον τομέα των τροφίμων, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η όσφρηση δεν επαρκεί [1]. Για παράδειγμα το μονοξείδιο του άνθρακα CO είναι ένα επικίνδυνο, άοσμο, άχρωμο τοξικό αέριο, το οποίο μπορεί να δημιουργηθεί σε έναν κλειστό χώρο. Μπορεί να είναι θανατηφόρο σε συγκεντρώσεις 1.000ppm στον αέρα, ενώ θεωρείται επικίνδυνο ακόμη και στα 200ppm, καθώς δημιουργεί πρόβλημα στην μεταφορά οξυγόνου από το αίμα. Στην περίπτωση αυτή, η ανθρώπινη μύτη αδυνατεί να μας προστατέψει, καθώς ούτε μπορεί να ανιχνεύσει το CO αλλά ακόμη και αν μπορούσε, δεν μπορεί να προσδιορίσει την περιεκτικότητά του [2].

Οι πρώτοι αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ζώα και πουλιά τα οποία έστελναν οι άνθρωποι προκειμένου να «ανιχνεύσουν» επικίνδυνα αέρια. Στις μέρες μας, η ανίχνευση αερίων έχει γίνει ακόμη πιο σημαντική καθώς είναι επιτακτική η ανάγκη για συνεχή έλεγχο των συγκεντρώσεων αερίων στο περιβάλλον και σε διάφορες εγκαταστάσεις, ανίχνευση επικίνδυνων-τοξικών αερίων ή καπνού, διαρροές αερίων όπως π.χ. το φυσικό αέριο που χρησιμοποιείται ευρύτατα πλέον σε νοικοκυριά, κ.ά.

Οι νέοι αισθητήρες θα πρέπει να είναι μικρότεροι και οικονομικότεροι σε σχέση με τις αναλυτικές συσκευές που ήδη υπάρχουν, καθώς επίσης και αποδοτικότεροι, δηλαδή να ανιχνεύουν μικρότερες συγκεντρώσεις σε μικρότερο χρόνο. Οι αισθητήρες που βασίζονται σε οξειδία μετάλλων, όπως είναι το NiO, έχουν σημαντική θέση στην επιστήμη και την τεχνολογία, εφόσον επιτρέπουν τη δημιουργία γρήγορων, αξιόπιστων και φθηνών αισθητήρων.

Οι αισθητήρες θα μπορούσαν να διαχωριστούν σε κατηγορίες με διάφορα κριτήρια, όπως το ερέθισμα, ο μηχανισμός ανίχνευσης, τα υλικά από τα οποία αποτελούνται, τον τρόπο ανάπτυξής τους, το κόστος τους, την ακρίβεια ή την εμβέλειά τους, κ.ά. ο καλύτερος ίσως τρόπος είναι η κατηγοριοποίησή τους με βάση το ερέθισμα, δηλαδή με βάση το τι ανιχνεύουν. Ανάλογα με τη μορφή ενέργειας που προκύπτει από το ερέθισμα, οι αισθητήρες χωρίζονται σε μηχανικούς, θερμικούς, ηλεκτρικούς, μαγνητικούς, οπτικούς, εκπομπής ακτινοβολίας και χημικούς. Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 1.1) παρουσιάζονται ορισμένες από τις ιδιότητες που ανιχνεύουν οι εν λόγω αισθητήρες [3]:

Πίνακας 1.0.1: Διάφορες κατηγορίες αισθητήρων και οι ιδιότητες που αυτοί ανιχνεύουν

Τύπος αισθητήρα	Ιδιότητα που ανιχνεύει
Μηχανικός	Διαστάσεις, επιτάχυνση, ροή, δύναμη, πίεση
Θερμικός	Θερμοκρασία, ειδική θερμότητα, ροή θερμότητας
Ηλεκτρικός	Φορτίο, ρεύμα, τάση, αντίσταση
Μαγνητικός	Πυκνότητα μαγνητικής ροής, μαγνητική ροπή
Οπτικός	Ένταση φωτός, μήκος κύματος, πόλωση
Εκπομπής ακτινοβολίας	Τύπος, αριθμός ή/και ενέργεια σωματιδίων ακτινοβολίας, οπτικές ιδιότητες εκτός του ορατού φωτός
Χημικός	Σύσταση, συγκέντρωση, pH, είδος αερίου

Η κατάταξη των αισθητήρων ανάλογα με τα υλικά από τα οποία αποτελούνται και η τεχνολογία ανάπτυξής τους είναι σημαντική για τους μηχανικούς και τα ερευνητικά κέντρα, αφού η γνώση της τεχνολογίας παραγωγής υλικών είναι η βάση της ανάπτυξης των αισθητήρων. Τέλος, ένα άλλο κριτήριο κατάταξης των αισθητήρων είναι τα χαρακτηριστικά τους, όπως ο χρόνος απόκρισης, η επιλεκτικότητα, η ακρίβεια κ.τ.λ. Αυτός ο διαχωρισμός χρησιμοποιείται κυρίως στους καταλόγους δεδομένων από τον κατασκευαστή που συνοδεύουν τους εμπορικούς αισθητήρες και είναι πολύ χρήσιμος κατά την αναζήτηση αισθητήρων που ικανοποιούν συγκεκριμένες απαιτήσεις.

Στον Πίνακα 1.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ιστορική εξέλιξη των εμπορικών αισθητήρων:

Πίνακας 1.0.2: Ιστορική εξέλιξη αισθητήρων

Έτος	Αισθητήρας
1923	Αισθητήρας καταλυτικής ανάφλεξης
1930	Ηλεκτρόδιο υάλου για μέτρηση pH
1938	Αισθητήρας υγρασίας – υμενίου LiCl
1952	Αισθητήρας γαλβανίου κελίου
1961	Αισθητήρας ιόντος ηλεκτροδίου
1961	Αισθητήρας στερεού ηλεκτροδίου
1962	Αισθητήρας Taguchi
1964	Αισθητήρας πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου χαλαζία
1966	Αισθητήρας γλυκόζης
1970	ISFET
1970	Αισθητήρας οπτικής ίνας
1975	Αισθητήρας υδρογόνου Πύλης PdFET
1976	Αισθητήρας A/Fγια αυτοκίνητα
1977	Ενζυμικός FET
1981	Αισθητήρας επιφανειακών ακουστικών κυμάτων
1989	Αισθητήρας ακουστικής πλάκας

1.1.1 Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων

Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων μπορούν να ομαδοποιηθούν σε στατικές ή δυναμικές παραμέτρους, περιβαλλοντικές συνθήκες και δομικά χαρακτηριστικά. Οι στατικές παράμετροι περιγράφουν τη σχέση μεταξύ της εισόδου (ερέθισμα) και της εξόδου (απόκριση) ενός αισθητήρα, όταν η είσοδος δεν μεταβάλλεται σημαντικά με το χρόνο. Από την άλλη μεριά, οι δυναμικές παράμετροι περιγράφουν την απόδοση του αισθητήρα λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβολές του ερεθίσματος με το χρόνο. Περιβαλλοντικές συνθήκες είναι όλοι αυτοί οι παράγοντες που παρεμβαίνουν στο μηχανισμό του αισθητήρα, προκαλώντας έτσι μεταβολή στην είσοδό του. Τέλος, τα δομικά χαρακτηριστικά είναι αυτά που προκύπτουν από τον ειδικό σχεδιασμό και τα συστατικά μέρη του αισθητήρα και συμπεριλαμβάνουν, εκτός των άλλων, το κόστος, το βάρος, την κατανάλωση ενέργειας, το χρόνο ζωής και τη συμβατότητα με τεχνολογίες βασισμένες στο πυρίτιο [3].

Πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά είναι η ακρίβεια (accuracy) και η ανάλυση (resolution). Ακρίβεια είναι μια εκτίμηση του πόσο κοντά είναι η μετρούμενη τιμή στην πραγματική. Αυτό δεν πρέπει να συγχέεται με το πώς ακριβώς μετρείται η εισαγόμενη πληροφορία σε επαναλαμβανόμενα πειράματα (precision). Μια μέτρηση που είναι ακριβής (accuracy) αλλά όχι ορθή (precise), δηλαδή δεν διατηρεί την ίδια τιμή κατά την πραγματοποίηση επαναλαμβανόμενων πειραμάτων, παρουσιάζει μια απόκλιση από την πραγματική τιμή, που αποκαλείται σφάλμα. Όταν δεν παρατηρείται η ίδια τιμή σε κάθε μέτρηση, εισάγεται αβεβαιότητα στην απόκριση του αισθητήρα. Σε αυτήν την περίπτωση η απόκριση δεν επιτρέπει τον προσδιορισμό μιας σαφούς τιμής της μετρούμενης ποσότητας, αλλά μάλλον ένα εύρος τιμών μέσα στο οποίο θα πρέπει να βρίσκεται η πραγματική. Ανάλυση είναι η ελάχιστη μεταβολή στο εισαγόμενο ερέθισμα, που οδηγεί σε μια ανιχνεύσιμη μεταβολή στην απόκριση. Η παράμετρος αυτή περιορίζεται από τον ηλεκτρονικό θόρυβο, την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα των πειραμάτων. Η μικρότερη μεταβολή από τη μηδενική τιμή που προκαλεί ανιχνεύσιμη απόκριση καλείται συχνά κατώφλι ανίχνευσης (detection threshold) και η περιοχή τιμών του ερεθίσματος που προκαλεί σημαντική απόκριση λέγεται εμβέλεια (range) [4].

Η έρευνα για τη βελτίωση των αισθητήρων επικεντρώνεται στα κριτήρια «3S» όπως εμφανίζονται συχνά στην βιβλιογραφία, λόγω των αρχικών των αγγλικών λέξεων για τα τρία επιθυμητά χαρακτηριστικά που θα έπρεπε να έχει κάθε αισθητήρας: ευαισθησία – Sensitivity, επιλεκτικότητα – Selectivity και σταθερότητα – Stability.

Στην πλειοψηφία των δημοσιεύσεων για την έρευνα των αισθητήρων αερίων, ως ευαισθησία ορίζεται ο λόγος της απόκρισης της διάταξης σε ατμόσφαιρα του ως προς ανίχνευση αερίου προς την απόκριση σε μια ατμόσφαιρα αναφοράς και είναι ένα μέγεθος χωρίς μονάδες. Ένα χαρακτηριστικό που έχει άμεση σχέση με την ευαισθησία είναι ο χρόνος απόκρισης του αισθητήρα. Ο χρόνος απόκρισης εκφράζει το πόσο γρήγορα ανταποκρίνεται ο αισθητήρας σε ένα ερέθισμα και είναι επιθυμητό να παίρνει όσο το δυνατό μικρότερες τιμές.

Η επιλεκτικότητα σχετίζεται με την ευαισθησία του αισθητήρα σε ουσίες άλλες εκτός από αυτή που είναι επιθυμητό να ανιχνεύσει. Αυτή η παράμετρος είναι ιδιαίτερα σημαντική αν ο αισθητήρας είναι ευαίσθητος στα πιο συνηθισμένα συστατικά της ατμόσφαιρας που αναλύεται.

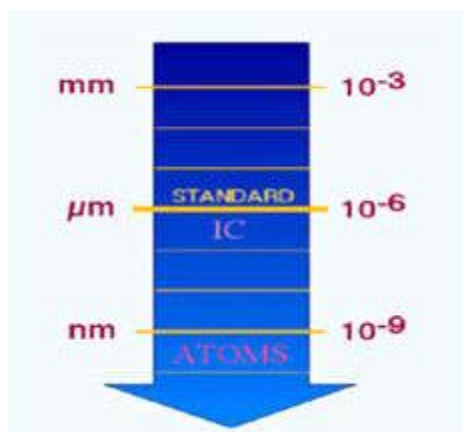
Η σταθερότητα αναφέρεται στη δομή του αισθητήρα. Κατά τη συνεχή λειτουργία του σε συγκεκριμένες συνθήκες, η δομή του μπορεί να αλλοιωθεί, με αποτέλεσμα να παρουσιαστούν αποκλίσεις στην απόκριση. Για παράδειγμα η συνεχής λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζει το μέγεθος των κόκκων σε πολυκρυσταλλικά υλικά. Οι

αισθητήρες έχουν συγκεκριμένο χρόνο ζωής, κάποιοι είναι ακόμη και μόνο μιας χρήσεως, ακριβώς λόγω των μεταβολών που συμβαίνουν στη δομή τους κατά την απόκρισή τους στο ερέθισμα. Η μείωση της απόδοσης του αισθητήρα με το χρόνο λέγεται γήρανση [3,5].

Παρά τις ευρείες μελέτες που έχουν γίνει στην περιοχή της ανίχνευσης αερίων, προβλήματα όπως η ανεπαρκής επιλεκτικότητα, η αδυναμία να ανιχνεύουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αερίου και η μειωμένη απόδοση των αισθητήρων με το χρόνο παραμένουν ακόμη άλυτα.

1.2 Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων

Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες οδήγησε στην Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων (ThinFilmTechnology). Η διαδικασία και οι μηχανισμοί εναπόθεσης μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια του στερεού υλικού αποτελεί τη βάση της τεχνολογίας αυτής [6].



Σχήμα1.2.1: Η πορεία στρέψης του επιστημονικού ενδιαφέροντος προς τις ολοένα και πιο μικρές κλίμακες της ύλης [7]

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-στόχου πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μια διάσταση του είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο [7].

Τα λεπτά υμένια, με πάχος που κυμαίνεται από λίγα nm ως και μερικά μm έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν το πάχος τους είναι πολύ μικρό ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους.

Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και στην δημιουργία συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση [8]. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από το μισό ακόμη της θερμοκρασίας τήξης του αντίστοιχου υλικού, ενώ η ανάπτυξη του υμενίου πραγματοποιείται σε πού διαφορετικές συνθήκες από αυτές της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι υπεύθυνες

για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών (nanostucturedmaterials). Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα τις νέες επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές, βιολογικές) ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζονται.

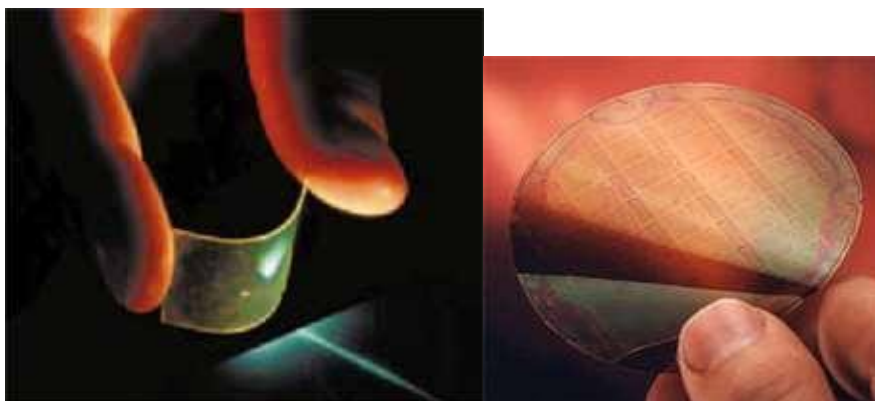
Η Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται ευρύτερα πλέον για την παραγωγή νέων, προηγμένων υλικών και συστημάτων. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν νέες, άγνωστες μέχρι σήμερα ιδιότητες και συμπεριφορά με αποτέλεσμα να δημιουργούνται και νέα προς μελέτη φαινόμενα.

Την ίδια στιγμή, οι «εξελιγμένες» ιδιότητες των λεπτών υμενίων τα καθιστούν ιδανικά για ένα πλήθος επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Ορισμένες από τις εφαρμογές αυτές είναι οι ακόλουθες:

- Μικροηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές
- Τηλεπικοινωνίες (κυματοδηγοί)
- Αισθητήρες
- Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις)
- Οπτοηλεκτρονική
- Οπτική (ανακλαστικές, αντι-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κ.τ.λ.)
- Επιφανειακήκατεργασία-προστασίαυλικών (surface engineering-materials protection)
- Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις, corrosionresistantcoatings)

Είναι εμφανές ότι τα λεπτά υμένια καλύπτουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών, από αγαθά οικιακής χρήσης, υπολογιστές, ιατρικές εφαρμογές κ.τ.λ. Όπως παρατηρούμε και από τις ακόλουθες εικόνες, τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται εκτενώς και σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας (largescaleapplications), όπως:

- Συσκευασίες τροφίμων
- Κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων (επίπεδες οθόνες απεικόνισης, φωτοβολταϊκά στοιχεία)
- Glass buildings
- Διακοσμητική





Σχήμα 1.2.2: Εφαρμογές στην μικροηλεκτρονική, τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές και σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις (flexible flat displays)



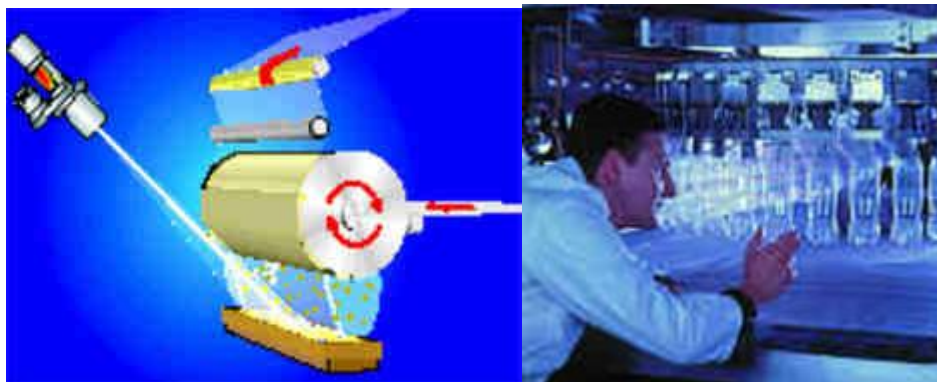
Σχήμα 1.2.3: Εφαρμογές στην μεταλλουργεία και την επιφανειακή κατεργασία για προστασία υλικών και συστημάτων



Σχήμα 1.2.4: Εφαρμογή στην Βιοϊατρική και τα Βιοϋλικά για την κατασκευή σύνθετων τμημάτων



Σχήμα 1.2.5: Εφαρμογές στην Οπτική



Σχήμα1.2.6: Επικάλυψη πολυμερικών μεμβρανών για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων φραγμού

1.3 Ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων, οι ιδιότητές τους και η χρήση τους ως αισθητήρες αερίων

Οι πιο απλοί αισθητήρες αερίων είναι αυτοί που βασίζονται σε ημιαγώγιμα, μη στοιχειομετρικά οξείδια μετάλλων. Εκτός από το πλεονέκτημα της απλότητας, οι αισθητήρες αυτοί παρουσιάζουν και πολλά άλλα πλεονεκτήματα έναντι άλλων τύπων αισθητήρων. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι η μεγάλη τους ευαισθησία τόσο σε αναγωγικά όσο και σε οξειδωτικά αέρια, το μικρό κόστος κατασκευής τους κ.ά. Για τον λόγο αυτό και για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αυτά τα οξείδια.

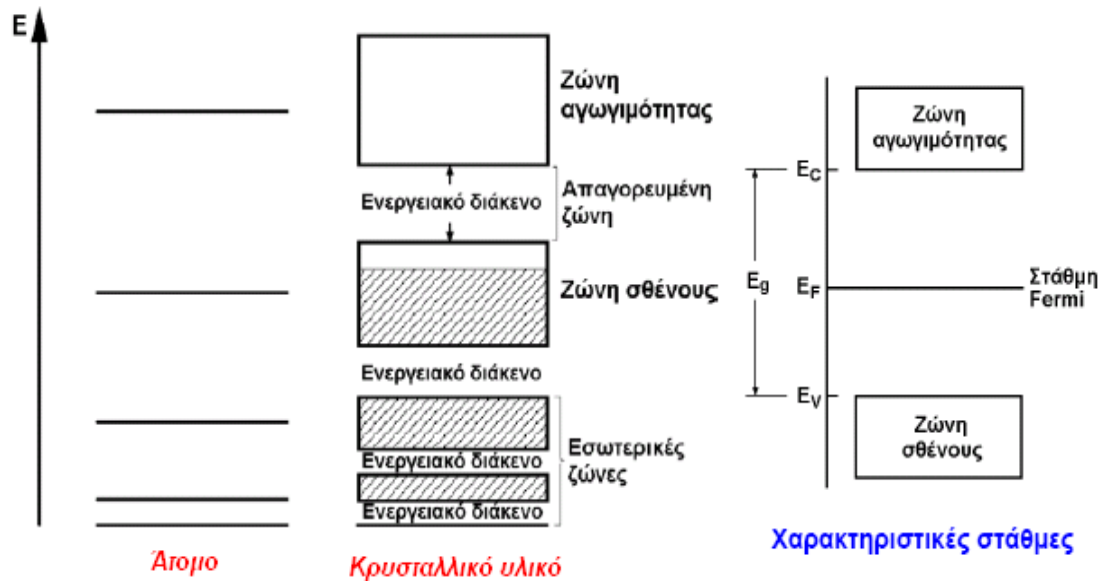
1.3.1 Ορισμός των ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί (semiconductors) είναι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν σε αγωγούς και μονωτές και η οποία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Η κατανόηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών και της λειτουργίας των οξειδίων των μετάλλων για την ανίχνευση ενός αερίου απαιτεί την κατανόηση βασικών εννοιών της φυσικής στερεάς κατάστασης των ημιαγωγών και ειδικότερα, ορισμένες βασικές έννοιες πάνω στη θεωρία των ζωνών.

1.3.2 Δομή ενεργειακών ζωνών

Αν θέλαμε να αποδώσουμε διαγραμματικά την εικόνα που έχουν ενεργειακές ζώνες και ενεργειακές στάθμες ενός κρυσταλλικού υλικού θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι αυτή του Σχήματος 1.3.1.



Σχήμα 1.3.1: Ενεργειακές ζώνες και ενεργειακές στάθμες ενός κρυσταλλικού υλικού

Η ζώνη που αντιστοιχεί στην εξώτατη στιβάδα του ατόμου, περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους και ονομάζεται «ζώνη σθένους». Η ζώνη αυτή μπορεί να είναι πλήρως ή μερικά κατειλημμένη.

Οι κατώτερες ζώνες αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών στιβάδων του ατόμου, είναι πλήρως κατειλημμένες, δεν επικαλύπτονται και ονομάζονται «εσωτερικές ζώνες».

Η πρώτη μη κατειλημμένη ζώνη πάνω από τη ζώνη σθένους ονομάζεται «ζώνη αγωγιμότητας» και περιλαμβάνει τις πιθανές ενεργειακές καταστάσεις που μπορούν να καταλάβουν διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους.

Ανάμεσα σε γειτονικές ζώνες υπάρχουν διάκενα που ονομάζονται «ενεργειακά διάκενα». Τα ενεργειακά αυτά διάκενα είναι περιοχές ενεργειών που δεν μπορούν να αποκτηθούν από τα ηλεκτρόνια.

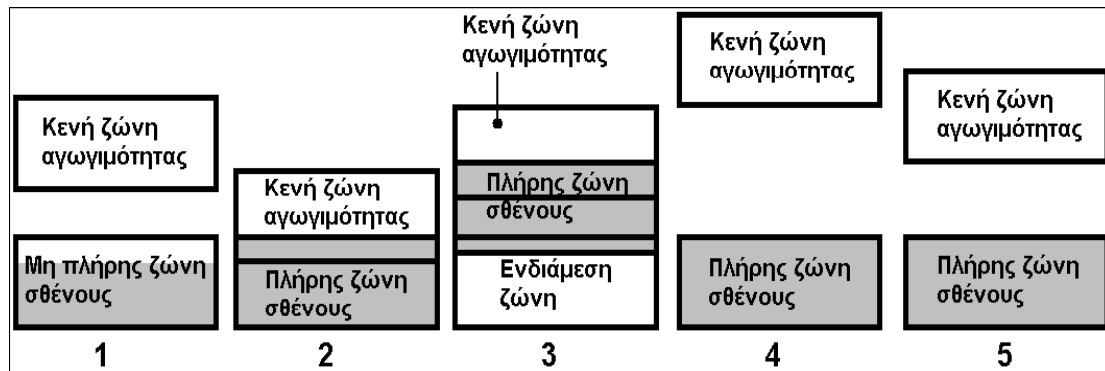
Η περιοχή που παρεμβάλλεται μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται «απαγορευμένη ζώνη». Το εύρος της απαγορευμένης ζώνης ονομάζεται «ενεργειακό διάκενο» (E_g) και καθορίζει την ηλεκτρονική συμπεριφορά των υλικών.

Διακρίνουμε επίσης τα ακόλουθα χαρακτηριστικά ενεργειακά μεγέθη:

- E_C : Κατώτερη τιμή ενέργειας στη ζώνη αγωγιμότητας
- E_V : Ανώτερη τιμή ενέργειας στη ζώνη σθένους
- E_F : Ενέργεια Fermi (αντιστοιχεί στη μέση τιμή περίπου των δύο παραπάνω ενεργειών)
- $E_g = (E_C - E_V)$: Ενεργειακό διάκενο

1.3.3 Η ηλεκτρικής αγωγιμότητας με βάση τη θεωρία ζωνών

Στο Σχήμα 1.3.2 απεικονίζεται σε σχηματικό διάγραμμα η σχετική διάταξη των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τους αγωγούς, τους ημιαγωγούς και τους μονωτές.



Σχήμα 1.3.2: Απεικόνιση των ενεργειακών ζωνών αγωγών (1,2,3), μονωτών (4) και ημιαγωγών (5)

Οι ενδιάμεσες ζώνες είναι πλήρως κατειλημμένες, επομένως τα ηλεκτρόνια τους δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού, δηλαδή δεν μπορούν να πάρουν ενέργεια από εξωτερική πηγή ή ηλεκτρικό πεδίο και να κινηθούν, εφόσον δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις συμπληρωμένες. Έτσι, η αγωγιμότητα του κάθε υλικού οφείλεται μόνο στα ηλεκτρόνια της τελευταίας ζώνης, δεδομένου ότι αυτή δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Είναι προφανές ότι η τελευταία μη πλήρως κατειλημμένη ζώνη θα είναι η ζώνη αγωγιμότητας, ενώ η αμέσως χαμηλότερη, πλήρως κατειλημμένη ζώνη, θα είναι η ζώνη σθένους.

Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη του στερεού είναι πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη, τα υλικά διακρίνονται σε μονωτές, αγωγούς και ημιαγωγούς.

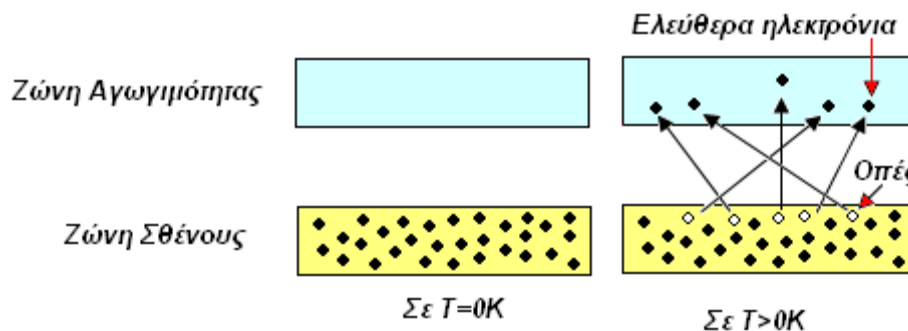
Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 1.3.2 – περίπτωση 5, ειδικά για τους ημιαγωγούς, η ηλεκτρονική τους διάταξη είναι όμοια με εκείνη των μονωτών με τη διαφορά ότι το ενεργειακό διάκενο είναι πολύ μικρότερο ($0,5 \div 2$ eV). Έτσι, ενώ σε θερμοκρασία $T = 0K$, οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε άλλες, συνηθισμένες θερμοκρασίες, αρκετά ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν θερμικά και να μετακινηθούν στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό να συμπεριφέρεται ως αγωγός.

1.3.4 Η αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς

Η ηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα των ημιαγώγιμων υλικών δεν είναι τόσο υψηλή όσο αυτή των αγωγών. Στους ημιαγωγούς το ενεργειακό διάκενο είναι μη μηδενικό και υπερκαλύπτεται από τα ηλεκτρόνια με σχετικά μικρή προσφορά ενέργειας. Γενικά, σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες συμπεριφέρονται ως αγωγοί.

Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, η διαθέσιμη ενέργεια είναι αρκετή, ώστε να προκαλέσει μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Οι κενές θέσεις που αφήνουν ονομάζονται «οπές» και μπορούν να καταλαμβάνονται από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και να συνεισφέρουν έτσι στην αγωγιμότητα του υλικού (Σχήμα 1.3.3). Δηλαδή, στους ημιαγωγούς σημειώνεται αγωγιμότητα και στη ζώνη σθένους.



Εικόνα 1.3.3: Μηχανισμός ανάπτυξης ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών σε ημιαγωγό

Για ευκολότερη κατανόηση της αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους είναι καλύτερα να μελετάται η κίνηση των οπών (ως αποτέλεσμα της μετακίνησης ηλεκτρονίων) και όχι η κίνηση των ίδιων των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τις οπές. Οι οπές αλληλεπιδρούν με εξωτερικό πεδίο σαν να ήταν θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Συνεπώς, στους ημιαγωγούς υπάρχουν δύο ειδών φορείς αγωγιμότητας: τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και οι οπές στη ζώνη σθένους. Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις, ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών.

Σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα των ημιαγωγών παίζει, όπως έγινε φανερό και από τα προηγούμενα, η θερμοκρασία. Έχουμε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς αυξάνεται το πλήθος των ηλεκτρονίων και των οπών που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.

1.3.5 Είδη Ημιαγωγών

(α) Ενδογενείς ημιαγωγοί:

Οι «ενδογενείς ημιαγωγοί» (intrinsic semiconductors) είναι εκείνοι στους οποίους η ηλεκτρική συμπεριφορά βασίζεται στην ενυπάρχουσα ηλεκτρονιακή δομή των καθαρών υλικών. Χαρακτηρίζονται από τη δομή ηλεκτρονιακών ζωνών της περίπτωσης 5 του Σχήματος 1.3.2. Το ενεργειακό τους διάκενο είναι μικρότερο από 2 eV, π.χ. στο καθαρό Σί είναι 1,12 eV.

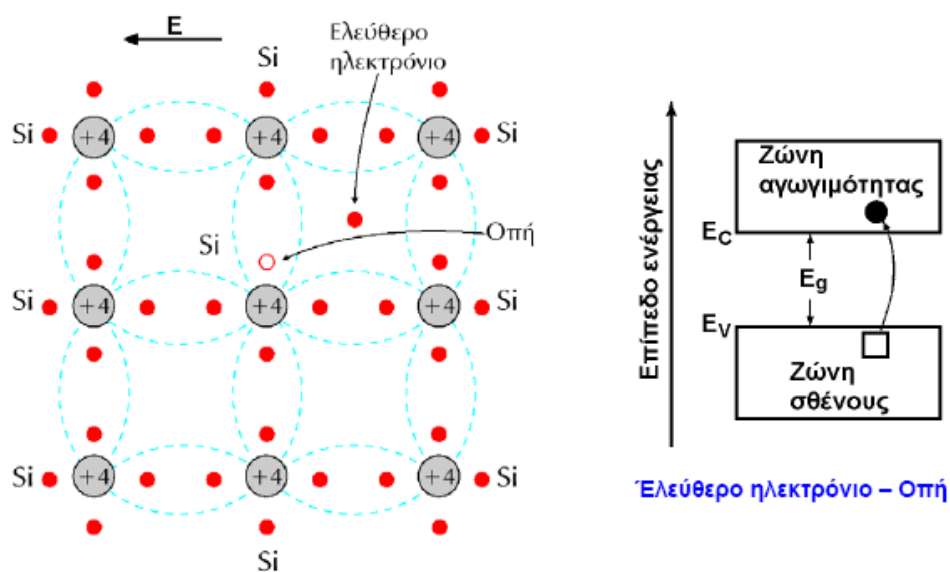
Ενδογενή ημιαγωγικά υλικά είναι:

- Τα δύο φυσικά ημιαγωγικά στοιχεία, πυρίτιο Si και γερμάνιο Ge, της IVA ομάδας του περιοδικού πίνακα (Σχήμα 1.3.4) τα οποία έχουν σθένος 4 και τα άτομά τους συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3.5.

- Ενώσεις μεταξύ των στοιχείων των ομάδων IIIA και VA, γνωστές και ως ενώσεις III-V, π.χ. αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) και αντιμονιούχοϊνδίο (InSb).
- Ενώσεις μεταξύ των στοιχείων των ομάδων IIB και III-V, π.χ. θειούχο κάδμιο (CdS) και τελλουριούχος ψευδάργυρος (ZnTe).

		Ομάδα					
		IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Περίοδος	2		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
	3		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
	4	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
	5	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
	6	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At
		Ενεργειακό διάκενο					

Σχήμα 1.3.4: Ο Περιοδικός Πίνακας



Σχήμα 1.3.5: Σχηματική παράσταση του μηχανισμού μεταπήδησης ηλεκτρονίου και σχηματισμού οπής στον ημιαγωγό Si

Σε αυτή την περίπτωση, η ηλεκτρική ουδετερότητα είναι αυτόματη και ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων (n) ισούται με τον αριθμό των οπών (p), δηλαδή $n = p$, ενώ η E_F είναι πρακτικά στη μέση του ενεργειακού χάσματος.

(β) Εξωγενείς ημιαγωγοί:

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι πολύ μικρή. Υπάρχει η δυνατότητα να βελτιωθεί η αγωγιμότητα τους με ελεγχόμενη προσθήκη ακαθαρσιών (κραμάτωση). Η διαδικασία εμπλουτισμού του ενδογενούς ημιαγωγού ονομάζεται «νόθευση» (dopping) και τα παραγόμενα προϊόντα «εξωγενείς ημιαγωγοί» ή «ημιαγωγοί προσμίξεων» (extrinsic semiconductors).

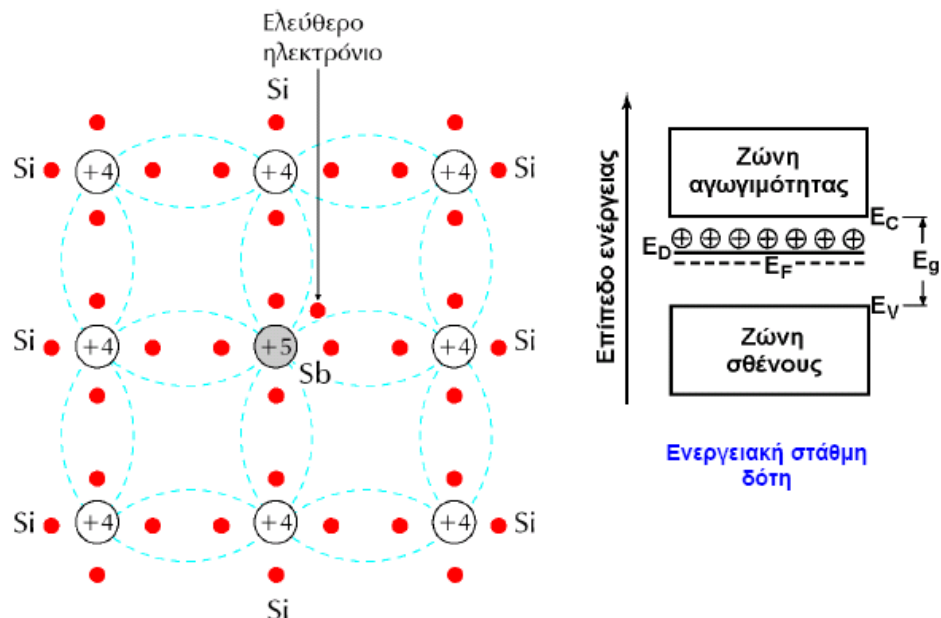
Υπάρχουν δύο τρόποι νόθευσης ημιαγωγού που αποτελείται από άτομα σθένους A:

- Προσθήκη ατόμων σθένους A+1.
- Προσθήκη ατόμων σθένους A-1.

Ημιαγωγοί τύπου n:

Στο Σχήμα 1.3.6 παρουσιάζεται η περίπτωση εισαγωγής πεντασθενούς ατόμου (P, As, Sb) στο κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου Si. Τα 4 ηλεκτρόνια του ημιαγωγού σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο, που ονομάζεται «δότης» και μένει ένα «αδέσμευτο» ηλεκτρόνιο του δότη, το οποίο έχει ενέργεια E_D κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόνιο αυτό με μικρή θερμοκρασιακή διέγερση μπορεί να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να γίνει ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, το δε άτομο-δότης μεταπίπτει σε θετικό ιόν.

Οι ημιαγωγοί με τέτοιου είδους εμπλουτισμό ονομάζονται τύπου n (negative) και οδηγούνται σε αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων. Συνεπώς, στους ημιαγωγούς τύπου n, οι φορείς φορτίου πλειονότητας (φορείς αγωγιμότητας) είναι τα ηλεκτρόνια, ενώ οι φορείς φορτίου μειονότητας είναι οι οπές.



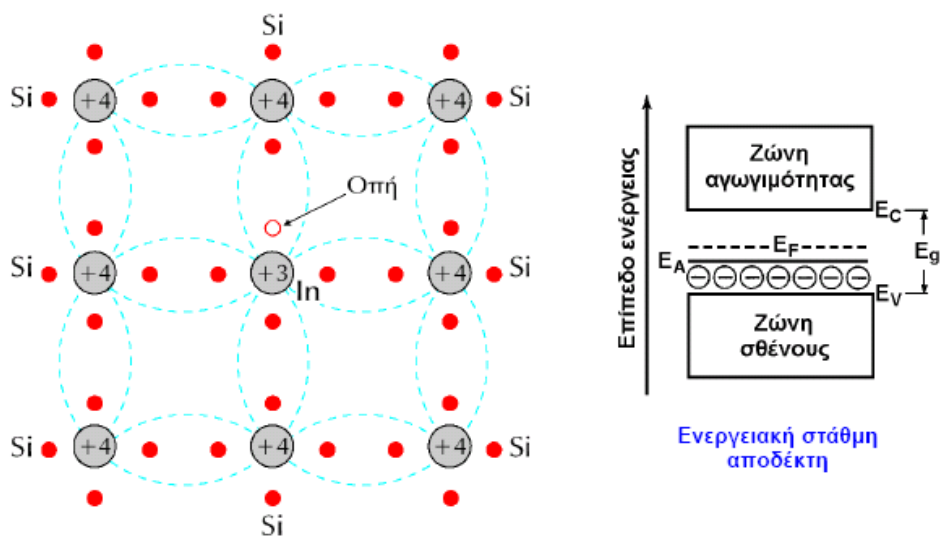
Σχήμα 1.3.6: Δημιουργία ημιαγωγού τύπου n

Ημιαγωγοί Τύπου p:

Στο Σχήμα 1.3.7 παρουσιάζεται η περίπτωση εισαγωγής στο κρυσταλλικό πλέγμα του Si ενός τρισθενούς ατόμου (B, Al, Ga, In). Τα τρία ηλεκτρόνια του ημιαγωγού σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο, το οποίο ονομάζεται αποδέκτης, δεδομένου ότι εισάγει μία οπή που μπορεί να δεχθεί ένα «αδέσμευτο» ηλεκτρόνιο του ημιαγωγού ενώ ο αποδέκτης μεταπίπτει σε αρνητικό ιόν. Δηλαδή η προσθήκη του ξένου ατόμου-αποδέκτη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης E_A μέσα στο χάσμα, κοντά στη ζώνη σθένους, την οποία καταλαμβάνει το «αδέσμευτο» ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους, αφήνοντας έτσι νέα οπή στη ζώνη σθένους, η οποία με τον τρόπο αυτό συνεισφέρει στην αγωγιμότητα.

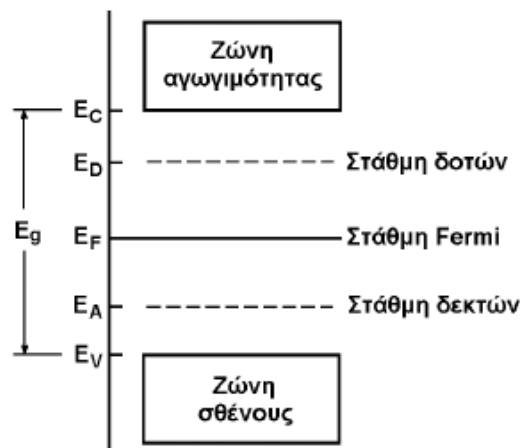
Οι ημιαγωγοί με τέτοιου είδους εμπλουτισμό ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου p (positive) και οδηγούνται σε αύξηση της συγκέντρωσης οπών. Συνεπώς, στους ημιαγωγούς τύπου p, οι φορείς φορτίου πλειονότητας (φορείς αγωγιμότητας) είναι οπές, ενώ οι φορείς φορτίου μειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια.

Τυπικές τιμές πυκνότητας εμπλουτισμού που χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές είναι $10^9 - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. (Να σημειωθεί ότι η τυπική πυκνότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων στα συνήθη μέταλλα είναι της τάξης $\sim 10^{24} \text{ cm}^{-3}$) [9].



Σχήμα 1.3.7: Δημιουργία ημιαγωγού τύπου p

Τέλος, στο σχήμα που ακολουθεί, (Σχήμα 1.3.8), παρουσιάζεται η συνολική ενεργειακή εικόνα των εξωγενών ημιαγωγών.

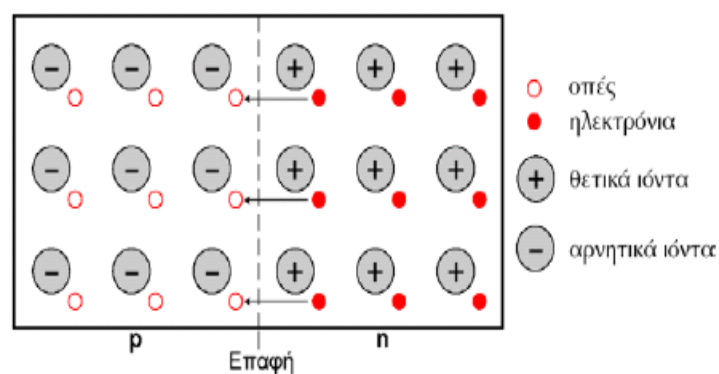


Εικόνα 1.3.8: Ενεργειακές στάθμες εξωγενών ημιαγωγών

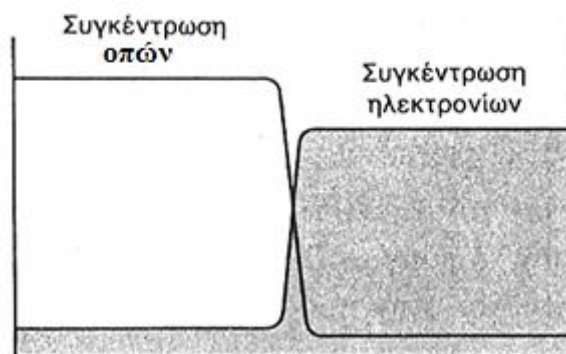
Η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω αποτελεί τη βάση για την κατασκευή όλων των ημιαγωγικών διατάξεων. Ωστόσο, όταν σε έναν ημιαγωγό εισάγεται μεγάλη συγκέντρωση προσμίξεων, αυτός διαταράσσεται σημαντικά και θα πρέπει να εξετάζονται οι επιπτώσεις που έχει αυτή στην ενεργειακή του δομή.

1.3.6 Η επαφή p – n

Όταν φέρουμε σε επαφή δύο ημιαγωγούς, έναν ημιαγωγό τύπου p και έναν τύπου n, δεδομένου ότι στον κάθε ένα υπάρχει διαφορετική συγκέντρωση φορέων (ηλεκτρονίων και οπών), σημειώνεται μετακίνηση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό τύπου n προς τον ημιαγωγό τύπου p για να επανασυνδεθούν με τις οπές και αντίστροφα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3.9.

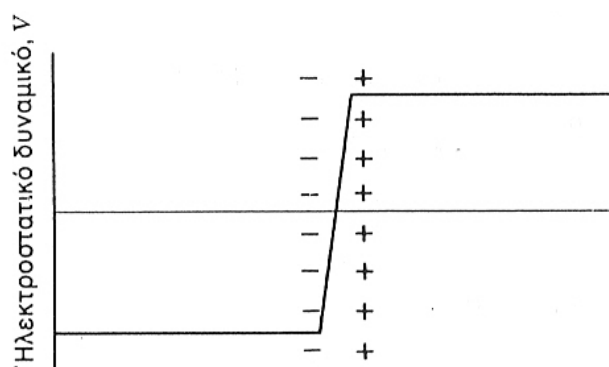


Σχήμα 1.3.9: Επαφή p – n



Σχήμα 1.3.10: Μεταβολή των συγκεντρώσεων οπών και ηλεκτρονίων κατά μήκος μία επαφής στην οποία δεν εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού

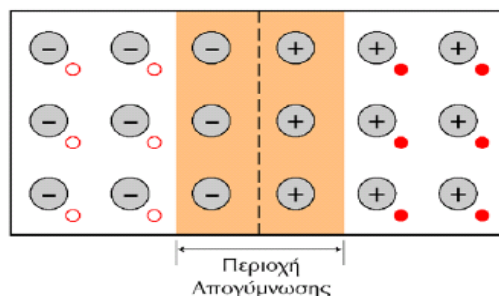
Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η αλληλοεξουδετέρωση των φορέων και η δημιουργία εκατέρωθεν της επαφής δύο τμημάτων «απογυμνωμένων» από τους φορείς τους, δηλαδή ένα τμήμα στον ημιαγωγό τύπου n με θετικά ιόντα μόνο, χωρίς ηλεκτρόνια και ένα τμήμα στον ημιαγωγό τύπου p με αρνητικά ιόντα μόνο, χωρίς οπές.



Εικόνα 1.3.11: Ηλεκτροστατικό δυναμικό από τα ιόντα των δεκτών (-) και δοτών (+) κοντά στην επαφή [10]

Σε αντίθεση με τους ευκίνητους φορείς των ημιαγωγών (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) που τείνουν να διαχέονται προς τις περιοχές με τη μικρότερη συγκέντρωσή τους, η συγκέντρωση των αρνητικών ιόντων, στα οποία μετατράπηκαν οι αποδέκτες του τμήματος τύπου p , και η συγκέντρωση των θετικών ιόντων, στα οποία μετατράπηκαν οι δότες στο τμήμα τύπου n , παραμένουν αμετάβλητες, αφού τα ιόντα μένουν ακίνητα στο σώμα. Έτσι το υλικό χάνει τοπικά την ηλεκτρική του ουδετερότητα και οι πλευρές της ένωσης φορτίζονται με αντίθετα ηλεκτρικά φορτία, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως $0.6 \div 0.8$ V), της οποίας το ηλεκτροστατικό πεδίο εμποδίζει την παραπέρα διάχυση των φορέων προς το απέναντι τμήμα της ένωσης.

Τα δύο αυτά τμήματα συνιστούν την «περιοχή απογύμνωσης» (depletion region), όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 1.3.12. Έξω από την περιοχή απογύμνωσης η δομή των ημιαγωγών παραμένει ως είχε.



Εικόνα 1.3.12: Σχηματισμός ζώνης απογύμνωσης

Η ζώνη απογύμνωσης δημιουργεί φραγμό στη μετακίνηση ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής. Το ελάχιστο δυναμικό V_0 που πρέπει να επιβληθεί για να υπερπηδηθεί η ζώνη απογύμνωσης από τα ηλεκτρόνια ονομάζεται «δυναμικόφραγμού» [9].

1.4 Αρχή Λειτουργίας των Αισθητήρων – Μηχανισμός Ανίχνευσης Αερίων

Η λειτουργία των αισθητήρων αερίων που κατασκευάζονται από ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων βασίζεται στο φαινόμενο της μεταβολής των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, παρουσία ενός αερίου [11].

Η παραπάνω θεώρηση έρχεται φαινομενικά σε αντίθεση με το γεγονός ότι τα περισσότερα στοιχειομετρικά οξείδια των μετάλλων είναι μονωτές. Κι όμως οι περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης δεν καταφέρνουν να αναπτύξουν πλήρως στοιχειομετρικά υλικά, κατά συνέπεια υπάρχει σχεδόν πάντα μια διαδικασία σχετική με πλεόνασμα οξυγόνου (οξείδια μετάλλων τύπου p). Συνεπώς, το οξυγόνο έχει ελεύθερα σθένη τα οποία προσδίδουν ηλεκτρική αγωγιμότητα στα οξείδια.

Η μεταβολή της αγωγιμότητας στα ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων στηρίζεται στην παρουσία ή όχι οξυγόνου στο αέριο περιβάλλον τους. Δηλαδή αν η συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον είναι διαφορετική από τη συγκέντρωση ισορροπίας του οξυγόνου στο κυρίως σώμα του οξειδίου, τότε πραγματοποιείται διάχυση οξυγόνου και η αγωγιμότητα αλλάζει.

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, το οξυγόνο προσροφάται σε οποιαδήποτε επιφάνεια (συμπεριλαμβανομένης και της επιφάνειας των οξειδίων των μετάλλων). Επομένως, τα μόρια του οξυγόνου προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια των οξειδίων και οδηγούν σε μείωση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο πλέγμα. Συνεπώς, στην περίπτωση υλικών τύπου n έχουμε μείωση της αγωγιμότητάς τους. Το ποσό των προσροφημένων μοριακών ιόντων οξυγόνου O_2^- εξαρτάται από την μερική πίεση του οξυγόνου.

Στην περίπτωση που το οξείδιο του μετάλλου βρίσκεται σε περιβάλλον οξειδωτικού ή αναγωγικού αερίου, το οποίο αντιδρά με το προσροφημένο οξυγόνο, τότε

θα υπάρξει αλλαγή στη συγκέντρωση επιφάνειας του προσροφημένου οξυγόνου. Προς τούτο θα πρέπει να δοθεί ένα ποσό ενέργειας εξωτερικά.

Οι συνθήκες θερμοκρασίας λειτουργίας των αισθητήρων αερίων από ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων (SemiconductingMetalOxides, SMO) κυμαίνεται από 50°C έως και 900°C. Η αντίδραση τότε θα πραγματοποιηθεί μόνο στο μέρος εκείνο της επιφάνειας του αισθητήρα που θερμαίνεται.

Η εξαρτώμενη από το αέριο μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ημιαγώγιμων οξειδίων των μετάλλων ελέγχεται από τις ακόλουθες διαδικασίες:

1. Αλλαγή στο ποσοστό οξυγόνου επιφάνειας με αλλαγή της συγκέντρωσης του προς ανίχνευση αερίου.
2. Μεταβολή της κατανομής των φορτισμένων φορέων στο υλικό με την μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου επιφανείας.
3. Άμεση εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων.

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η αντίδραση που συμβαίνει στην επιφάνεια είναι απαραίτητο να μελετηθούν ξεχωριστά οι παραπάνω διαδικασίες.

1.4.1 Χημεία Επιφάνειας

Η ιδιότητα ανίχνευσης αερίων των ημιαγώγιμων οξειδίων των μετάλλων εξαρτάται από τα φαινόμενα ρόφησης/εκρόφησης μεταξύ των μορίων τού προς ανίχνευση αερίου και των επιφανειών [12]. Η διαδικασία ανίχνευσης αερίου μπορεί να χωριστεί σε πέντε διαδοχικά βήματα:

1. Διάχυση των αντιδρώντων στην επιφάνεια.
2. Προσρόφηση ενός ή περισσότερων αντιδρώντων στην επιφάνεια.
3. Αντίδραση στην επιφάνεια.
4. Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια.
5. Διάχυση των προϊόντων της αντίδρασης μακριά από την επιφάνεια.

Η επιφανειακή συγκέντρωση των μορίων ($c_{\text{επιφάνεια}}$) ορίζεται ως:

$$c_{\text{επιφάνεια}} = \frac{\sum \text{μόρια}}{\text{εμβαδόν επιφάνειας}}$$

Προκειμένου να περιγραφούν τα φαινόμενα της ρόφησης/εκρόφησης θεωρούμε το μέγεθος την κάλυψη της επιφάνειας θ [13]. Η κάλυψη αυτή εξαρτάται από την επιφανειακή συγκέντρωση και τη συγκέντρωση κόρου της επιφάνειας ($c_{\text{κόρου}}$). Η κάλυψη της επιφάνειας θ ορίζεται ως:

$$\theta = \frac{c_{\text{επιφάνεια}}}{c_{\text{κόρου}}}$$

Η κάλυψη θ εξαρτάται από την πίεση του αερίου πάνω από την επιφάνεια σε σταθερή θερμοκρασία και μπορεί να περιγραφεί, στην απλούστερη περίπτωση, από την ισόθερμο ρόφησης που προτάθηκε από τον Langmuir.

Προσρόφηση:

Οι σπουδαιότερες διεπιφάνειες είναι εκείνες που σχηματίζονται από:

- αέριο-στερεό
- υγρό-στερεό
- αέριο-υγρό
- υγρό-υγρό.

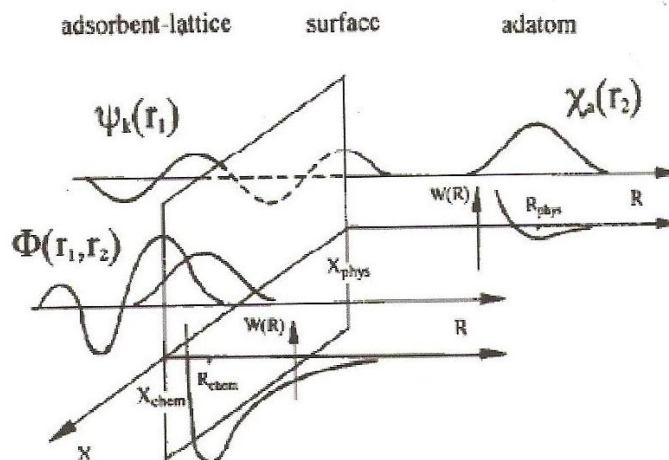
Στην προκειμένη περίπτωση μας ενδιαφέρει η διεπιφάνεια αερίου-στερεού. Η σπουδαιότερη ιδιότητα προς μελέτη των διεπιφανειών είναι η προσρόφηση. Η προσρόφηση των μορίων μιας αέριας ουσίας σε στερεή επιφάνεια μπορεί να διαιρεθεί σε δύο κατηγορίες: στην φυσική ρόφηση και στην χημειορόφηση.

Η φυσική ρόφηση προκαλείται από δυνάμεις διασποράς και δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. Στην ουσία η φυσική ρόφηση αποδίδεται σε ασθενείς δυνάμεις vanderWaals και όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.1 που ακολουθεί, το φαινόμενο της φυσικής ρόφησης συμβαίνει σε μεγάλες αποστάσεις R από τον προσροφητή ($R > \text{σταθεράς του πλέγματος}$). Δεν υπάρχει επομένως αλληλοεπικάλυψη μεταξύ της συνάρτησης Bloch και της κυματοσυνάρτησης του ελεύθερου ηλεκτρονίου της επιφάνειας. Υπάρχει όμως αλληλεπίδραση vanderWaals [14]:

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{\text{const}}{R^6}$$

Ως εκ τούτου ένα σωματίδιο της αέριας φάσης έλκεται από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Το πόσο κοντά στην επιφάνεια πλησιάζει το σωματίδιο εξαρτάται από την «κβαντομηχανική» του φάση (δηλαδή από τη συμμετρία και την φορά του spin του ηλεκτρονίου Bloch ή του προϋπάρχοντος ηλεκτρονίου μιας εντοπισμένης επιφανειακής κατάστασης).

Από την άλλη πλευρά, η χημειορόφηση αποδίδεται σε δυνάμεις χημικού δεσμού. Εξαιτίας λοιπόν των ισχυρών ελκτικών δυνάμεων οδηγούμαστε σε αλληλοεπικάλυψη μεταξύ της συνάρτησης Bloch και της κυματοσυνάρτησης του ελεύθερου ηλεκτρονίου της επιφάνειας (Σχήμα 1.4.1). Η χημειορόφηση βασίζεται στην μερική μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και του προσροφημένου αερίου.



Εικόνα 1.4.1: Καμπύλες ρόφησης της φυσικής ρόφησης και της χημειορόφησης και η αλληλοεπικάλυψη μεταξύ της συνάρτησης Bloch και της κυματοσυνάρτησης του ελεύθερου ηλεκτρονίου της επιφάνειας [14]

Ο ρυθμός προσρόφησης ενός μορίου επηρεάζεται κυρίως από τη ροή με την οποία τα μόρια φθάνουν στην επιφάνεια του στερεού και το κλάσμα των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια. Είναι επομένως δυνατό να περιγραφεί ο ρυθμός προσρόφησης (R_{ads}) από τη ροή των μορίων (F) και την πιθανότητα αλληλεπίδρασης αυτών με την επιφάνεια (S).

$$R_{ads} = S \cdot F$$

Η ροή των μορίων ορίζεται μέσω της εξίσωσης Hertz-Knudsen:

$$F = \frac{P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}}$$

όπου P είναι η πίεση του αερίου, m είναι η μάζα του ενός μορίου, k_B είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Η πιθανότητα αλληλεπίδρασης (S) από την άλλη πλευρά ορίζεται μέσω του νόμου του Arrhenius:

$$S = f(\theta) \cdot \exp\left(\frac{-E_a^{ads}}{R \cdot T}\right)$$

όπου $f(\theta)$ είναι η συνάρτηση κάλυψης της επιφάνειας, E_a^{ads} είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορρόφησης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία. Έτσι ο ρυθμός προσρόφησης (R_{ads}) σε περίπτωση χημειορρόφησης εκφράζεται ως εξής [10]:

$$R_{ads} = \frac{f(\theta) \cdot P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a^{ads}}{R \cdot T}\right)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της διαφορετικής φύσης και μεγέθους των ασκούμενων δυνάμεων στη φυσική ρόφηση και τη χημειορρόφηση, υπάρχουν ορισμένες βασικές διαφορές μεταξύ τους [15]:

1. Στη φυσική ρόφηση οι θερμοκρασίες που εκλύονται είναι της τάξης των 8-40 KJ.mol⁻¹, δηλαδή της ίδια τάξης μεγέθους με τις θερμότητες υγροποίησης. Στη χημειορρόφηση η εκλυόμενη θερμότητα είναι της τάξης των 40-800 KJ.mol⁻¹, δηλαδή της τάξης των θερμοτήτων των χημικών αντιδράσεων.
2. Στη φυσική ρόφηση ο αριθμός των καλυπτόμενων επιπέδων ενός στερεού μπορεί να είναι άπειρος, ενώ στη χημειορρόφηση τα μόρια καλύπτουν ένα μονομοριακό στρώμα. Αυτό απέδειξε ο Langmuir, ο οποίος μετρώντας ποσότητες ορισμένων αερίων που προσροφούνται σε διάφορα στερεά, διαπίστωσε ότι αυτές αντιστοιχούν σε μονομοριακή επικάλυψη.
3. Στη φυσική ρόφηση τα μόρια δεν ενεργοποιούνται καθόλου ή ενεργοποιούνται πολύ λίγο, ενώ στην χημειορρόφηση τα μόρια υφίστανται ενεργειακές αλλά και χημικές μεταβολές, με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηριότητάς τους.
4. Η φυσική ρόφηση είναι μη εξειδικευμένη διεργασία. Το μέγεθός της εξαρτάται από την ικανότητα που έχουν τα μόρια που πρόκειται να προσροφηθούν, να υγροποιηθούν και είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών. Η χημειορρόφηση από την άλλη είναι χημικά εξειδικευμένη

διεργασία. Έτσι το υδρογόνο για παράδειγμα χημειοροφάται από το βολφράμιο και το νικέλιο αλλά όχι από το χαλκό.

5. Η φυσική ρόφηση δεν συνδέεται με ενέργεια ενεργοποίησης και συνεπώς τα μόρια προσροφούνται φυσικά με μεγάλες ταχύτητες και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η χημειορόφηση είναι «ενεργοποιημένη» διεργασία. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένα ποσό ενέργειας απαραίτητο για να χημειοροφηθεί ένα μόριο, που λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορόφησης.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι αισθητήρες που βασίζονται αποκλειστικά σε φυσική ρόφηση παρουσιάζουν ευαισθησία σε μεγάλο πλήθος αερίων ενώ εκείνοι που βασίζονται στην χημειορόφηση δείχνουν υψηλή εκλεκτικότητα στα αέρια [4].

Εκρόφηση:

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των αισθητήρων αερίου εντάσσονται στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης. Σε μια καταλυόμενη αντίδραση η κατάσταση της ισορροπίας δεν επηρεάζεται από τον καταλύτη. Εκείνο που επηρεάζεται είναι ο ρυθμός με τον οποίο επιτυγχάνεται αυτή η ισορροπία [16, 17].

Η επιφάνεια των αισθητήρων δεν θα πρέπει να αλλάζει από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτή. Επιπλέον, όλα τα προϊόντα της αντίδρασης θα πρέπει να εκροφούνται κατά τη διάρκεια της κανονικής λειτουργίας των αισθητήρων, διαφορετικά ο αισθητήρας δεν θα μπορούσε να ξαναχρησιμοποιηθεί [4].

Σε χαμηλές θερμοκρασίες το μόριο που προσροφάται από την επιφάνεια μπορεί να παραμείνει σε αυτή για μεγάλο χρονικό διάστημα. Καθώς η θερμοκρασία της επιφάνειας αυξάνεται, το μόριο θα λάβει ποσό ενέργειας και έτσι μπορεί:

- να αντιδράσει με την επιφάνεια,
- να διασπαστεί είτε σε αέρια κατάσταση είτε στη στερεά κατάσταση και τέλος,
- να εκροφηθεί από την επιφάνεια.

Το φαινόμενο της εκρόφησης μπορεί να λάβει χώρα και στην περίπτωση που τα προσροφημένα μόρια διασπώνται και ένα εξ' αυτών είναι αέριο [13].

Ο συντελεστής του ρυθμού εκρόφησης δίνεται από τον τύπο του Arrhenius:

$$R_{des} = v \cdot f(\theta) \cdot \exp\left(\frac{-E_{\alpha}^{des}}{R \cdot T}\right)$$

όπου E_{α}^{des} είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης και v είναι ένας παράγοντας ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί ως η συχνότητα του δεσμού μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας [13].

Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αρχικά είναι απαραίτητη η φυσική ρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του στερεού για να μπορέσουν στη συνέχεια τα προσροφημένα μόρια να αντιδράσουν (χημειορόφηση). Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί που ερμηνεύουν τη συγκεκριμένη αντίδραση [4,18]:

1. Μηχανισμός Lanhamuir– Hinshelwood κατά τον οποίο η αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ των χημικά ροφημένων μορίων.
2. Μηχανισμός Lanhamuir–Rideal κατά τον οποίο θεωρείται ότι η αντίδραση είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ενός σωματιδίου της αέριας φάσης και ενός προσροφημένου μορίου.

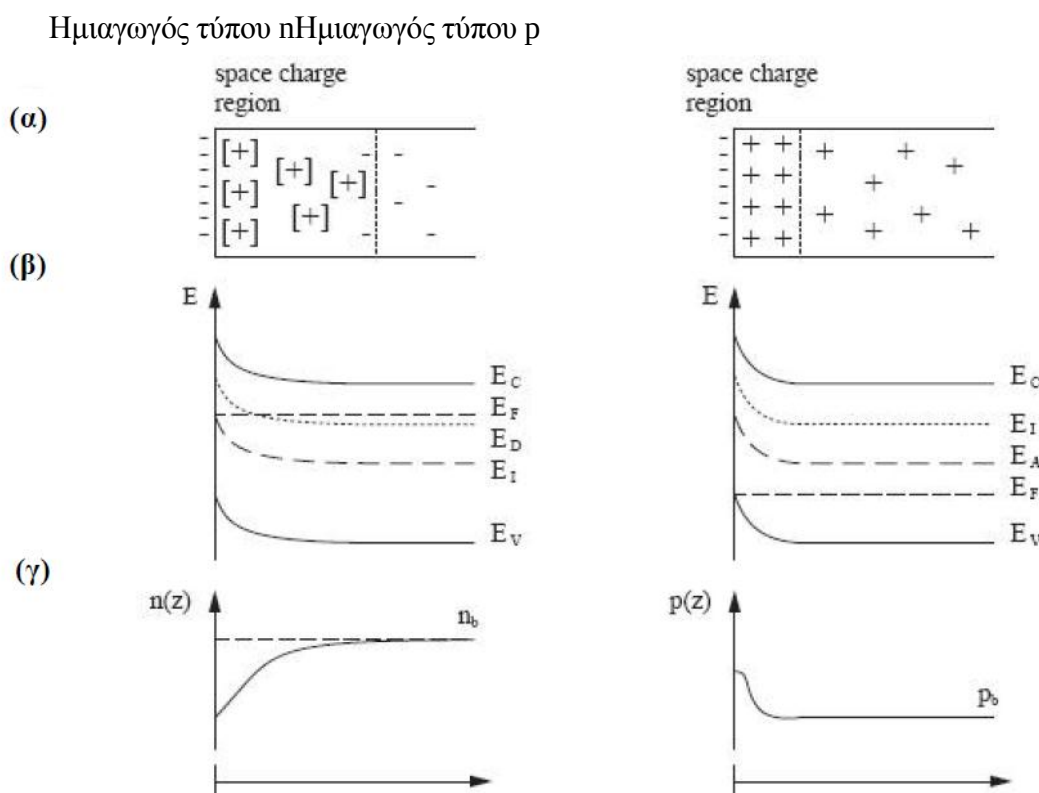
1.4.2 Μοντέλο Μεταφοράς Φορτίου

Το Μοντέλο Μεταφοράς Φορτίου (ChargeTransferModel, CTM) περιγράφει την αλληλεπίδραση του αερίου και του οξειδίου του μετάλλου στην διεπιφάνεια. Για την ακρίβεια περιγράφει τη διαδικασία της χημειορόφησης των αερίων μορίων, τα οποία είναι δυνατό να δεχτούν ή να δώσουν ηλεκτρόνια από/στο κυρίως υλικό.

Αυτή η διαδικασία είναι ισοδύναμη με την δημιουργία επιφανειακών καταστάσεων τέτοιων που δρουν ως αποδέκτες επιφάνειας ή ως δότες επιφάνειας και εξαρτώνται από τη φύση του προσροφημένου αερίου καθώς επίσης και από τον τύπο του ημιαγωγού [19].

Η παρουσία των χημικά ροφημένων ατόμων ή μορίων παριστάνεται με ένα εντοπισμένο παράγοντα μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, του οποίου η πιθανότητα κατάληψης δίνεται από την κατανομή Fermi–Dorac. Για το λόγο αυτό η χημειορόφηση οδηγεί σε μεταφορά φορτίου στα όρια των κόκκων και κατά συνέπεια σε κλίση της ζώνης στην περιοχή της επιφάνειας [14].

Το Σχήμα 1.4.2 που ακολουθεί παρουσιάζει την επίδραση ενός χημικά ροφημένου δέκτη ηλεκτρονίων (π.χ. O_2) σε έναν ημιαγωγό τύπου n και έναν τύπου p. Έτσι στην περιοχή της επιφάνειας δημιουργείται μια θετικά φορτισμένη ζώνη, εξαιτίας της μεταφοράς φορτίου [4].



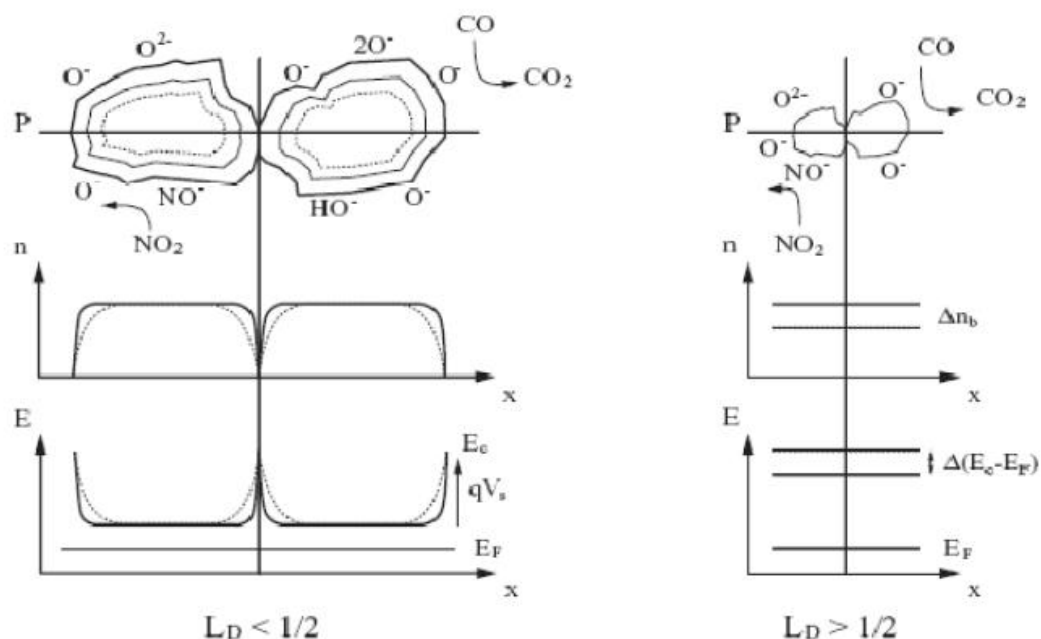
Σχήμα 1.4.2: (α) Κατανομή του φορέα φορτίου, (β) Κλίση της ζώνης στην περιοχή της επιφάνειας, (γ) Συγκέντρωση φορέων φορτίου στη ζώνη σθένους προς την απόσταση z από την επιφάνεια [13]

Πολυκρυσταλλικά οξείδια μετάλλων:

Μέχρι τώρα η παραδοχή αφορούσε ένα μονοκρυσταλλικό στερεό υλικό, όμως τα οξείδια των μετάλλων είναι πολυκρυσταλλικά. Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει την διάχυση των αερίων κατά μήκος των ορίων των κόκκων και έτσι τα αέρια μπορούν να επηρεάσουν κάθε κόκκο ξεχωριστά. Σε αυτήν την περίπτωση, η αναλογία του μεγέθους του κόκκου και του μήκους Debye επιδρά στην ευαισθησία ανίχνευσης αερίου.

Για την ερμηνεία της επίδρασης στην ευαισθησία ανίχνευσης αερίου χρησιμοποιείται ένας ημιαγωγός τύπου n, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4.3. Εάν το μήκος Debye είναι μικρότερο από το μισό του μεγέθους του κόκκου, τότε η αγωγή εξουσιάζεται από το φαινόμενο της απογύμνωσης των φορέων στα άκρα των κόκκων. Οδηγούμαστε έτσι στην καμπή της ζώνης στη περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ των κόκκων [20].

Όταν το μήκος Debye είναι μεγαλύτερο, τότε η μεταφορά φορτίου συμβαίνει σε όλο τον κόκκο και όχι μόνο στα άκρα του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση της ζώνης αγωγιμότητας σε σχέση με το επίπεδο Fermi.



Σχήμα 1.4.3: Πολυκρυσταλλικό ημιαγωγικό οξείδιο τύπου n και το μοντέλο μεταφοράς φορτίου [13]

1.4.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα ημιαγωγικών οξειδίων των μετάλλων

Υπάρχουν δύο είδη ηλεκτρικής αγωγής στους μη μεταλλικούς κρυστάλλους, η ηλεκτρονική αγωγιμότητα και η ιοντική αγωγιμότητα.

Η πρώτη είναι βασισμένη στην παρουσία ελεύθερων ηλεκτρονίων ή/και οπών (αγωγιμότητα τύπου n ή p), ενώ η ιοντική αγωγιμότητα παρέχεται από τα ενδοπλεγματικά ιόντα ή κενά του κρυστάλλου.

Στην περίπτωση των οξειδίων των μετάλλων υπερισχύει η ηλεκτρονική αγωγιμότητα και, κατά συνέπεια, ο μηχανισμός της αγωγιμότητας εξαρτάται άμεσα από

την πυκνότητα των ελεύθερων φορέων και από την ευκινησία τους. Το μέγεθος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ορίζεται ως:

$$\sigma = q \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p)$$

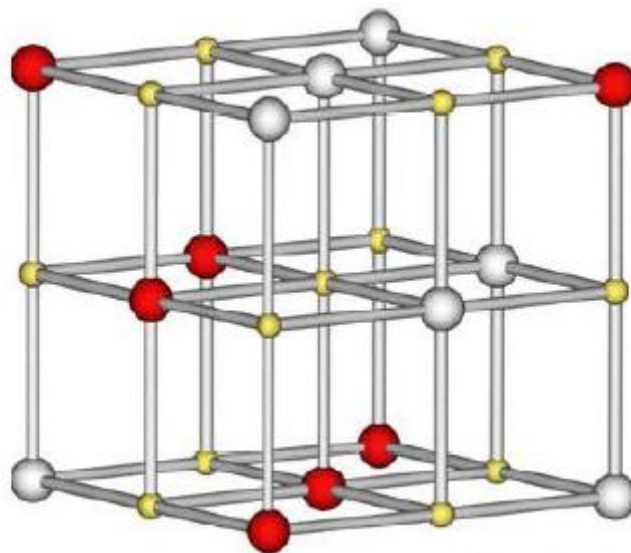
όπου q είναι το φορτίο των φορέων, n και p η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα και μ_n και μ_p οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών.

1.5 Το οξείδιο του Νικελίου (NiO)

Το οξείδιο του Νικελίου είναι ένας ημιαγωγός τύπου p , με ευρύ ενεργειακό χάσμα μεταξύ 3,6-4,0 eV και παρουσιάζει σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Όταν είναι στοιχειομετρικό και σε θερμοκρασία δωματίου θεωρείται μονωτής «Mott-Hubbard», ενώ η ειδική του αντίσταση μπορεί να μειωθεί με την αύξηση των ιόντων Ni^{+3} , ως αποτέλεσμα προσθήκης ενός μονοσθενούς ατόμου, όπως είναι το Li, ή από την εμφάνιση κενών ατόμων Ni ή/και ενδοπλεγματικών ατόμων O_2 , εντός των κρυσταλλιτών του NiO [19].

Η κρυσταλλική δομή του (Σχήμα 1.5.1) είναι όμοια με το NaCl, δηλαδή είναι αυτή του κυβικού πλέγματος. Αποτελείται από εξαπλό οκταεδρικό πλέγμα με σταθερά πλέγματος $a = 4,17$.

Είναι αντισιδηρομαγνητικό υλικό (παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητικές ιδιότητες κάτω από τη θερμοκρασία Neel, 523 K), πολύ καλής χημικής σταθερότητας, με εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.



Σχήμα 1.5.1: Αντισιδηρομαγνητική δομή NiO. Οι κόκκινες σφαίρες δείχνουν τα Ni ($\uparrow\uparrow$), οι άσπρες ιόντα Ni ($\downarrow\downarrow$) και οι μικρές κίτρινες σφαίρες τα ιόντα οξυγόνου

Λεπτά υμένα NiO έχουν αναπτυχθεί με διάφορες τεχνικές όπως διάλυμα γέλης (sol-gel) [21], ιοντοβολή με ραδιοσυχνότητες (RF) [22] ή μαγνητική (DC) [23] και

παλμική εναπόθεση με laser (P.L.D.) [24]. Η μέθοδος P.L.D. παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές εναπόθεσης, όπως η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας, της κρυσταλλικής δομής του υλικού και της πρόσφυσής του στο υπόστρωμα. Η μέθοδος προετοιμασίας και η διεργασία εναπόθεσης είναι θεμελιώδης στον καθορισμό της μικροδομής και συνεπώς στις ιδιότητες αίσθησης των λεπτών υμενίων των οξειδίων μετάλλων, αλλά δεν έχει οριστεί ακόμα ικανοποιητικά η εξάρτηση των ιδιοτήτων των υμενίων από τις παραμέτρους της εναπόθεσης.

Λόγω της εξαιρετικής χημικής σταθερότητας, τα υμένια του NiO έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως καταλύτες, ηλεκτροχρωμικά υλικά με εφαρμογή σε οθόνες, ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών και κυψελίδων καυσίμου. Επιπλέον τα λεπτά υμένια NiO έχουν δείξει ευαισθησία σε ανίχνευση αερίων όπως NO_x, CO, H₂ και ανίχνευση υγρασίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθούν για θερμοηλεκτρικούς αισθητήρες καθώς και για αισθητήρες τύπου αντίστασης [25]. Στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικές φυσικές ιδιότητες του οξειδίου του νικελίου.

Πίνακας 1.0.3: Οι βασικές ιδιότητες του οξειδίου του νικελίου NiO

Χρώμα	Πράσινο ή μαύρο
Μορφή	Κρυσταλλικό στερεό
Μοριακός τύπος	NiO
Μοριακή μάζα	74,69 g/mol
Σημείο τήξης	1984 °C
Πυκνότητα	6700 kg/cm ³
Διαλυτότητα στο νερό	Αμελητέα

Άλλες εφαρμογές του οξειδίου του νικελίου περιλαμβάνουν χρωστικές για κεραμικά, γυαλιά και υαλώδεις επιστρώσεις (Σχήμα 1.5.2), παρασκευή ανοξειδωτου χάλυβα (πρόσμιξη), παρασκευή από αντίδραση οξειδίου του νικελίου με οξέα αλάτων και άλλων ενώσεων, π.χ. χρήση Ni(SO₃NH₂)·4H₂O για γαλβάνιση (δημιουργία επιστρώσης μέσω ηλεκτρόλυσης), υμένια οξειδίου του νικελίου με προσμίξεις χρυσού τα οποία χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Επίσης η εταιρεία MetalMatrixCompositesCorpLLC παρασκευάζει νανο-νήματα (nanostands) οξειδίου του νικελίου (σχήμα), διαμέτρου 50-1000 nm, χρησιμοποιώντας μια μοναδική τεχνική (LowTemperatureAtmosphericPressureChemicalVaporDecompositionprocess, LTAPCVD), τα οποία χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σύνθετων υλικών (π.χ. μήτρα πολυμερούς με ενίσχυση νανο-νημάτων) [26].



Σχήμα1.5.2: Το οξείδιο του νικελίου ως συστατικό υαλώδους επίστρωσης ενός δοχείου και Nano-νήματαοξειδίου του νικελίου

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού αίσθησης και ειδικότερα για λεπτά υμένα οξειδίων μετάλλων, συχνά γίνεται εμπλουτισμός της επιφάνειάς τους με καταλυτικά στοιχεία. Συνήθως προστίθενται ως καταλύτες ευγενή μέταλλα, τα οποία εναποτίθενται στην επιφάνεια της επίστρωσης των οξειδίων. Οι πιο σημαντικές επιδράσεις του εμπλουτισμού των οξειδίων μετάλλων με ευγενή μέταλλα είναι η αύξηση του ρυθμού απόκρισης του αντίστοιχου αισθητήρα καθώς και η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας στην οποία ο αισθητήρας παρουσιάζει τη μέγιστη απόκριση κατά την έκθεση στο προς ανίχνευση αέριο. Κατά κανόνα, ως καταλυτικά ενεργά μέταλλα χρησιμοποιούνται το παλλάδιο ή πλατίνα, τα οποία εναποτίθενται με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθούν νησίδες μετάλλου στην επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου. Η πλήρης κάλυψη της επιφάνειας του υλικού αίσθησης δεν είναι επιθυμητή, αφού σε αυτήν την περίπτωση δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει με το προς ανίχνευση αέριο.

1.6 Υδρογόνο: Το προς ανίχνευση αέριο

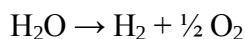
Τα επόμενα χρόνια αναμένεται αύξηση χρήσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας, όπως το υδρογόνο. Το υδρογόνο παρέχει μια διέξοδο προς τη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα, τη μείωση των εκπομπών ρύπων, τη μείωση των αερίων που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την αύξηση της συνεισφοράς των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Είναι μια άφθονη και αποδοτική πηγή ενέργειας με μηδενικές εκπομπές και πολλές εφαρμογές. Χρησιμοποιείται σε βιομηχανικό επίπεδο στην παραγωγή αμμωνίας, στη διύλιση του πετρελαίου, στη σύνθεση μεθανόλης, στην υδρογόνωση λιπών, στην παραγωγή υδροχλωρικού οξέος, στην αναγωγή μεταλλευμάτων στην ηλεκτρονική βιομηχανία και άλλα. Στην αεροναυπηγική χρησιμοποιείται ως καύσιμο πυραύλων και στις κυψέλες καυσίμου (fuel cells) χρησιμοποιείται ως καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [27].

1.6.1 Παραγωγή υδρογόνου και οι ιδιότητές του

Το υδρογόνο σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε αέρια κατάσταση. Είναι άοσμο, άχρωμο και εύφλεκτο. Μπορεί να παραχθεί:

1. από πρωτογενείς πηγές ενέργειας (από κατάλληλη χρήση καυσίμων ή βιοκαυσίμων),
2. από το φυσικό αέριο ή το φωτοαέριο με κλασματική διαπίδυση και
3. από ηλεκτρόλυση του νερού. Το υδρογόνο ελευθερώνεται στην κάθοδο:



Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του υδρογόνου ως καύσιμο είναι η καθαρότητα, η αφθονία και η ανανεωσιμότητά του. Είναι το κλειδί για ένα νέο πλήρες αειφόρο ενεργειακό μέλλον [28].

Το υδρογόνο κάνει καθαρή καύση. Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Το νερό επιστρέφει στο περιβάλλον, ενώ από την διάσπασή του μπορεί να παραχθεί και πάλι υδρογόνο. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 68% άζωτο, παράγονται επίσης μερικά οξείδια του αζώτου σε αμελητέο ωστόσο βαθμό.

Το υδρογόνο όπως και τα άλλα συμβατικά καύσιμα μπορεί κάτω από ορισμένες συνθήκες να οδηγήσει σε φωτιά ή και έκρηξη. Το γεγονός αυτό απαιτεί να διερευνηθούν σε βάθος και να κατανοηθούν τα θέματα ασφαλείας που σχετίζονται με τη χρήση και την αποθήκευσή του. Επιβάλλεται η χρήση συστημάτων ασφαλείας, όπως αισθητήρες αερίων, δεδομένου ότι το H_2 έχει όριο αναφλεξιμότητας 40.000ppm (4%).

1.6.2 Σύγκριση του υδρογόνου με άλλα καύσιμα

Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120,7 kJ/gr και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.

Επίσης δεν συμβάλλει στην μόλυνση του περιβάλλοντος κατά την καύση του καθώς κάνει καθαρή καύση. Το ποσό του νερού που παράγεται από την καύση είναι τέτοιο ώστε να θεωρηθεί αμελητέο και επομένως μη ικανό να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή.

Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, τα περισσότερα έχουν να κάνουν με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση. Το υδρογόνο μπορεί να είναι ασφαλέστερο των συμβατικών καυσίμων σε κάποιες περιπτώσεις και πιο επικίνδυνο σε άλλες, όπως για παράδειγμα η χαμηλή συνεκτικότητα του υδρογόνου σε σχέση με άλλα καύσιμα είναι η κύρια αιτία για την μεγάλη πιθανότητα διαρροής από πορώδη υλικά και συνδέσεις στοιχείων [29].

1.6.3 Το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας

Το ότι υπάρχει ένας σαφής προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου δεν είναι τυχαίο. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας. Μάλιστα αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα

κράτη, για την μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής σε υποδομή με βάση το υδρογόνο.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το πώς το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ενέργεια είναι οι λεγόμενες κυψέλες καυσίμου οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με βάση το υδρογόνο. Μέσω των κυψέλων καυσίμου μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό και κατ' αυτόν τον τρόπο λειτουργεί ως ένα αποτελεσματικό μέσο αποθήκευσης του ηλεκτρισμού. Η αμφίδρομη σχέση υδρογόνου και ηλεκτρισμού μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος αποθήκευσης ενέργειας.

Η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και λιγότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι ιστορικά εμφανής. Το υδρογόνο απαλλαγμένο από κάθε ποσό άνθρακα μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση των μεταφορικών μας μέσων.

Προσοχή χρειάζεται στην παραγωγή και εκμετάλλευση του υδρογόνου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αφενός με σχεδιασμό και χρήση πολύ ασφαλών δεξαμενών αποθήκευσης και ανεφοδιασμού και αφετέρου με χρήση ειδικών αισθητήρων, σε κάθε σημείο της περιοχής στην οποία χρησιμοποιείται το υδρογόνο, που να μπορούν να «διαισθάνονται» και την παραμικρή διαφυγή, ώστε να σταματήσουν έγκαιρα και αυτόματα την πηγή της διαρροής.

Υπάρχει όμως το πρόβλημα της αποθήκευσής του. Δεδομένου ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση. Υπάρχουν τέσσερις μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου:

1. υγρό υδρογόνο,
2. υδρογόνο σε υψηλή πίεση,
3. υδρίδια στερεής κατάστασης και
4. ρόφηση μοριακού υδρογόνου σε πορώδες στερεό.

Οι δύο πρώτες έχουν φτάσει το μηχανικό προτότυπο ενώ οι άλλες δύο χρειάζονται ακόμα διερεύνηση ώστε να επιλεγεί το βέλτιστο σύστημα [30].

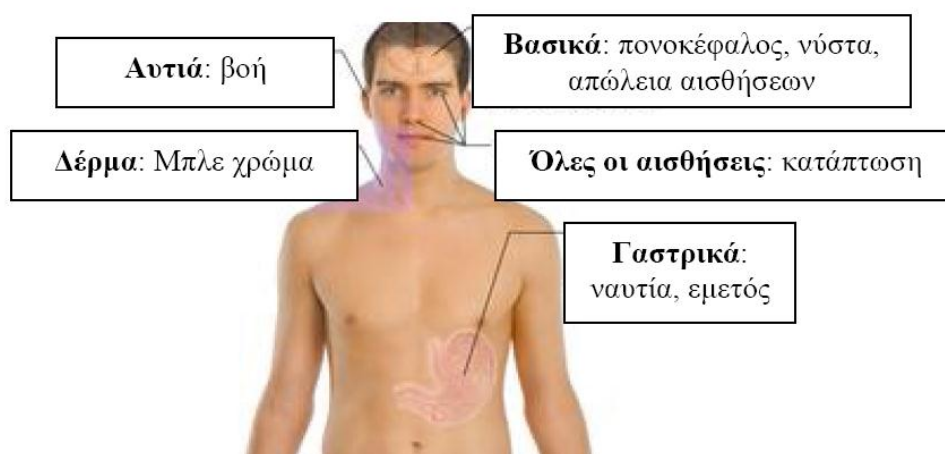
Πρόβλημα επίσης αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του. Μια λύση είναι η κατασκευή υπερκαλωδίων. Τα υπερκαλώδια θα μετέφεραν εξαιρετικά υψηλά ηλεκτρικά ρεύματα με σχεδόν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση διαμέσου υπεραγωγίων συρμάτων. Παράλληλα, μέσω σωληνώσεων θα μεταφερόταν υπό υψηλή πίεση και υπέρψυχρο υδρογόνο σε εργαστήσια, σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογονοκίνητων οχημάτων και, ίσως κάποια μέρα, σε οικιακούς φούρνους και καλοριφέρ.



Σχήμα1.6.1: Ford Focus C-Max H2 ICE

Τα τελευταία χρόνια έχουν επενδυθεί σημαντικά ποσά στη έρευνα για το υδρογόνο και τις σχετικές με αυτό τεχνολογίες. Χρηματοδοτήθηκαν αρκετά ερευνητικά προγράμματα για την οικονομία του υδρογόνου. Ειδικά για τα οχήματα, υπάρχουν αρκετά προγράμματα που έχουν ως κύριο αντικείμενο την εφαρμογή του υδρογόνου στα μέσα μαζικής μεταφοράς. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε μηχανές εσωτερικής καύσης όσο και σε κυψέλες καυσίμου οι οποίες έχουν μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης. Ήδη έχουν κατασκευαστεί πρωτότυπα αυτοκίνητα (σχήμα) με κινητήρες που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο από τις εταιρίες BMW, Ford, Mazda και Honda καθώς και λεωφορεία [28].

Το υδρογόνο, εκτός από τον κίνδυνο έκρηξης που εγκυμονεί, είναι τοξικό για τον άνθρωπο αέριο. Η εισπνοή αέρα με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο στη μορφή υδρόξ (hydrox: μίγμα υδρογόνου και οξυγόνου) και υδροήλιοξ (hydreliox: μίγμα ηλίου, οξυγόνου και υδρογόνου) αντικαθιστά το οξυγόνο και προκαλεί συμπτώματα ασφυξίας. Στο Σχήμα 1.6.2 που ακολουθεί, στο σώμα φαίνονται τα συμπτώματα τοξικότητας υδρογόνου. Το υγρό υδρογόνο είναι κρυογόνιο και μπορεί να προκαλέσει κρυοπαγήματα. Επίσης, η φλόγα υδρογόνου είναι υπερβολικά θερμή και καθώς είναι σχεδόν αόρατη μπορεί να προκαλέσει εύκολα εγκαύματα [31].



Σχήμα 1.6.2: Συμπτώματα τοξικότητας υδρογόνου [31]

Είναι προφανής η αναγκαιότητα για την ανίχνευση υδρογόνου λόγω της μεγάλης εκρηκτικότητας και της τοξικότητάς του, ενώ οι χρήσεις του είναι πολυάριθμες, κυρίως ως καύσιμο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια γενική αναφορά των μεθόδων εναπόθεσης λεπτών υμενίων με έμφαση, όπως είναι αναμενόμενο, στις δύο μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Η ανάπτυξη των υμενίων NiO έγινε με την μέθοδο της Ιοντοβολής (DC Reactive Magnetron Sputtering)

κατά την διάρκεια του προγράμματος Erasmus στο Slovak Technical University of Bratislava, στο τμήμα Electrical Engineering and Information Technology. Υπεύθυνος καθηγητής ήταν ο Prof. Ivan Hotovy και τα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής.

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνεια των υμενίων NiO έγινε στην Αθήνα, στο Ινστιτούτο Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Τεχνικών και Εφαρμογών laser, με υπεύθυνο καθηγητή τον καθ. Δημήτριο Μανωλάκο και επιβλέποντα τον ερευνητή Δρ. Μιχάλη Κομπίτσα. Η εναπόθεση έγινε με την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (Pulsed Laser Deposition – PLD).

2.1 Μέθοδοι Εναπόθεσης

Με την πρόοδο της τεχνολογίας αναπτύσσονται συνεχώς νέες μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Στην βιομηχανική παραγωγή λεπτών υμενίων και στρωματικών υλικών, οι τεχνικές εναπόθεσης χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το αν η διαδικασία είναι προτίστων χημική ή φυσική [32]:

- η Χημική Εναπόθεση (Chemical Deposition)
- η Φυσική Εναπόθεση (Physical Deposition).

Σε ορισμένες περιπτώσεις η δημιουργία λεπτών υμενίων μπορεί να γίνει με συνδυασμό των δύο παραπάνω μεθόδων.

Τα υμένια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν με δύο Φυσικές Μεθόδους Εναπόθεσης, με την Μέθοδο της Ιοντοβολής (Sputtering) και με

Παλμική εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition, PLD). Τα υμένια του οξειδίου του Νικελίου αναπτύχθηκαν στην Μπρατισλάβα, στα πλαίσια του προγράμματος Erasmus, στο Slovak Technical University of Bratislava, με την μέθοδο της Ιοντοβολής. Η εναπόθεση χρυσού στην επιφάνεια αυτών έγινε με την μέθοδο PLD στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, στην Αθήνα.

2.2 Χημική Εναπόθεση (Chemical Deposition)

Σε αυτήν την κατηγορία ένα «πρόδρομο» υλικό (precursors) υποβάλλεται σε μια χημική διεργασία, πάνω από μια στερεή επιφάνεια, δημιουργώντας ένα στερεό στρώμα. Τα λεπτά υμένια που δημιουργούνται εναπόθεσης, τείνουν να γίνουν σύμμορφα (έχουν το ίδιο πάχος κατά μήκος της διεπιφάνειας λεπτό υμένιο-υπόστρωμα, αλλά η διεπιφάνεια είναι μορφολογικά ανώμαλη) παρά κατευθυντικά [32].

Επιγραμματικά, η χημική εναπόθεση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με την μορφή του πρόδρομου υλικού σε:

- Επιμετάλλωση (Plating)
- Εναπόθεση μέσω Χημικού Διαλύματος (Chemical Solution Deposition – CSD)
- Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)
- Μέθοδος Sol-gel

2.3 Φυσική Εναπόθεση (Physical Deposition)

Οι μέθοδοι Φυσικής Εναπόθεσης χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- α) την Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD)
- β) την Παλμική Εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition – PLD)

2.3.1 Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD)

Ο όρος φυσική εναπόθεση ατμών δόθηκε από τους συγγραφείς C.F. Powell, J.H. Oxley και J.M. Blocher Jr. στο βιβλίο τους «Vapor Deposition» το 1966 παρόλο που οι διαδικασίες PVD είχαν αναπτυχθεί νωρίτερα [33].

Κατά την μέθοδο της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD) η διαδικασία της ανάπτυξης λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ιόντων, ατόμων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος. Με τον όρο «φυσική μεταφορά» εννοείται ότι δεν λαμβάνει χώρα καμία χημική αντίδραση, όπως συμβαίνει στις μεθόδους που πιο πάνω χαρακτηρίσαμε ως μεθόδους Χημικής Εναπόθεσης [34].

Η φυσική εναπόθεση ατμών αφορά ξηρές μεθόδους εναπόθεσης σε περιβάλλον κενού όπου το προς εναπόθεση υλικό βρίσκεται εντός ενός περιβάλλοντος υψηλής ενέργειας και εντροπίας, έτσι ώστε σωματίδια (ιόντα, άτομα, μόρια) να διαφεύγουν από την επιφάνειά του. Απέναντι από το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά την ενέργεια των σωματιδίων που φθάνουν στην επιφάνειά του, επιτρέποντας τον σχηματισμό ενός στερεού υποστρώματος. Η ύπαρξη περιβάλλοντος κενού μέσα στο οποίο γίνεται η διαδικασία της εναπόθεσης εξυπηρετεί την ανεμπόδιστη από συγκρούσεις μεταφορά των σωματιδίων. Ουσιαστικά αυξάνεται η μέση ελεύθερη

διαδρομή των σωματιδίων. Καθώς τα περισσότερα σωματίδια έχουν την τάση να ακολουθούν μια ευθεία διαδρομή, τα εναποτιθέμενα με φυσικό τρόπο υμένια είναι τις περισσότερες φορές καλά διατεταγμένα [35].

Οι περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες αποτελούν παραλλαγές της φυσικής εναπόθεσης ατμών, συνδυάζουν:

1. μια μέθοδο εναπόθεσης του μετάλλου
2. ένα αντιδρών αέριο όπως είναι το οξυγόνο, το μεθάνιο, το άζωτο κ.ά.
3. βομβαρδισμό με πλάσμα του υποστρώματος για τη δημιουργία πυκνού και σκληρού επιστρώματος [34].

Οι πιο χαρακτηριστικές τεχνικές της μεθόδου PVDείναι:

- η Θερμική Εξάχνωση (ThermalEvaporation) σε περιβάλλον κενού. Χρησιμοποιείται μια ηλεκτρική αντίσταση, ένα ηλεκτρικό τόξο ή μια δέσμη ηλεκτρονίων (e-beamevaporation) για τη θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού πάνω από το σημείο ζέσεως. Κατά συνέπεια οι ατμοί που προέρχονται από το θερμαινόμενο υλικό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του ψυχρού υποστρώματος υπό μορφή λεπτών υμενίων. Αυτό λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες κενού (α) έτσι ώστε ο ατμός που περιέχει τα σωματίδια του προς εναπόθεση υλικού να φτάνει στο υπόστρωμα χωρίς να αντιδρά ή/και να σκεδάζεται από άλλα άτομα που βρίσκονται μέσα στον θάλαμο και (β) για να μειωθούν οι ακαθαρσίες που υπάρχουν μέσα στον θάλαμο. Η συγκεκριμένη μέθοδος διακρίνεται για τους μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης (75 $\mu\text{m}/\text{min}$) και τη σχετικά απλή και φθηνή διάταξη. Ανασταλτικός παράγοντας στην εφαρμογή της αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας, καθώς επίσης και η παρατηρούμενη μειωμένη πρόσφυση του υμενίου. Χρησιμοποιείται κυρίως για το σχηματισμό επικαλύψεων καθρεφτών, διακοσμητικών επιστρώματων, ηλεκτρικά αγωγιμων υμενίων και επικαλύψεων για προστασία από τη διάβρωση. Τέλος, όταν χρησιμοποιείται για εναπόθεση μετάλλων, καλείται «Μεταλλοποίηση εν κενώ» (VacuumMetallization) [33, 35, 36, 37, 38].
- Η Ιοντική Επιμετάλλωση (IonPlating) είναι μια υβριδική μέθοδος η οποία παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική εξάχνωση. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται πριν φθάσει στο υπόστρωμα. Ο ιονισμός των σωματιδίων επιτυγχάνεται είτε με εκκένωση αίγλης αερίου είτε, συνηθέστερα, με δημιουργία πλάσματος. Στην περίπτωση της ιοντικής επιμετάλλωσης με τη βοήθεια πλάσματος, τα ιόντα επιταχύνονται λόγω του υψηλού αρνητικού δυναμικού που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα. Τα επιταχυνόμενα ιόντα και τα υψηλής ενέργειας ουδέτερα άτομα λόγω των φαινομένων ανταλλαγής φορτίου μέσα στο πλάσμα εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος με ένα εύρος ενεργειών [39]. Σημαντική ιδιότητα των υμενίων που παράγονται με τη συγκεκριμένη τεχνική και παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές είναι η καλή σύμφυσή τους με το υπόστρωμα εξαιτίας του συνεχούς βομβαρδισμού από ιόντα που απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ιοντική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων αυτών, όπως του τιτανίου, του αργιλίου, του χαλκού, του χρυσού και του παλλαδίου. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παραγωγή

θαλάμων ακτίνων X (X-Raytubes), παρεμβυσμάτων από αργίλιο για θαλάμους κενού, διακοσμητικών ειδών, εξαρτημάτων αεροδιαστημικές εφαρμογές κ.ά.

- Η Ιοντοβολή (Sputtering) βασίζεται στην δημιουργία πλάσματος, το οποίο απομακρύνει σωματίδια από έναν στόχο. Το γεγονός ότι ο στόχος μπορεί να βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία και ότι δεν καθορίζεται από διαδικασίες εξάχνωσης είναι αυτά που την καθιστούν μία από τις πιο ευέλικτες τεχνικές εναπόθεσης. Πραγματοποιείται υπό συνθήκες χαμηλού ή/και μέσου κενού. Αποτελεί την πιο εμπορική μη θερμική τεχνική παραγωγής ημιαγώγιμων στρωμάτων. Η κύρια εφαρμογή της είναι η εναπόθεση υλικών τα οποία είναι δύσκολο να αναπτυχθούν με την CVD λόγω της έλλειψης πρόδρομων υλικών καθώς και επειδή μπορεί να εφαρμοστεί και σε υλικά που το σημείο τήξης τους είναι αρκετά υψηλό. Στα παραπάνω υλικά περιλαμβάνονται οι μεταλλικές ωμικές συνδέσεις (όπως είναι του αλουμινίου, του χαλκού, του χρυσού και του βολφραμίου), τα φράγματα διαχύσεως (όπως το TiN) και οι ηλεκτρικοί μονωτές (όπως το SiO₂). Στον ερευνητικό τομέα ωστόσο η ιοντοβολή χρησιμοποιείται για την εναπόθεση παρόμοιων σύνθετων υλικών και νανοδομών με αυτά που εναποτίθενται με την Παλμική Εναπόθεση με Laser [19].
- Η Παλμική εναπόθεση με Laser κατά την οποία ένας στερεός στόχος με την βοήθεια ενός laser παλμικής λειτουργίας, αποδομείται με αποτέλεσμα την παραγωγή πλάσματος και την εναπόθεση σωματιδίων του πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά των μεθόδων που χρησιμοποιούνται ευρέως για την εναπόθεση λεπτών υμενίων [36].

Πίνακας 2.0.1: Χαρακτηριστικά Μεθόδων Εναπόθεσης

ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	ΔΟΜΗ ΥΜΕΝΙΩΝ	ΚΟΣΤΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (\$)
C.V.D.	Μονοκρυσταλλικά ή Πολυκρυσταλλικά	>10.000.000
P.V.D.	Πολυκρυσταλλικά	~1.000.000
SPUTTERING	Πολυκρυσταλλικά	~1.000.000
THERMAL EVAPORATION	Πολυκρυσταλλικά ή Άμορφα	~250.000

2.4 Εναπόθεση με Ιοντοβολή (Sputtering)

Η τεχνική της εναπόθεσης με Ιοντοβολή ή αλλιώς τεχνική του «Καθοδικού Θρυμματισμού» επικρατεί στη βιομηχανία των ημιαγωγών. Η εκτενής υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά τόσο με τις ιδιότητες όσο και με τις κατασκευαστικές παραμέτρους που τις επηρεάζουν επιτρέπει την επιτυχή εφαρμογή της για την κατασκευή μικροηλεκτρονικών συστημάτων [38].

Η Καθοδική Ιοντοβολή ή απλά Ιοντοβολή είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές εναπόθεσης της κατηγορίας «φυσική εναπόθεση ατμών» (PVD) που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων καθώς και σε βιομηχανική κλίμακα, κυρίως για την παρασκευή επιστρώματων σε σχετικά μεγάλο πάχος και επιφάνεια. Με την επικάλυψη μέσω ιοντοβολής ουσιαστικά αλλάζουμε τις φυσικές ιδιότητες μιας επιφάνειας (αυτής του υποστρώματος). Αυτό επιτυγχάνεται με τον βομβαρδισμό της επιφάνειας ενός στόχου με θετικά ιόντα ενός ευγενούς αερίου, συνήθως χρησιμοποιείται το αργό, τα άτομα της επιφάνειας του οποίου αποσπώνται και, τέλος, εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος [40]. Η τεχνική της ιοντοβολής χρησιμοποιείται ευρύτατα στον καθαρισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων και επιφανειακών στρώσεων.

Τα ιόντα που αποσπώνται από τον στόχο έχουν πολύ μεγάλη κινητική ενέργεια (τυπικές μέσες κινητικές ενέργειες αρκετές δεκάδες eV) και, ακολουθώντας ευθείες τροχιές, προσκρούουν στο υπόστρωμα. Σε υψηλές πιέσεις, τα ιόντα του στόχου συγκρούονται με τα άτομα του περιβάλλοντος αερίου, διαχέονται και τελικά προσπίπτουν στην επιφάνεια του υποστρώματος έχοντας ακολουθήσει τυχαία τροχιά. Γίνεται λοιπόν άμεσα αντιληπτό πόσο σημαντική είναι η πίεση του περιβάλλοντος αερίου. Αξίζει να σημειωθεί πως όσο πιο μικρή είναι η διαφορά των μαζών μεταξύ του αργού και του στοιχείου του στόχου, τόσο πιο αποτελεσματική είναι η μετατροπή κινητικής ενέργειας σε ενέργεια ιονισμού του αργού [41].

Έχουν προταθεί αρκετές διατάξεις για την εναπόθεση με ιοντοβολή για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Η επικρατέστερη όπως είναι αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4.1.



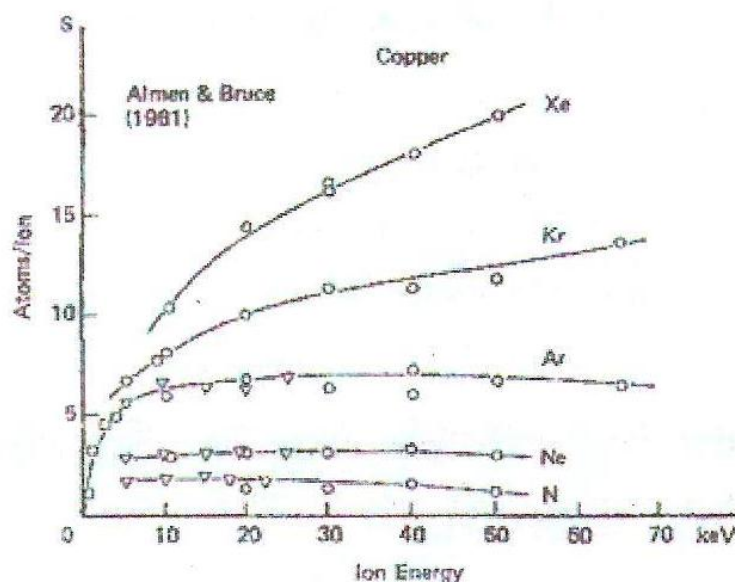
Σχήμα 2.4.1: Απλοποιημένο σύστημα ιοντοβολής [19]

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4.1, τα κύρια μέρη της συσκευής για την εναπόθεση με ιοντοβολή είναι ο αεροστεγής θάλαμος εναπόθεσης, ένα σύστημα κενού,

ένα σύστημα παροχής αερίου ρυθμιζόμενης πίεσης, το τροφοδοτικό λειτουργίας και ένα ζεύγος επίπεδων ηλεκτροδίων (planarelectrodes).

Αρχικά τοποθετείται στον θάλαμο εναπόθεσης ο στόχος από το υλικό που πρόκειται να εναποτεθεί και το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα αναπτυχθεί το λεπτό υμένιο. Στο στόχο, που στην περίπτωση μας είναι στόχος νικελίου, εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό και για το λόγο αυτό αποτελεί την κάθοδο. Η κάθοδος είναι μη θερμαινόμενη. Η βάση στήριξης των υποστρωμάτων στα οποία θα εναποτεθεί το λεπτό υμένιο από το υλικό του στόχου τοποθετείται απέναντι από το στόχο – στην περίπτωση μας έχουμε υπόστρωμα από πυρίτιο και γυαλί – αποτελεί την άνοδο και είναι γειωμένη[42].

Μετά τη δημιουργία υψηλού κενού μέσα στο θάλαμο, εισάγεται το αέριο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το αέριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι το αργό Ar, επειδή είναι σχετικά φθινό σε σχέση με άλλα ευγενή αέρια και παρουσιάζει καλή καμπύλη του ρυθμού εναπόθεσης. Ο ρυθμός εναπόθεσης απεικονίζεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 2.4.2) που παρουσιάζει τον αριθμό των ατόμων που αποσπά κάθε προσπίπτον ιόν σε σχέση με την ενέργεια του ιόντος.



Σχήμα 2.4.2: Αριθμός των ατόμων που αποσπά κάθε προσπίπτον ιόν σε σχέση με την ενέργεια του ιόντος

Σκοπός της εισαγωγής του αερίου στο θάλαμο κενού είναι η δημιουργία και η συντήρηση του πλάσματος που δημιουργείται από τον στόχο. Η πίεση του αερίου μπορεί να είναι από 10^{-5} mbar έως 10^{-2} mbar, εξαρτώμενη πάντα και από τις υπόλοιπες παραμέτρους του συστήματος.

Με τη δημιουργία αυτό-συντηρούμενου πλάσματος μεταξύ των ηλεκτροδίων, το ρεύμα άγεται και αρχίζει ο σταδιακός σχηματισμός του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα.

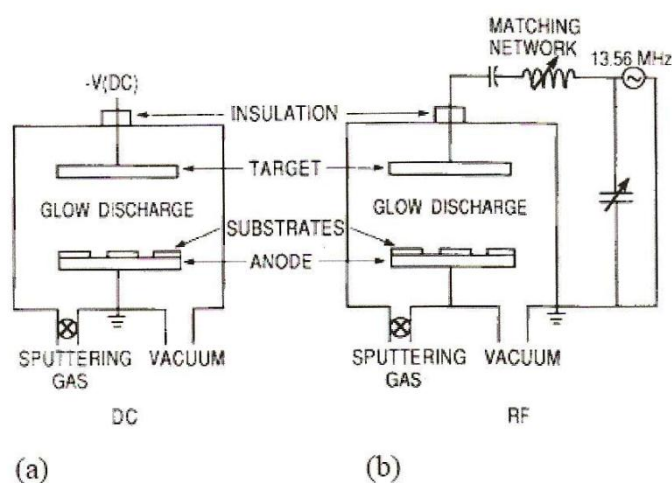
Το γεγονός ότι υπάρχουν πολλές παράμετροι ελέγχου, π.χ. είδος και πίεση αερίου, ροή αερίου, διάρκεια εναπόθεσης, είδος υποστρώματος κ.ά., κατά την εναπόθεση με ιοντοβολή, καθιστά αυτή τη διαδικασία αρκετά πολύπλοκη αλλά ταυτόχρονα μας δίνει

και την δυνατότητα να ελέγχουμε σχεδόν απόλυτα την ανάπτυξη και την μικροδομή του λεπτού υμενίου.

2.4.1 Παραλλαγές της μεθόδου Ιοντοβολής

Ανάλογα με το αν σε μια διαδικασία Ιοντοβολής λαμβάνει χώρα ή όχι αντίδραση μεταξύ των αερίων που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία πλάσματος και του υλικού του στόχου, η τεχνική της Ιοντοβολής διαχωρίζεται στις εξής δύο κύριες κατηγορίες:

1. Ιοντοβολή Φυσικής Διεργασίας (Physical Sputtering) Στην συγκεκριμένη περίπτωση, για να επιτευχθεί ο ιοντισμός των σωματιδίων του αργού σε μια εκκένωση αίγλης, σε συνθήκες που το πλάσμα δεν μπορεί να αυτοσυντηρηθεί, χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως [40, 43]:
 - Direct Current Sputtering deposition (DC Sputtering) όπου χρησιμοποιείται τροφοδοσία συνεχούς υψηλής τάσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.3 (α).
 - Radio-Frequency Sputtering deposition (RF Sputtering) όπου χρησιμοποιείται πεδίο ραδιοσυχνοτήτων για τη δημιουργία του πλάσματος (Σχήμα 2.4.3 (β)). Συνήθως χρησιμοποιείται όταν ο στόχος είναι μονωτικό υλικό.



Σχήμα 2.4.3: Σύστημα Ιοντοβολής α) DC και β) RF

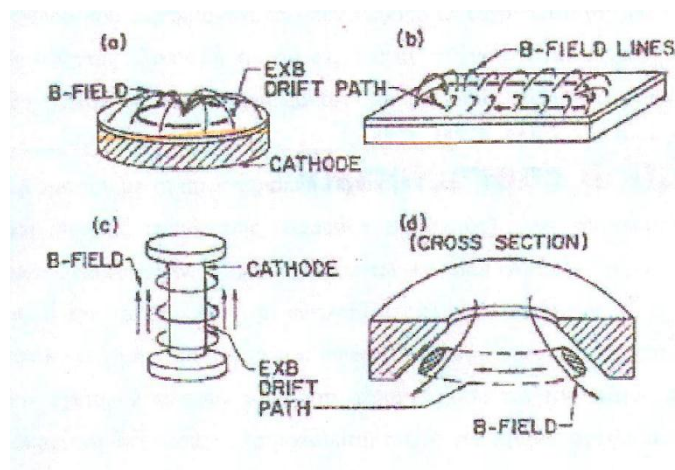
- Magnetron Sputtering όπου εκτός από το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αναπτύσσεται μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, εφαρμόζεται κάθετα σε αυτό ένα μαγνητικό πεδίο. Η εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου συντελεί στον χωρικό περιορισμό του πλάσματος και στην αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος στην κάθοδο, με σκοπό την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης και την αύξηση της ομοιομορφίας του παραγόμενου υμενίου.

2. Ιοντοβολή Χημικής Αντίδρασης (Reactive Sputtering). Η συγκεκριμένη τεχνική αποτελεί παραλλαγή της DC και της RF ιοντοβολής, με την διαφορά ότι στον θάλαμο εναπόθεσης εισάγεται χημικά ενεργό αέριο (π.χ. οξυγόνο), έτσι ώστε το εναποτιθέμενο υμένιο να σχηματιστεί κατόπιν χημικής αντίδρασης μεταξύ του υλικού του στόχου και του ενεργού αερίου που έχει εισαχθεί. Με την reactive ιοντοβολή παράγονται σύνθετα υμένια, καθώς για παράδειγμα με την εισαγωγή οξυγόνου παράγονται οξείδια, όπως έγινε και στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Η χημική σύσταση του αναπτυσσόμενου υμενίου ελέγχεται με τη μεταβολή των σχετικών πιέσεων τόσο του φέροντος όσο και του αντιδρώντος αερίου.

2.4.2 Magnetron Sputtering – Ιοντοβολή με μαγνήτη

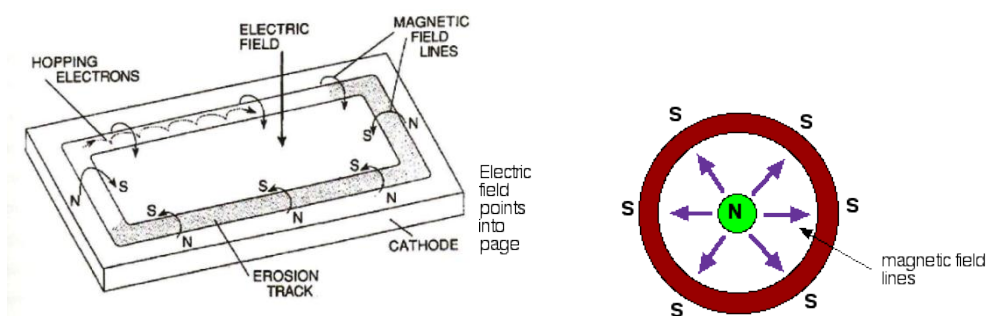
Η χρήση μαγνήτη στην διαδικασία εναπόθεσης με ιοντοβολή γίνεται για αύξηση του ιονισμού των ατόμων του αργού ή γενικά του περιβάλλοντος αερίου και κατά συνέπεια και αύξηση της αποδοτικότητας της μεθόδου. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την κάθοδο επιταχύνονται αρχικά προς την άνοδο ακολουθώντας ελικοειδή τροχιά αλλά όταν φθάσουν στην περιοχή του παράλληλου μαγνητικού πεδίου αναγκάζονται να γυρίσουν πίσω στον στόχο. Έτσι, επιτυγχάνεται χωρικός περιορισμός του πλάσματος και αύξηση της ομοιομορφίας του παραγόμενου υμενίου. Πολλές φορές έχουμε συνδυασμό της DC ή RF ιοντοβολής με την magnetron sputtering.

Για τη δημιουργία του μαγνητικού πεδίου γίνεται χρήση διαφόρων μαγνητών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.4.



Σχήμα 2.4.4: Μαγνήτες για την δημιουργία μαγνητικού πεδίου στην Magnetron Sputtering

Καθοριστικός παράγοντας στην επιλογή της κατάλληλης γεωμετρίας μαγνήτη είναι η απαίτηση να δημιουργείται ένας κλειστός βρόχος από το μαγνητικό πεδίο, όπως συμβαίνει με τη χρήση επίπεδου μαγνήτη – ενδεικτική ένταση μαγνήτη είναι τα 200 Gauss (Σχήμα 2.4.5). Η συνηθέστερη εφαρμογή είναι η χρήση διασταυρούμενων ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων.



**Σχήμα 2.4.5: Μαγνητικό πεδίο και κίνηση ηλεκτρονίων σε επίπεδο σύστημα
Μαγνητικής Ιοντοβολής(MagnetronSputtering)**

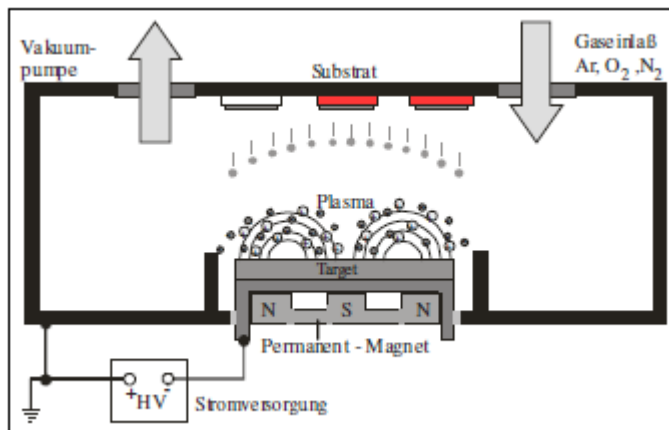
2.4.3 DirectCurrentMagnetron Sputtering (DC Sputtering)

Η DC ιοντοβολή οφείλεται στον βομβαρδισμό ενός υλικού-πηγή (στόχος) με ιονισμένα μόρια αερίου, τα οποία προκαλούν αποκόλληση των ατόμων της επιφάνειας του στόχου. Αυτά τα αποκολλημένα σωματίδια προσκολλούνται σε ένα αρνητικά φορτισμένο υλικό-αποδέκτη, δημιουργώντας ένα λεπτό υμένιο στην επιφάνειά του [44].

Με περισσότερες λεπτομέρειες, κατά την διάρκεια της ιοντοβολής με συνεχές ρεύμα εφαρμόζουμε αρνητικό δυναμικό στο στόχο (κάθοδος). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα θετικά ιόντα αργού να επιταχύνονται και να προσκρούουν στην επιφάνεια του στόχου. Από την πρόσκρουση αυτή, σωματίδια της επιφάνειας του στόχου αποσπώνται και παράγουν δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια προκαλούν περεταίρω ιονισμό του αερίου.

Με αύξηση της πίεσης του αερίου έχουμε αύξηση του ιονισμού, συνεπώς και αύξηση της αγωγιμότητας του αερίου.

Για να αυξήσουμε τον λόγο ιονισμού, με αύξηση των δευτερευόντων ηλεκτρονίων, συνήθως χρησιμοποιούμε έναν μαγνητικό δακτύλιο κάτω από τον στόχο. Τα ηλεκτρόνια «παγιδεύονται» και κινούνται σε κυκλικές τροχιές κοντά στην επιφάνεια του στόχου (Σχήμα 2.4.6). Λόγω της αρνητικής τάσης που έχει εφαρμοστεί στον στόχο, τα θετικά κατιόντα του αργού προσκρούουν σε αυτόν με μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, εξαναγκάζοντας άτομα του στόχου να αποκολληθούν και να δημιουργήσουν το πλάσμα. Τα άτομα που αποτελούν το πλάσμα, ουδέτερα κατά 90%, προσκολλούνται στην επιφάνεια του υποστρώματος (άνοδος), σχηματίζοντας ένα ομοιόμορφο φιλμ [44].



Σχήμα 2.4.6: Σχηματικό διάγραμμα ιοντοβολής με συνεχές ρεύμα και μαγνήτη [45]

Σε αντίθεση με τους μεταλλικούς στόχους, ο βομβαρδισμός ενός μη αγώγιμου στόχου με θετικά ιόντα θα οδηγούσε σε φόρτιση της επιφάνειας και «θωράκισμα» του ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα το ιοντικό ρεύμα να μηδενιστεί. Για τον λόγο αυτό η εναπόθεση με συνεχές ρεύμα περιορίζεται στα αγώγιμα υλικά, όπως μέταλλα ή ντοπαρισμένους ημιαγωγούς [45].

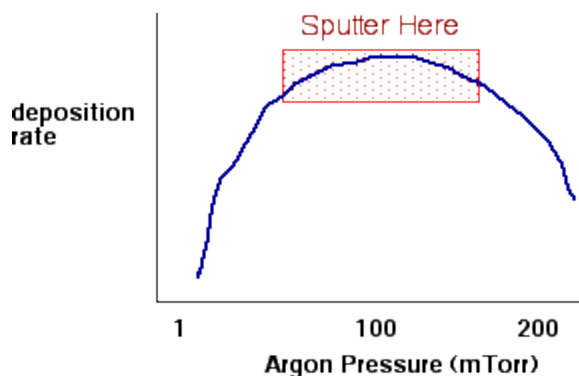
Οι εφαρμογές της DC ιοντοβολής είναι αρκετές καθώς χρησιμοποιείται ευρύτατα στην βιομηχανία ηλεκτρονικών, για την ανάπτυξη ημιαγώγιμων μερών και καρτών κυκλωμάτων (PCBs). Επίσης χρησιμοποιείται για επικάλυψη διάφορων επιφανειών, όπως για την επικάλυψη γυάλινων στοιχείων στην οπτική, π.χ. γυαλιά σε κιάλια ή τηλεσκόπια, σε διπλά τζάμια παραθύρων, για την επικάλυψη πλαστικών συσκευασιών με μεταλλικά στοιχεία, π.χ. σακουλάκια από σνακ, η μεταλλική επικάλυψη των CDs και DVDs, επικάλυψη σκληρών δίσκων υπολογιστή, επικάλυψη φωτοβολταϊκών κ.ά. [44].

2.4.4 Παράμετροι που επηρεάζουν την DC Ιοντοβολή

Ορισμένες από τις παραμέτρους που επηρεάζουν την εναπόθεση με ιοντοβολή με συνεχές ρεύμα είναι οι ακόλουθες [66]:

Στην περίπτωση της διαδικασίας εναπόθεσης με ιοντοβολή τα σωματίδια είναι αυτά που εξαχνώνονται από το στόχο και παρουσιάζουν μικρές τιμές της συχνότητας.

- i. Η πίεση του περιβάλλοντος αερίου (αργού) κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Η βέλτιστη εναπόθεση γίνεται με πίεση περίπου 100 mTorr. Στόχος μας είναι να έχουμε όσο το δυνατόν περισσότερα ιόντα αργού, χωρίς όμως να αυξάνουμε τα ουδέτερα άτομα του αργού. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 2.4.7) φαίνεται το εύρος των πιέσεων του αργού κατά το οποίο έχουμε βέλτιστη εναπόθεση.



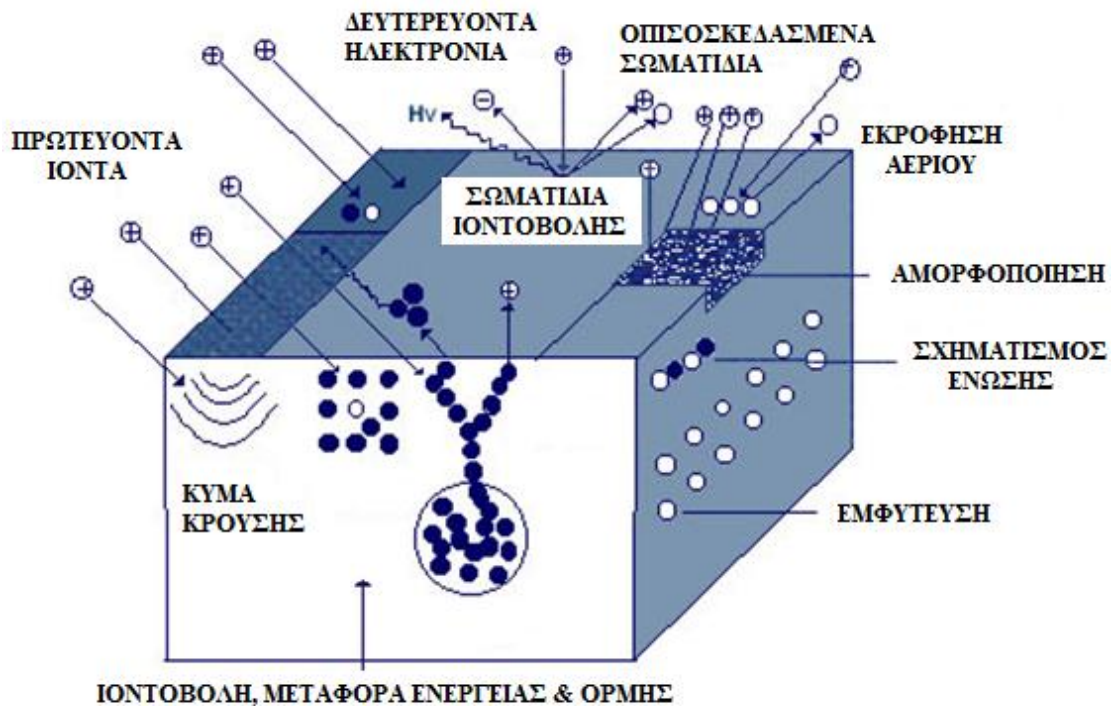
Σχήμα 2.4.7: Πίεση αργού και λόγος εναπόθεσης

- ii. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ομοιομορφία του αναπτυσσόμενου λεπτού υμενίου είναι ο τρόπος εισαγωγής στο θάλαμο εναπόθεσης του φέροντος αερίου. Η εισαγωγή του αερίου θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μη δημιουργούνται βαθμίδες πίεσης εντός του θαλάμου εναπόθεσης.
- iii. Πολύ μεγάλη σημασία έχει η τάση στην οποία γίνεται η ιοντοβολή. Συνήθως η τάση είναι -2 ως -5 kV.
- iv. Η θερμοκρασία του υποστρώματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει θερμοστοιχείο που μεταβάλλει την θερμοκρασία του υποστρώματος.
- v. Η ενέργεια των σωματιδίων.

2.4.5 Φυσικά και χημικά φαινόμενα στην διαδικασία της Ιοντοβολής

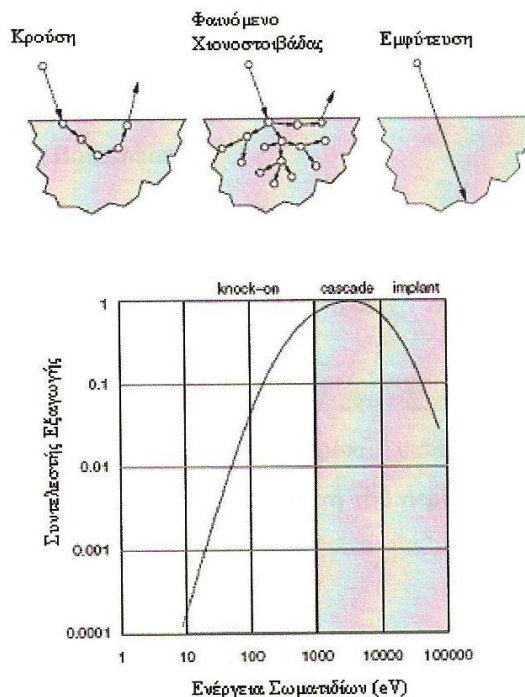
Όταν ένα ιόν προσκρούει στην επιφάνεια της καθόδου εκτός από τα άτομα του στόχου που αποβάλλονται και εναποτίθενται πάνω στα υποστρώματα, συμβαίνουν και άλλα δευτερεύοντα φαινόμενα που επηρεάζουν την ποιότητα των εναποτιθέμενων υμενίων. Μερικά από τα φαινόμενα αυτά αναφέρονται παρακάτω [38, 39].

- Εκπομπή δευτερευόντων ηλεκτρονίων και δευτερευόντων θετικών και αρνητικών ιόντων. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια και αρνητικά ιόντα απομακρύνονται από το στόχο λόγω της ύπαρξης ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου. Τα συγκεκριμένα σωματίδια κατά την διαδρομή τους καταναλώνουν μέρος την ενέργειάς τους στον ιονισμό ουδέτερων ατόμων του φέροντος αερίου ενώ, όταν φτάσουν στην άνοδο, η εναπομένουσα ενέργειά τους μετατρέπεται σε θερμότητα του αναπτυσσόμενου υμενίου. Από την άλλη πλευρά τα θετικά ιόντα αντί να μεταφέρουν την ενέργειά τους στο στόχο και να αναγκάσουν ουδέτερα σωματίδια να εξαχθούν από αυτόν, ανακλώνται, χάνουν το φορτίο τους και βομβαρδίζουν το αναπτυσσόμενο υμένιο. Το ποσοστό ανάκλασης είναι αντιστρόφως ανάλογο της ενέργειας βομβαρδισμού.



Σχήμα 2.4.8: Αλληλεπιδράσεις εξαιτίας του βομβαρδισμού με ιόντα [46]

- Εκπομπή ακτινοβολίας (φωτονίων και ακτίνων X). Η δημιουργία φωτονίων από το βομβαρδισμό μιας επιφάνειας με ιόντα ή ηλεκτρόνια, ή ως αποτέλεσμα αποδιέγερσης με εκπομπή ακτινοβολίας ιονισμένων σωματιδίων οδηγεί σε υποβάθμιση της ποιότητας του εναποτιθέμενου υμενίου. Εκτός από φωτόνια εκπέμπονται και ακτίνες X, χαρακτηριστικές του υλικού του στόχου. Ακτίνες X μπορούν να παραχθούν και στην επιφάνεια του υμενίου από δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν σ' αυτή.
- Συντελεστής εξαγωγής S. Ο συντελεστής εξαγωγής S αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο κατά τη διαδικασία εναπόθεσης με ιοντοβολή. Ορίζει τον αριθμό των ατόμων που εκπέμπονται από το στόχο για κάθε προσπίπτον ιόν. Είναι προφανές ότι εκφράζει τόσο το ρυθμό διάβρωσης του στόχου όσο και το ρυθμό εναπόθεσης του υλικού. Ο συντελεστής εξαγωγής σχετίζεται άμεσα με τη μεταφορά ενέργειας από τα προσπίπτοντα ιόντα στα άτομα του στόχου γι' αυτό και επηρεάζεται από τη μάζα και την ενέργεια του προσπίπτοντος ιόντος καθώς και από την δομή της επιφάνειας, ενώ δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία τους στόχου.



Σχήμα 2.4.9: Συντελεστής εξαγωγής S

Από το Σχήμα 2.4.9 φαίνεται ότι μέχρι τα 100eV της ενέργειας των προσπίπτοντων ιόντων ο συντελεστής εξαγωγής S αυξάνεται γραμμικά. Από τα 100eV και μέχρι τα 1.000eV ενέργεια ιόντων, επικρατούν οι καταλληλότερες συνθήκες για εναπόθεση. Με περαιτέρω αύξηση της ενέργειας ο συντελεστής εξαγωγής φθάνει σε κάποια μέγιστη τιμή όπου στην περιοχή εκείνη συμβαίνει ανακατάταξη των ατόμων σε μεγάλη κλίμακα και καταστροφή τους εξαιτίας κυρίως του μεγάλου βάθους διείσδυσης των ιόντων στην επιφάνεια του στόχου.

Σε υψηλότερες ενέργειες τα ιόντα που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν το φορτίο τους και εμφυτεύονται σ' αυτόν.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πειραματικά υπολογισμένοι συντελεστές εξαγωγής για διάφορα μέταλλα, οι οποίοι δεν ισχύουν στην περίπτωση που ο στόχος αποτελείται από ενώσεις ή κράμα [47, 48].

Η στοιχειομετρία του στόχου, που αποτελείται από περισσότερα του ενός στοιχεία, μεταβάλλεται κατά τη διαδικασία της ιοντοβολής λόγω του διαφορετικού συντελεστή εξαγωγής τού κάθε στοιχείου. Δημιουργείται λοιπόν ένα στρώμα με αλλοιωμένη χημική σύσταση, το οποίο προχωρεί ομοιόμορφα στο βάθος του στόχου καθώς αφαιρείται υλικό από την επιφάνεια.

- Πηγές μόλυνσης του εναποτιθέμενου υμενίου [4, 42]. Οι κύριες αιτίες μόλυνσης του εναποτιθέμενου υμενίου είναι τα παραμένοντα αέρια εντός του θαλάμου εναπόθεσης. Αυτά μπορεί να είναι:
 1. Υδρατμοί που δημιουργούνται κατά την αρχική άντληση του χώρου εναπόθεσης και τη δημιουργία κενού.
 2. Αποβολή αερίων από τα τοιχώματα του θαλάμου μετά το βομβαρδισμό τους.

3. Προσροφημένα αέρια στην επιφάνεια του στόχου τα οποία αποβάλλονται κατά τη διάσπασή του. Αρχικά αποβάλλονται τα προσροφημένα με φυσικό τρόπο, μετά τα χημειορροφημένα ενώ σε μεγαλύτερες ενέργειες αυτά που βρίσκονται παγιδευμένα σε κοιλότητες.
4. Λάδια από τις αντλίες που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία κενού.

Στην περίπτωση που τα άτομα που «μολύνουν» το υμένιο είναι χημικά ενεργά, η «μόλυνση» θα είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική ενώ για να εξαλειφθεί θα πρέπει να μειωθεί η μερική πίεση των αερίων που συντελούν στην «μόλυνση». Επιπλέον για να μειωθεί η επίδραση των παραπάνω αερίων θα πρέπει η ταχύτητα άντλησης του θαλάμου να είναι η μέγιστη δυνατή με ανάλογη αύξηση της ροής του φέροντος αερίου έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή πίεση στο θάλαμο.

Τέλος, υπάρχει ένα πλήθος άλλωνφαινομένων, όπως η διάχυση σωματιδίων σε βάθος στο εναποτιθέμενο υμένιο, οι αλλαγές στην κρυσταλλογραφία του υμενίου, η θέρμανση του στόχου από προσπίπτοντα ιόντα κ.ά. για τα οποία γίνεται εκτενής ανάλυση στην βιβλιογραφία¹.

2.4.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου ιοντοβολής

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η μέθοδος της ιοντοβολής εφαρμόζεται ευρύτατα τόσο σε ερευνητικό επίπεδο όσο και σε βιομηχανικό καθώς έχει πολλά πλεονεκτήματα:

- ✓ Υπάρχουν πολλοί παράμετροι ελέγχου κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, η προσαρμογή και τροποποίηση των οποίων μας επιτρέπει να αλλάξουμε και τις ιδιότητες του προς ανάπτυξη υμενίου.
- ✓ Είναι εύκολη στην χρήση λόγω των απλών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την εναπόθεση.
- ✓ Υλικά με πολύ υψηλό σημείο τήξης που δεν μπορούν να εναποτεθούν με άλλες μεθόδους σε συμβατικούς θαλάμους, όπως κεραμικά, πυρίμαχα, κ.ά., μπορούν πολύ εύκολα να εναποτεθούν με την μέθοδο της ιοντοβολής.
- ✓ Η συσκευή της ιοντοβολής δεν περιλαμβάνει κανένα θερμό μέρος γεγονός που μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε οποιοδήποτε αντιδρών αέριο επιθυμούμε, π.χ. οξυγόνο.
- ✓ Παρέχει τη δυνατότητα στοιχειομετρικής μεταφοράς του υλικού από το στόχο στο υπόστρωμα.
- ✓ Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε κάποιο αντιδρών αέριο, όπως χρησιμοποιήσαμε εμείς το οξυγόνο, ώστε να πετύχουμε τις επιθυμητές ιδιότητες στο προς ανάπτυξη υμένιο.

¹ Ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στις πηγές 38 και 46 για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την Ιοντοβολή.

- ✓ Η χρήση μιας περιστροφικής βάσης στήριξης των υποστρωμάτων («καρουζέλ») μας επιτρέπει να κάνουμε εναπόθεση έως τεσσάρων, για την δική μας συσκευή, υλικών, χωρίς να διακοπεί το κενό κατά την αλλαγή μεταξύ των στόχων.
- ✓ Με την χρήση μαγνήτη πίσω από τον στόχο κατά την διάρκεια της εναπόθεσης όχι μόνο αυξάνεται η κινητική ενέργεια των ιόντων αλλά ταυτόχρονα παγιδεύονται και φορτισμένα σωματίδια του στόχου, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα της επιφάνειας του υμενίου.
- ✓ Με την χρήση στόχων μεγάλης επιφάνειας πετυχαίνουμε ανάπτυξη υμενίων ομοιόμορφου πάχους πάνω σε μεγάλη επιφάνεια.
- ✓ Ελέγχουμε εύκολα το πάχος του υμενίου καθώς εξαρτάται άμεσα από το χρόνο εναπόθεσης.

Όπως κάθε άλλη μέθοδος, έτσι και η εναπόθεση με ιοντοβολή, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα:

- × Είναι δύσκολο να συνδυαστεί με μια άλλη μέθοδο εναπόθεσης καθώς δεν μπορούμε να γνωρίζουμε απόλυτα την κίνηση των ατόμων στο πλάσμα.
- × Ορισμένα υλικά (ιδιαίτερα οργανικά) αποικοδομούνται λόγω του ιοντικού βομβαρδισμού.
- × Ο ρυθμός εναπόθεσης είναι μικρός για ορισμένα υλικά.
- × Απαιτείται συγκεκριμένη διαμόρφωση του συστήματος εναπόθεσης για ορισμένα υλικά στόχων.
- × Είναι πιο δύσκολη layer-by-layer ανάπτυξη ενός υμενίου σε σχέση με την μέθοδο της πλάσμικης εναπόθεσης.
- × Σε ορισμένες περιπτώσεις χρήσης μέσου κενού παρατηρούνται ακαθαρσίες στην επιφάνεια του υμενίου που μπορεί να προέρχονται από εγκλωβισμό μικροποσοτήτων του περιβάλλοντος αερίου, (π.χ. αργού).
- × Προβλήματα που παρουσιάζονται λόγω της χρήσης ηλεκτρονίων e^- και ιόντων στην διαδικασία.
- × Μπορεί η χρήση μαγνήτη να έχει θετικά αποτελέσματα στην εναπόθεση αλλά αν το μαγνητικό φορτίο που εφαρμόζεται δεν έχει όσο τα δυνατόν πιο παράλληλες γραμμές, τότε το πλάσμα συγκεντρώνεται σε μια περιορισμένη περιοχή του στόχου, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται κρατήρας στον στόχο και να αποικοδομείται ολοένα περισσότερο υλικό.

2.5 Παλμική Εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition – PLD)

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνεια των NiO υμενίων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.

Με την παλμική εναπόθεση με laser αναπτύσσονται λεπτά υμένια από την αποδόμηση ενός ή περισσότερων στόχων που ακτινοβολούνται από μία εστιασμένη δέσμη παλμικού laser. Τα κύρια χαρακτηριστικά της PLD είναι:

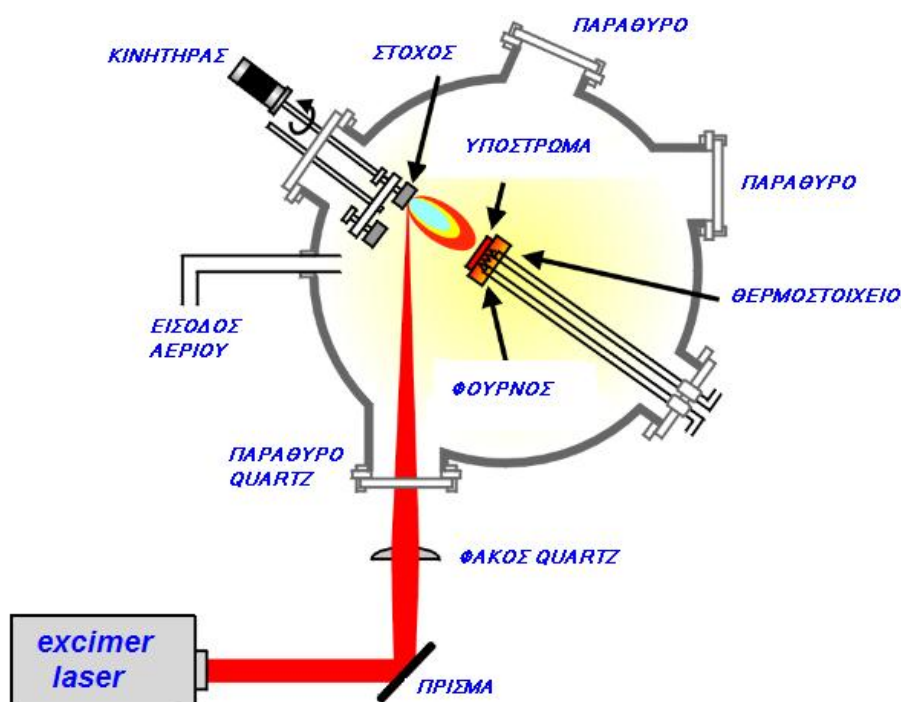
- 1) Η μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο υμένιο.
- 2) Η μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης (1nm/pulse).
- 3) Η δημιουργία σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.

2.5.1 Αρχές της μεθόδου Παλμικής Εναπόθεσης με Laser – PLD

Γενικά, η PLD είναι μία απλή τεχνική κατά την οποία χρησιμοποιείται η ενέργεια παλμών laser για την απομάκρυνση υλικού από την επιφάνεια ενός στόχου. Το υλικό που εξαερώνεται περιέχει ουδέτερα άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια και άλλου είδους σωματίδια και είναι γνωστό ως πλάσμα, επάγεται από δέσμη laser και εκτονώνεται, με ταχύτητες της τάξεως των 10^6 cm/s στο κενό, μακριά από την επιφάνεια του στόχου. Η ανάπτυξη του υμενίου προκύπτει πάνω σ' ένα υπόστρωμα, όπου το υλικό του πλάσματος συμπυκνώνεται [2].

Όπως και στην εναπόθεση με ιοντοβολή, υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος αριθμός μεταβλητών που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη σύνθεση των ιδιοτήτων του υμενίου, όπως είναι η θερμοκρασία και το είδος του υποστρώματος, η ροή ενέργειας κατά μήκος της δέσμης του laser ή η πίεση του περιβάλλοντος αερίου.

Μια τυπική διάταξη της PLD φαίνεται στο Σχήμα 2.5.1 που ακολουθεί.

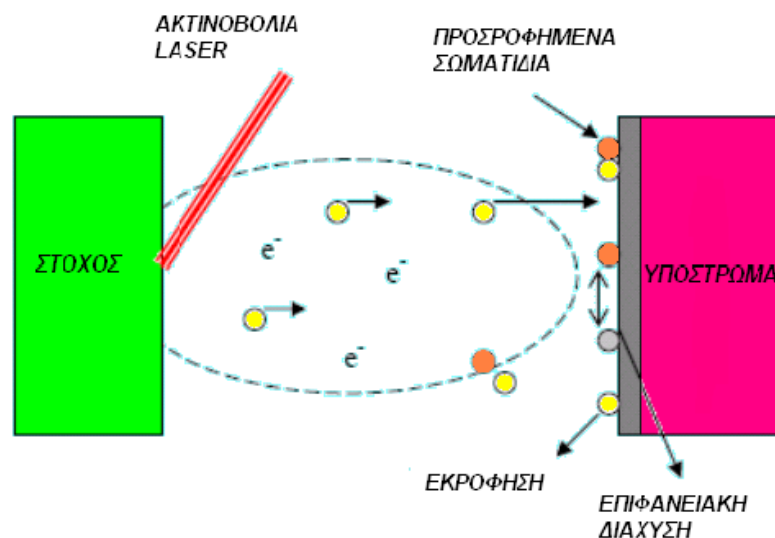


Σχήμα 2.5.1: Τυπική διάταξη εναπόθεσης υμενίων με laser

Η δέσμη laser παράγεται εκτός του θαλάμου εναπόθεσης. Τα οπτικά εξαρτήματα, όπως τα κάτοπτρα που κατευθύνουν τη δέσμη και οι φακοί που την εστιάζουν, είναι τοποθετημένα πριν την είσοδο στο θάλαμο, ενώ εντός του η δέσμη κατευθύνεται προς το στόχο. Για την επίτευξη ομοιόμορφης αποδόμησης του στόχου, αυτός μπορεί να μετατοπίζεται με την βοήθεια κατάλληλου μηχανικού κάθετα, οριζόντια ή και περιστροφικά, ενώ η δέσμη του laser παραμένει σταθερή. Απέναντι από το στόχο βρίσκεται το υπόστρωμα, τοποθετημένο σε κατάλληλη απόσταση [49].

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τις διεργασίες της PLD κατατάσσονται κατά χρονική σειρά και σύμφωνα με το είδος της αλληλεπίδρασης ως:

- Αλληλεπίδραση της δέσμης laser με το στόχο, έχοντας ως αποτέλεσμα την εκρηκτική φωτοαποδόμηση επιφανειακού στρώματος του στόχου, την παραγωγή του πλάσματος και πιθανόν την αλληλεπίδρασή του με τη διερχόμενη δέσμη.
- Ανισότροπηδιαβατική εκτόνωση του πλάσματος στο κενό ή σε αέριο και
- Αλληλεπίδραση των παραγόμενων σωματιδίων με την επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου [50].



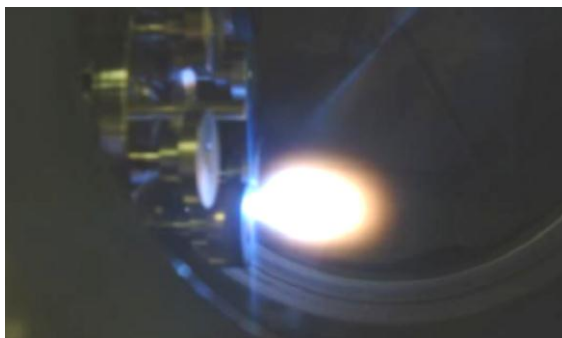
Σχήμα 2.5.2: Απεικόνιση της δημιουργίας λεπτού υμενίου με την μέθοδο PLD [51]

2.5.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου PLD

Η PLD είναι μία από τις σημαντικότερες και πιο διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης λεπτών υμενίων για τους εξής λόγους:

- ✓ Κατά την PLD πολλές παράμετροι μπορούν να μεταβάλλονται επιδρώντας στις ιδιότητες του υμενίου, όπως οι παράμετροι του laser και οι συνθήκες προετοιμασίας.
- ✓ Παρέχει τη δυνατότητα στοιχειομετρικής μεταφοράς του υλικού από το στόχο στο υπόστρωμα. Λόγω αυτού μπορεί να γίνει εναπόθεση όλων των ειδών των υλικών, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών και κεραμικών, ενώ βοηθά στην ανάπτυξη σύνθετων συστημάτων, όπως π.χ. αισθητήρων. Ειδικά για τα πολυμερή, η χημική τους δομή και το μήκος της αλυσίδας εξαρτάται από το μήκος κύματος και την ενέργεια του laser.
- ✓ Οι σχετικά μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης μπορούν να ελέγξουν το πάχος του υμενίου.
- ✓ Το παραγόμενο πλάσμα χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, η οποία διευκολύνει την ευκινησία των συστατικών στο υπόστρωμα και επιτρέπει την ανάπτυξη υλικών ακόμα και θερμοκρασία δωματίου.

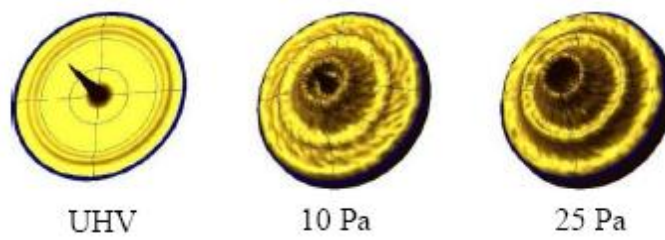
- ✓ Η δυνατότητα παραγωγής σωματιδίων σε μη χημική ισορροπία, επιτρέπει την παρασκευή νέων υλικών με μετασταθή συμπεριφορά, η οποία θα ήταν ανέφικτη με την ανάπτυξη σε περιβάλλον θερμοδυναμικής ισορροπίας.
- ✓ Η πηγή ενέργειας (laser) για τη μεταφορά του υλικού βρίσκεται έξω από το θάλαμο κενού, γεγονός το οποίο ελαχιστοποιεί τις ακαθαρσίες εντός του θαλάμου, ενώ παρέχει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης πολλών και διαφορετικών υλικών τα οποία μπορούν να εξατμιστούν με τη χρήση της ίδιας συσκευής laser, αλλάζοντας το μήκος κύματος κάθε φορά.
- ✓ Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντιδρών αέριο το οποίο διευκολύνει στη ρύθμιση των ιδιοτήτων του υμενίου.
- ✓ Δεν έχει παρουσιάσει προβλήματα άλλων τεχνικών που βασίζονται σε e^- ή ιόντα (π.χ. sputtering).
- ✓ Εξαιτίας του μικρού μεγέθους της δέσμης του εστιασμένου laser, η επιφάνεια του στόχου είναι μικρότερη από 1 cm^2 διευκολύνει στην παρασκευή σύνθετων δειγμάτων εμπλουτισμένων με ισότοπα μέσα στο εναποτιθέμενο φιλμ.
- ✓ Η χρήση ενός περιστροφικού εξαρτήματος, όπως αυτό που απεικονίζεται παρακάτω, καθιστά ικανή την εναπόθεση πολυστρωματικών υμενίων, χωρίς την απαίτηση να διακοπεί το κενό κατά την αλλαγή μεταξύ των υλικών και να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα περισσότεροι από ένας στόχοι [2].



Σχήμα 2.5.3: Περιστροφική βάση όπου μπορούν να τοποθετηθούν πολλοί και διαφορετικοί στόχοι

Η μέθοδος όμως παρουσιάζει και ορισμένα βασικά μειονεκτήματα, η αντιμετώπιση των οποίων αποτελεί αντικείμενο έρευνας όπως:

- × Η παραγωγή μακροσκοπικών σωματιδίων κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.
- × Η έως τώρα αδυναμία επίτευξης ομοιομορφίας πάχους του υμενίου σε μεγάλα επιστρώματα.
- × Πιθανή ετερογενής δομή, λόγω ανομοιομορφίας πλάσματος (ανάλογα με το υλικό).
- × Πιθανά ελαττώματα στην κρυσταλλογραφική δομή του υμενίου, τα οποία προκαλούνται από την πρόσκρουση των αποδομούμενων σωματιδίων, τα οποία έχουν πολύ υψηλές κινητικές ενέργειες.
- × Εάν στο θάλαμο χρησιμοποιείται αντιδρών αέριο, προκαλείται ανομοιομορφία στο πάχος και την επιφάνεια του υμενίου, Σχήμα 2.5.4.



Σχήμα 2.5.4: Αλλαγή στην επιφάνεια του υμενίου από την πίεση του αερίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν στα εργαστήρια για την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων του οξειδίου του νικελίου, την εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνειά τους και τον έλεγχο αυτών ως προς την ικανότητά τους να ανιχνεύουν υδρογόνο σε ελεγχόμενο περιβάλλον.

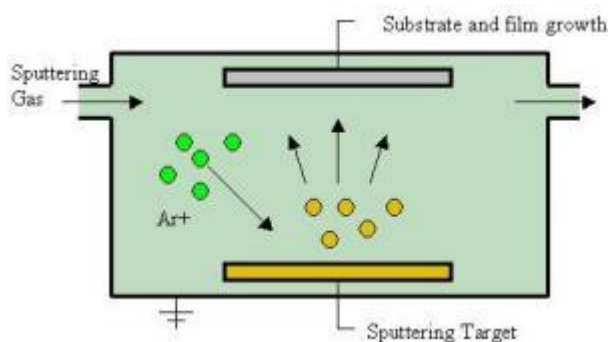
3.1 Η διάταξη Sputtering και τα υποσυστήματά της

Στην υποπαράγραφο αυτή γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης για την εναπόθεση λεπτών υμενίων με την μέθοδο της Ιοντοβολής με συνεχές ρεύμα και μαγνήτη (DC Magnetron Sputtering), η οποία βρίσκεται στην Μπρατισλάβα.

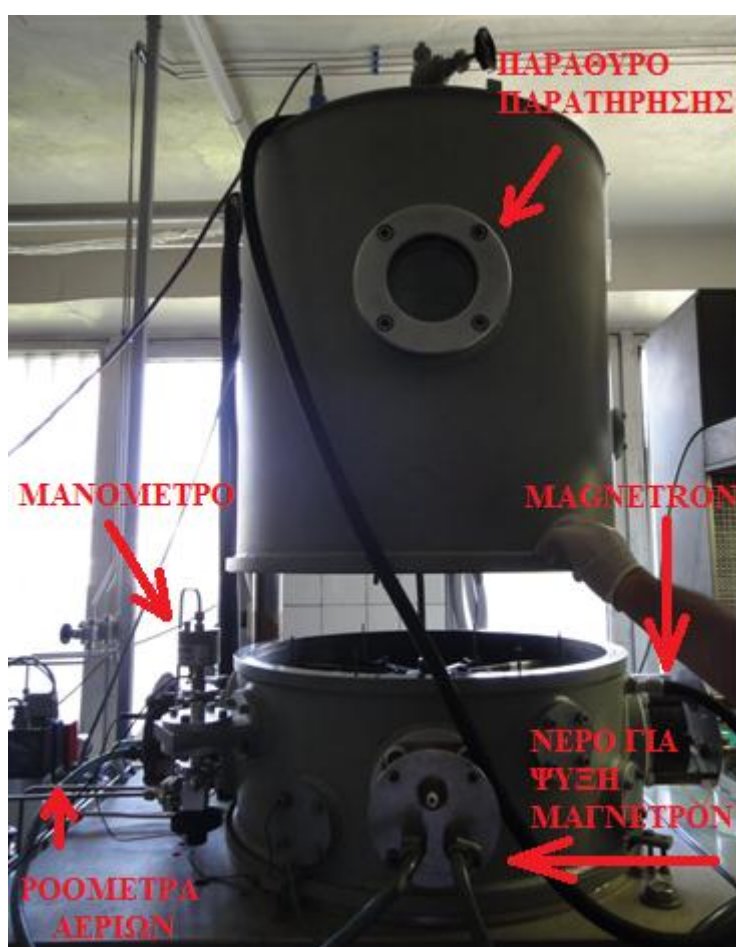
Για τις ανάγκες της διπλωματικής, αναπτύχθηκαν λεπτά υμένια οξειδίου του νικελίου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου με στόχο την ανίχνευση υδρογόνου. Οι εναποθέσεις έγιναν στο Slovak Technical University of Bratislava (STUBA), Faculty of Electrical Engineering and Information Technology (FEI), κατά την διάρκεια του 6-μηνιαίου προγράμματος Erasmus.

3.1.1 Εναπόθεση λεπτών υμενίων με Ιοντοβολή

Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.1.1) απεικονίζεται το σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης για την εναπόθεση με ιοντοβολή ενώ η εικόνα 3.1.2 είναι μια εξωτερική φωτογραφία του θαλάμου εναπόθεσης, όταν αυτός είναι ανοιχτός.



Σχήμα 3.1.1: Σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης Sputtering



Σχήμα 3.1.2: Εξωτερική φωτογραφία του θαλάμου εναπόθεσης με Ιοντοβολή

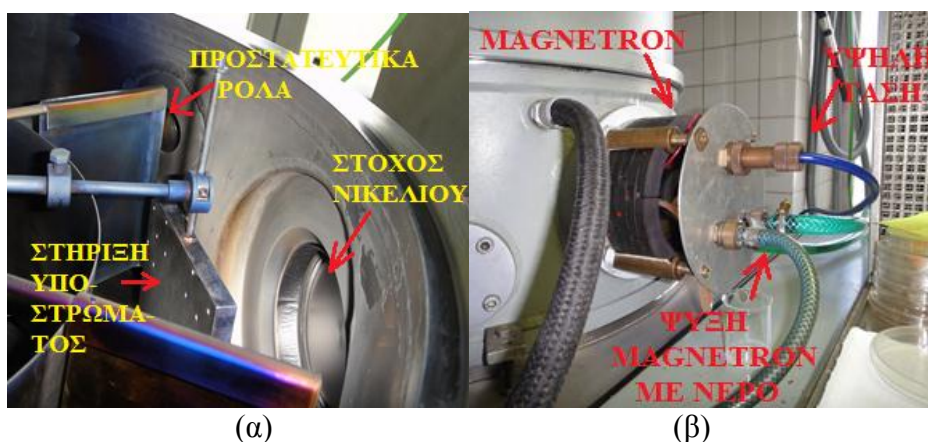
Στην φωτογραφία του θαλάμου εναπόθεσης απεικονίζεται ο ίδιος ο θάλαμος με το παράθυρο παρακολούθησης του πειράματος, ο κυκλικός μαγνήτης που είναι τοποθετημένος πίσω από τον στόχο, τα ροόμετρα από τα οποία ρυθμίζουμε την ροή των αερίων, αργού και οξυγόνου για το δικό μας πείραμα, και το μανόμετρο που μετρά την πίεση του θαλάμου. Αν κατηγοριοποιήσουμε λοιπόν τα όργανα της διάταξης, μπορούμε να πούμε ότι η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα παρακάτω υποσυστήματα:

1. Σύστημα παροχής τάσης, στόχος νικελίου και το Magnetron.

2. Θάλαμος εναπόθεσης υψηλού κενού, στον οποίο είναι τοποθετημένοι τέσσερις διαφορετικοί στόχοι. Επίσης εδώ βρίσκεται και ειδική βάση στην οποία στηρίζονται τα υποστρώματα – «καρουζέλ».
3. Όργανα μέτρησης της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου.
4. Όργανα εισαγωγής των αερίων.
5. Αντλίες κενού (περιστροφική και διαχύσεως).

1) Το σύστημα παροχής τάσης, στόχος νικελίου και το Magnetron.

Ένα τροφοδοτικό τροφοδοτεί με ρεύμα υψηλής τάσης τον στόχο Ni, διαμέτρου 76 mm. Πίσω από τον στόχο είναι τοποθετημένος ένας κυκλικός μαγνήτης για αύξηση της αποδοτικότητας της μεθόδου. Ο μαγνήτης ψύχεται συνεχώς με νερό.



Σχήμα 3.1.3: Ο στόχος Ni από το εσωτερικό του θαλάμου (α) και ο μαγνήτης όπως φαίνεται εξωτερικά του θαλάμου με τις παροχές νερού και ρεύματος (β)

2) Ο θάλαμος εναπόθεσης και η βάση στήριξης του υποστρώματος των υμενίων

Ο θάλαμος κενού έχει κυλινδρικό σχήμα και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα. Αποτελείται από δεκατέσσερα κυκλικά ανοίγματα περιμετρικά του. Σε τέσσερα από αυτά τα ανοίγματα είναι τοποθετημένοι οι τέσσερις διαφορετικοί στόχοι, ένας στόχος πλατίνας Pt, ένας στόχος Νικελίου Ni, ένας στόχος Τιτανίου Ti και ένας στόχος Αλουμινίου Al. Τα υπόλοιπα χρησιμοποιούνται για άλλες διαδικασίες, όπως για την παρατήρηση της εναπόθεσης που λαμβάνει χώρα μέσα στο θάλαμο, την ελεγχόμενη είσοδο των διαφόρων αερίων κ.ά.

Στον θάλαμο είναι επίσης τοποθετημένα όργανα μέτρησης της πίεσης και αντλίες κενού οι οποίες βρίσκονται στο κάτω μέρος του.



Σχήμα 3.1.4: Το εσωτερικό του θαλάμου εναπόθεσης και η βάση στήριξης των υποστρωμάτων

Τέλος, στο εσωτερικό του θαλάμου βρίσκεται ένα «καρουζέλ» στο οποίο τοποθετούνται οι βάσεις στήριξης των υποστρωμάτων. Το «καρουζέλ» έχει την δυνατότητα να αλλάζει θέση χειροκίνητα ώστε να μπορούμε τελικά να τοποθετήσουμε το υπόστρωμα μπροστά από όλους τους στόχους. Τα υποστρώματα τοποθετούνται παράλληλα με τον στόχο και σε απόσταση 75 mm. Η απόσταση αυτή μπορεί να μεταβάλλεται καθώς, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1.4, μεταβάλλεται το μήκος του στηρίγματος.

3) Τα όργανα μέτρησης της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου

Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε συνεχώς την πίεση που υπάρχει στο εσωτερικό του θαλάμου εναπόθεσης. Για τον λόγο αυτό υπάρχουν ψηφιακά όργανα μέτρησης της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου (μανόμετρο Σχήμα 3.1.2).

4) Όργανα εισαγωγής των αερίων

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1.2 υπάρχουν δύο ροόμετρα μάζας με τα οποία ρυθμίζεται η ροή των αερίων στον θάλαμο εναπόθεσης. Πριν και μετά το ροόμετρα υπάρχουν επίσης και βαλβίδες για μεγαλύτερο έλεγχο.

5) Οι αντλίες κενού

Για την εναπόθεση λεπτών υμενίων με την μέθοδο της Ιοντοβολής πρέπει να δημιουργήσουμε από πριν κενό εντός του θαλάμου. Για τον λόγο

αυτό χρησιμοποιούμε τον συνδυασμό δύο αντλιών, μια περιστροφική και μια αντλία διαχύσεως, που βρίσκονται στο κάτω μέρος του θαλάμου.

Η περιστροφική αντλία λειτουργεί αποδοτικά, λόγω κατασκευής της σε πιέσεις από 10^3 έως και 10^{-2} mbar ενώ η αντλία διαχύσεως ονομάζεται και αντλία υψηλού κενού καθώς λειτουργεί σε πιέσεις από 10^{-2} mbar μέχρι και 10^{-6} mbar.

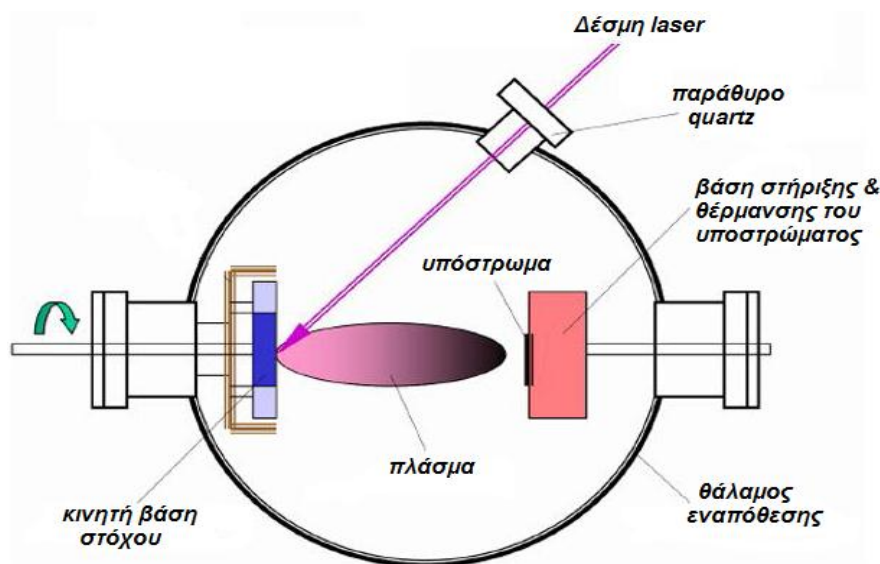
3.2 Η διάταξη PLD και τα υποσυστήματά της

Στη παράγραφο αυτή γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης και της πειραματικής διαδικασίας για την εναπόθεση των λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με laser.

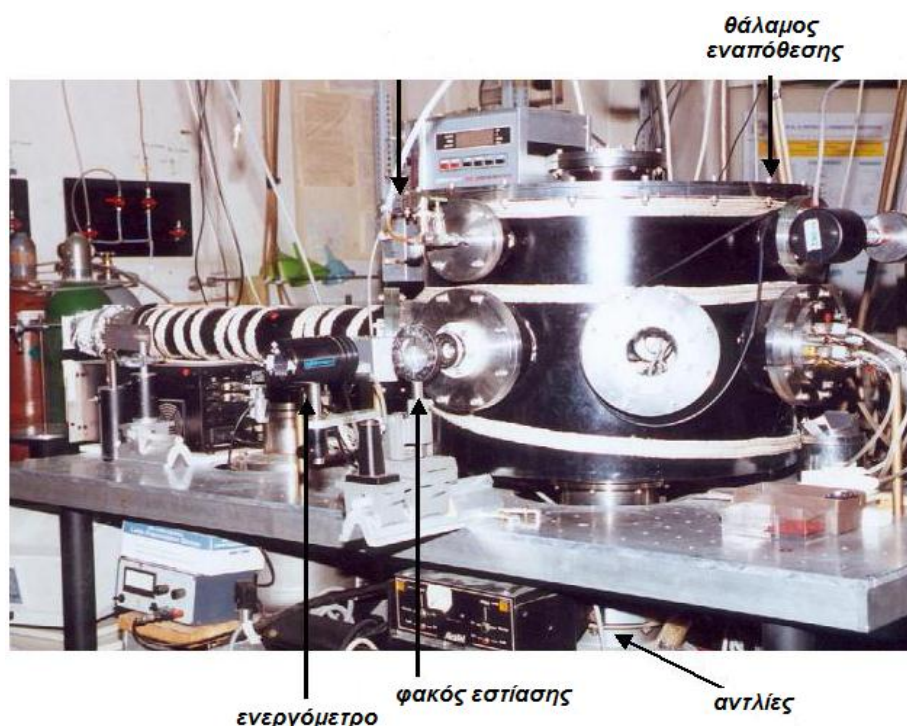
Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής η μέθοδος PLD χρησιμοποιήθηκε για να γίνει εναπόθεση νανοδομημένων χρυσού πάνω στα σε λεπτά υμένια οξειδίου του Νικελίου με στόχο την βελτίωση της ικανότητάς τους ως προς την ανίχνευση υδρογόνου. Οι εναποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε ιδιοκατασκευασμένο σύστημα PLD, εγκατεστημένο στο Ινστιτούτο Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Τεχνικών και Εφαρμογών laser.

3.2.1 Εναπόθεση λεπτών υμενίων με laser

Στις ακόλουθες εικόνες φαίνονται το σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης (Σχήμα 3.2.1) καθώς και μια φωτογραφία εξωτερικά του θαλάμου για την εναπόθεση νανοδομημένων με το laser (Σχήμα 3.2.2).



Σχήμα 3.2.1: Σχηματική παράσταση της πειραματικής διάταξης για την εναπόθεση με laser



Σχήμα 3.2.2: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης PLD εξωτερικά

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα παρακάτω υποσυστήματα τα οποία θα παρουσιαστούν εκτενέστερα στην συνέχεια:

1. Excimerlaser υπεριώδους ακτινοβολίας και γεννήτρια παλμών του laser.
2. Θάλαμος εναπόθεσης υψηλού κενού, στον οποίο τοποθετούνται ο στόχος και το υπόστρωμα.
3. Κινητή βάση, στην οποία τοποθετείται ο στόχος.
4. Συσκευή για τη θέρμανση και στήριξη του υποστρώματος.
5. Όργανα μέτρησης της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου.
6. Περιστροφικές αντλίες και αντλίες διαχύσεως.

1) Το Excimer laser

Ο όρος excimerlaser προέρχεται από τη σύντμηση των λέξεων «exciteddimer», που σημαίνει διεγερμένο διμερές.

Το excimerlaser ανήκει στην κατηγορία των laser, όπου το ενεργό μέσο είναι αέριο μίγμα. Για τη λειτουργία του χρησιμοποιείται συνήθως συνδυασμός ενός ευγενούς αερίου (αργό, κρυπτό, ξένο) και ενός αλογόνου (φθόριο, χλώριο). Οι πιέσεις των δύο αυτών συστατικών ανέρχονται από μερικές δεκάδες μέχρι μερικές εκατοντάδες Torr. Το μίγμα συμπληρώνεται με ήλιο (He) και σε μερικές περιπτώσεις με νέον (Ne), μέχρι η συνολική πίεση να φθάσει μερικές ατμόσφαιρες.

2) Ο θάλαμος εναπόθεσης

Ο θάλαμος κενού της μεθόδου PLD έχει κυλινδρικό σχήμα και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα. Αποτελείται από δεκατέσσερα κυκλικά

ανοίγματα (φλάντζες) περιμετρικά του. Σε μία από αυτές στηρίζεται ένα παράθυρο από χαλαζία και χρησιμοποιείται για την είσοδο της δέσμης του laser (μπροστά από το οποίο βρίσκεται ο συγκεντρωτικός φακός), ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποιούνται για ποικίλες διαδικασίες, όπως για την παρατήρηση της εναπόθεσης που λαμβάνει χώρα μέσα στο θάλαμο, την ελεγχόμενη είσοδο του αερίου οξυγόνου διαμέσου βαλβίδων ακριβείας, την είσοδο των καλωδίων θέρμανσης του φούρνου για τη θέρμανση του υποστρώματος κ.ά.

Επίσης, παρέχεται η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης των αναπτυσσόμενων υμενίων με τη χρήση φασματογράφου μάζας χρόνου τύπου πτήσης και *insitu* μελέτη του πλάσματος με τη βοήθεια οπτικής ίνας, η οποία συγκεντρώνει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία των σωματιδίων του πλάσματος. Στη συνέχεια, αυτή αναλύεται σε φασματομέτρο, καταγράφεται και μελετάται.

Η εναπόθεση του λεπτού υμενίου(νανοσωματιδίων χρυσού για την περίπτωση μας) δύναται να γίνει είτε σε υψηλό κενό, όπως στην παρούσα εργασία, είτε με ροή οξυγόνου (στην περίπτωση της εναπόθεσης οξειδίου κάποιου μετάλλου) σε συγκεκριμένη πίεση, που διατηρείται σταθερή με δυναμικό τρόπο.

Το κενό και η ροή του οξυγόνου ρυθμίζονται από τις αντλίες που βρίσκονται κάτω από το θάλαμο και τη βαλβίδα ακριβείας εισαγωγής του οξυγόνου. Επίσης, μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης τοποθετείται ο στόχος και το υπόστρωμα, σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους.

3) Η βάση εναπόθεσης του στόχου

Ο προς αποδόμηση στόχος τοποθετείται σε μία κινητή βάση, η οποία έχει τη δυνατότητα να κινείται σε δύο διαστάσεις (x, y) κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσής του από το laser, είναι συνδεδεμένη με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και ελέγχεται μέσω ενός προγράμματος (NEAT). Μέσω του προγράμματος αυτού καθορίζεται η κίνηση της βάσης στην οριζόντια και κάθετη διεύθυνση, εκτελώντας σχήμα μαιάνδρου.

Η κίνηση του στόχου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης είναι απαραίτητη, καθώς έτσι επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αποδόμησή του και η αποφυγή σχηματισμού κρατήρα, ο οποίος θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των σωματιδίων που θα εκπέμπονταν προς το υπόστρωμα, αλλά και τη διάτρηση του στόχου.

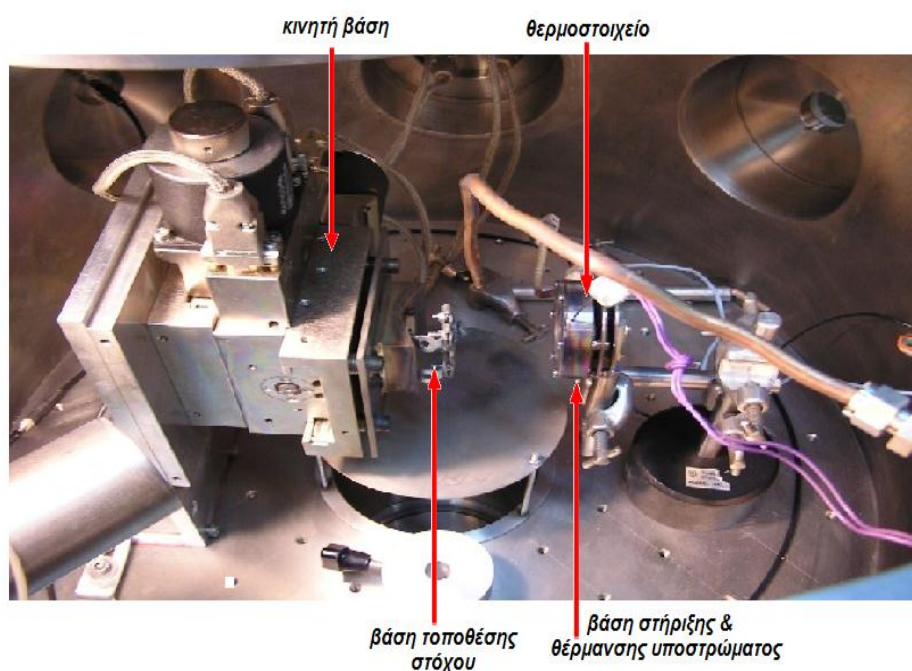
4) Η συσκευή για την θέρμανση και τη στήριξη του υποστρώματος

Σε απόσταση 50mm από το στόχο τοποθετείται παράλληλα με την κινητή βάση του στόχου, η επιφάνεια στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος. Η PLD είναι μία μέθοδος εναπόθεσης που δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης λεπτών υμενίων καλής ποιότητας, ακόμα και χωρίς θέρμανση, όπως έγινε και για τα προς μελέτη υμένια. Παρόλα αυτά, δεν είναι λίγες οι φορές που η θέρμανση του υποστρώματος κρίνεται απαραίτητη κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Στο Σχήμα 3.2.3 που ακολουθεί φαίνεται η συσκευή στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος.



Σχήμα 3.2.3: Σχηματική διάταξη της βάσης στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος

Το Σχήμα 3.2.4 είναι μια φωτογραφία της διάταξης των προαναφερθέντων εξαρτημάτων, όπως τοποθετούνται μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης.



Σχήμα 3.2.4: Φωτογραφία του εσωτερικού του θαλάμου εναπόθεσης με όλα τα στοιχεία στήριξης

5) Μετρητές πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου εναπόθεσης

Η μέτρηση της πίεσης στο θάλαμο γίνεται με τα αναλογικά όργανα Pirani και Penning για πιέσεις $10^5 - 10^{-1}$ και $10^{-1} - 10^{-4}$ Pa αντίστοιχα. Για την ακριβή μέτρηση της πίεσης, σημαντικό παράγοντα για την εναπόθεση ιδίως όταν αυτή λαμβάνει

χώρα σε περιβάλλον O_2 , χρησιμοποιείται ψηφιακό μανόμετρο baratron, με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων στην κλίμακα των mbar.

6) Αντλίες κενού

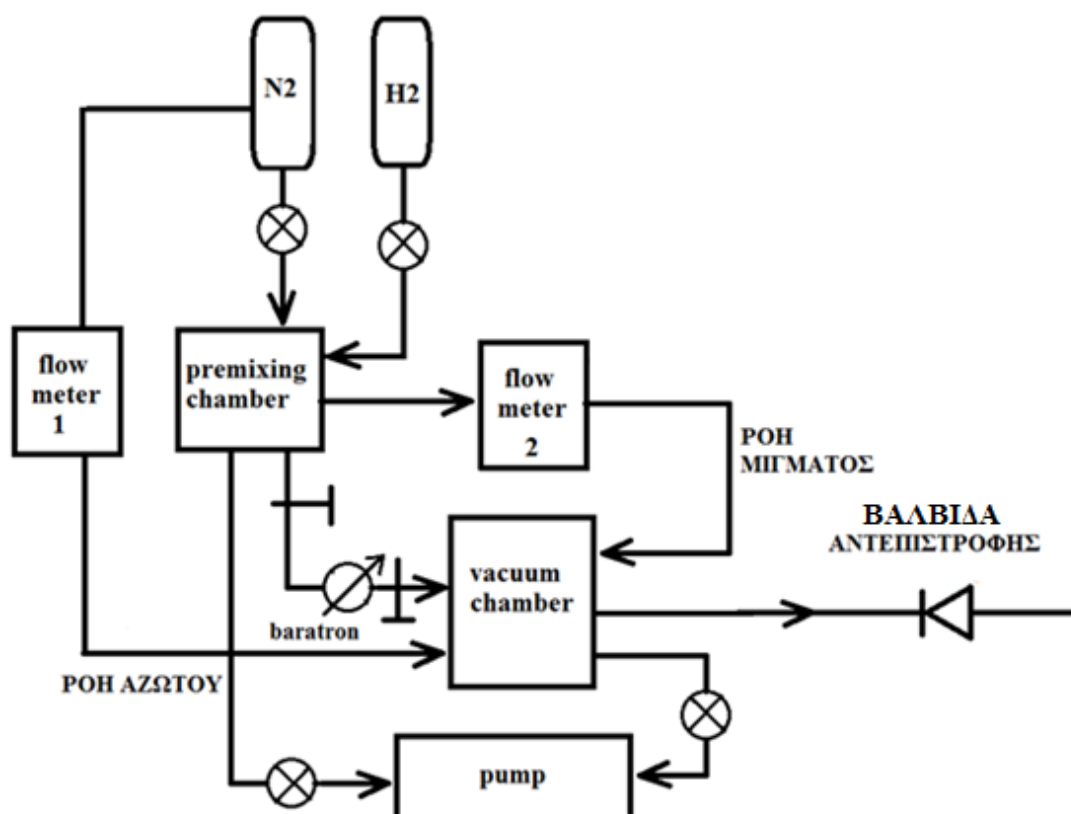
Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση της εναπόθεσης με Ιοντοβολή, το κενό μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλιών, που βρίσκονται κάτω από το θάλαμο, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2.2. Στην πειραματική διάταξη εναπόθεσης με laser, που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία, υπάρχουν δύο συστήματα αντλιών, καθένα από τα οποία αποτελείται από δύο αντλίες: μία περιστροφική και μία αντλία διαχύσεως. Όμοια με πριν, η περιστροφική αντλία λειτουργεί σε πιέσεις από 10^3 έως και 10^{-2} mbar ενώ η αντλία διαχύσεως λειτουργεί σε πιέσεις από 10^{-2} mbar μέχρι και 10^{-6} mbar.

3.3 Διάταξη Ανίχνευσης Υδρογόνου

Ο σκοπός της δημιουργίας των λεπτών υμενίων NiO είναι να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες ανίχνευσης υδρογόνου H_2 . Για τον λόγο αυτό έγιναν κάποιες βελτιώσεις στην ήδη υπάρχουσα εγκατάσταση ανίχνευσης αερίων του Εργαστηρίου Τεχνικών και Εφαρμογών laser του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

Η διάταξη αποτελείται από τρία μέρη, τα οποία απεικονίζονται και στο ακόλουθο σχηματικό διάγραμμα (Σχήμα 3.3.1):

- 1) Ένα σύστημα κενού, το οποίο απαρτίζουν ο θάλαμος και οι αντλίες κενού.
- 2) Ένα σύστημα διαχείρισης αερίων με ροόμετρα ακριβείας.
- 3) Ένα σύνολο ηλεκτρονικών οργάνων.



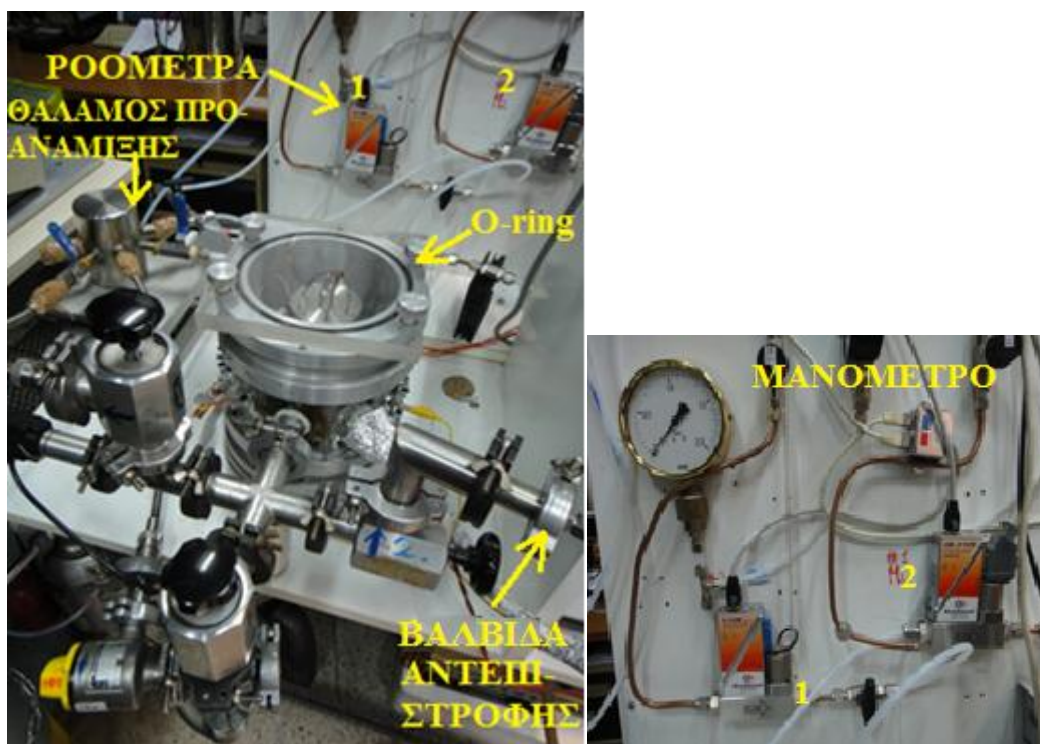
Σχήμα 3.3.1: Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης ανίχνευσης

1. Το σύστημα κενού: ο θάλαμος κενού είναι κυλινδρικός, φτιαγμένος από αλουμίνιο, έχει χωρητικότητα 3lt και διαθέτει τέσσερα παράθυρα.

Στη μια έξοδο του είναι συνδεδεμένος ένας μεταλλικός σύνδεσμος σχήματος σταυρού, που συνδέει το θάλαμο με την αντλία baratron και με τα όργανα μέτρησης της πίεσης piranikai renningγια την μέτρηση των πολύ χαμηλών πιέσεων. Μια άλλη φλάντζα επιτρέπει την σύνδεση με τα ηλεκτρονικά όργανα μέσω επαφών εντός και εκτός του θαλάμου.

Ο θάλαμος είναι επίσης συνδεδεμένος με το σύστημα διαχείρισης αερίων. Η εισαγωγή των αερίων γίνεται μέσω ροομέτρων, όπως αναφέρεται και στην συνέχεια.

Εντός του θαλάμου τοποθετείται το προς μελέτη δείγμα τοποθετημένο οριζόντια, σε κατάλληλη βάση στήριξης και θέρμανσης.



Σχήμα 3.3.2: Φωτογραφία του θαλάμου δοκιμών και των ροομέτρων

Η επισφράγιση του θαλάμου έγινε από πάνω με ένα κομμάτι plexiglass το οποίο στερεώθηκε με τέσσερις βίδες. Για καλύτερη στεγανότητα είναι τοποθετημένο ελαστικό O-ring στο χείλος του θαλάμου.

2. Το σύστημα διαχείρισης των αερίων: η εισαγωγή των αερίων ελέγχεται από τα ροόμετρα μάζας EL-FLOW της Bronkhorst. Ο έλεγχος ατμόσφαιρας εντός του θαλάμου είναι πολύ σημαντικός καθώς για να δημιουργηθούν κατάλληλες συνθήκες για τη μελέτη των δειγμάτων ως αισθητήρες υδρογόνου, απαιτούνται πολύ μικρές ροές κατά την πλήρωση (ακριβής αναλογία αζώτου με το προς ανίχνευση αέριο). Αυτόν ακριβώς το σκοπό εξυπηρετούν και τα ροόμετρα μάζας που έχουν τοποθετηθεί στην διάταξη.

Το ένα ροόμετρο χρησιμοποιείται για να ελέγχουμε την ροή αζώτου στον θάλαμο κατά την διάρκεια των πειραμάτων, ενώ το δεύτερο για να ελέγχουμε την ροή του μίγματος αζώτου-υδρογόνου από τον θάλαμο προ-ανάμιξης στην περίπτωση όπου θέλουμε να κατεβούμε ακόμη χαμηλότερα σε περιεκτικότητες υδρογόνου (Σχήμα 3.3.2).

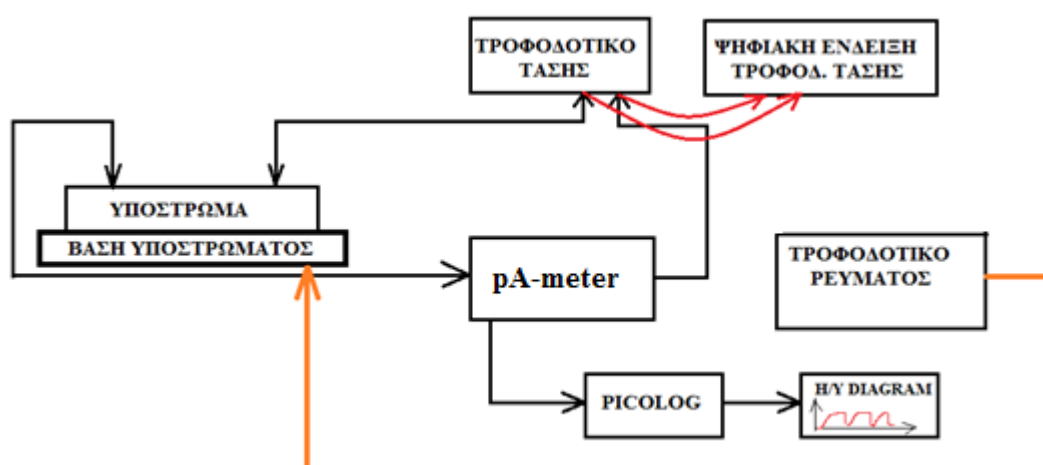
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η εισαγωγή των αερίων γίνεται πρώτα σε έναν θάλαμο προ-ανάμιξης, φτιαγμένο από χάλυβα, χωρητικότητας 0,4 lt κατά προσέγγιση (Σχήμα 3.3.2). Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε καθαρό άζωτο N_2 , για ιατρική χρήση, ενώ το προς ανίχνευση αέριο ήταν καθαρό υδρογόνο.

3. Το σύνολο των ηλεκτρικών οργάνων: τα ηλεκτρονικά που χρησιμοποιούνται στην διάταξη ανίχνευσης είναι τα ακόλουθα:
 - Μιαπηγές σταθερού ρεύματος Delta (15 V / 3A) για την παροχή ρεύματος στο θερμαντικό μέσο του αισθητήρα.

- Ένα αμπερόμετρο Thurlby για την ακριβή μέτρηση του ρεύματος της πηγής.
- Μια πηγή σταθερής τάσης Delta 1V και ένα βολτόμετρο ακριβείας Hameg για την μέτρηση της αντίστοιχης τάσης στο ύκλωμα του αισθητήρα.
- Ένα pico-αμπερόμετρο Keithley, για την μέτρηση του ρεύματος δια μέσου του αισθητήρα.
- Ένα τροφοδοτικό τάσης για την ρύθμιση και τον έλεγχο των ροομέτρων.



Σχήμα 3.3.3: Τα ηλεκτρονικά της διάταξης ανίχνευσης



Σχήμα 3.3.4: Σχηματικό διάγραμμα των ηλεκτρονικών της εγκατάστασης ανίχνευσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

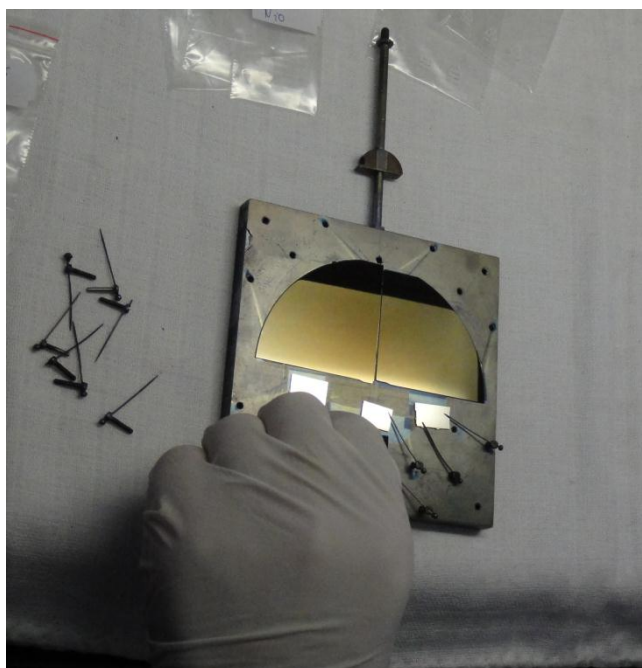
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η διαδικασία ανάπτυξης των λεπτών υμενίων οξειδίου του νικελίου με την μέθοδο DCReactiveSputtering καθώς και η διαγνωστική μελέτη τους. Γίνεται μια μικρή αναφορά για κάθε όργανο που χρησιμοποιήθηκε και έπειτα παραθέτονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις που έγιναν.

4.1 Ανάπτυξη υμενίων με ιοντοβολή

Τα υμενία οξειδίου του νικελίου αναπτύχθηκαν με την μέθοδο της dc reactive magnetron sputtering σε θερμοκρασία δωματίου. Κάνοντας μια μικρή αναδρομή στους όρους που παρουσιάστηκαν στο δεύτερο κεφάλαιο ο όρος «dc reactive magnetron sputtering» σημαίνει πως έχουμε την μέθοδο της ιοντοβολής κατά την οποία εφαρμόζουμε συνεχή τάση – dc sputtering – στα ηλεκτρόδια (αρνητικό δυναμικό στην κάθοδο – στόχο και θετικό στην άνοδο – υποστρώμα). Έτσι τα ιόντα τους Ar^+ επιταχύνονται προς την κάθοδο, προσπίπτουν πάνω στον στόχο και αποκολλούν άτομα αυτού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργείται μια ροή από άτομα από το υλικό του στόχου, που κινούνται προς την άνοδο και έτσι επιτυγχάνεται η εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Επίσης χρησιμοποιήσαμε μαγνήτη – magnetron για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα ενώ η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως reactive γιατί χρησιμοποιήσαμε και οξυγόνο O_2 μαζί με το αργό Ar καθώς θέλαμε να δημιουργήσουμε οξείδια.

Ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένας κυκλικός δίσκος νικελίου, διαμέτρου 76 mm και καθαρότητας 99,95%. Η διαδικασία ανάπτυξης των υμενίων παρουσιάζεται παρακάτω:

1. Αρχικά τοποθετήσαμε τα υποστρώματα σε ειδική βάση η οποία «κρεμάται» από ένα οριζόντιο τμήμα του καρουζέλ, εντός του θαλάμου εναπόθεσης. Η στήριξη των υποστρωμάτων έγινε με ειδικές πινέζες, όπως φαίνεται και παρακάτω (Σχήμα 4.1.1).



Σχήμα 4.1.1: Η βάση στήριξης των υποστρώματων

Δημιουργήσαμε δύο ομάδες υμενίων με διαφορετικό υπόστρωμα. Η μια ομάδα έχει υπόστρωμα από οξειδωμένο πυρίτιο (Si/SiO_2) ενώ η άλλη έχει υπόστρωμα από καθαρό γυαλί 1737. Όλες οι άλλες παράμετροι είναι ίδιες.

2. Τοποθετήσαμε τα υποστρώματα με τις βάσεις στήριξης στο καρουζέλεντς του θαλάμου, σε απόσταση 75 mm από τον στόχο. Αρχικά τα υποστρώματα δεν βρίσκονταν μπροστά από τον στόχο, ενώ μάλιστα προφυλάσσονταν με χωρίσματα (προστατευτικά ρολά), από τα δεξιά και τα αριστερά.
3. Δημιουργήσαμε κενό ($2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$) στον θάλαμο με την χρήση μιας περιστροφικής και μιας αντλίας διαχύσεως.
4. Πριν αρχίσει η εναπόθεση, κάναμε sputtering στο κενό για να «καθαρίσει» ο στόχος μας από τυχόν οξειδία που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνειά του. Για να προστατευτούν τα υποστρώματα από τις ακαθαρσίες, ήταν στραμμένα σε άλλη θέση και όχι μπροστά από τον στόχο και προστατεύονταν με ειδικά χωρίσματα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.
5. Στην συνέχεια έγινε η εισαγωγή των αερίων στον θάλαμο. Η επιθυμητή ολική πίεση των αερίων ήταν 0,60 Pa και αυτή του οξυγόνου ήταν 0,18 Pa καθώς θέλουμε μια αναλογία περίπου 25% οξυγόνο ως προς το συνολικό μίγμα αερίων. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καθαρό αργό 99,995% και καθαρό οξυγόνο 99,99%. Η ισχύς της ιοντοβολής ήταν 600 W.
6. Αφού σταθεροποιήθηκε η ολική πίεση στα 0,60 Pa, στρέψαμε την βάση στήριξης κατά τέτοια φορά ώστε τα έρθουν τα υποστρώματα απέναντι, παράλληλα με τον στόχο νικελίου.
7. Έπειτα κάναμε εναπόθεση για 30 sec σε περιβάλλον αργού και οξυγόνου. Όλη η διαδικασία έγινε με το υπόστρωμα σε θερμοκρασία δωματίου.

Στους Πίνακες 4.1 και 4.2 παρατίθενται οι λεπτομέρειες για κάθε υμένιο ξεχωριστά καθώς μπορεί να δημιουργήθηκαν όλα με τις ίδιες συνθήκες εναπόθεσης αλλά ορισμένα, μετά την εναπόθεση, υπέστησαν ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.0.1: Λεπτομέρειες υμενίων με υπόστρωμα γυαλιού

Υπόστρωμα	Υμένιο	Υλικό	Θερμοκρασία Ανόπτησης	Χρόνος Ανόπτησης	Αέριο Ανόπτησης
Γυαλί	11/12-1	NiO	asdeposited		
Γυαλί	11/12-2	NiO	300 °C	1 h	N ₂
Γυαλί	11/12-3	NiO	400 °C	1 h	N ₂
Γυαλί	11/12-4	NiO	500 °C	1 h	N ₂

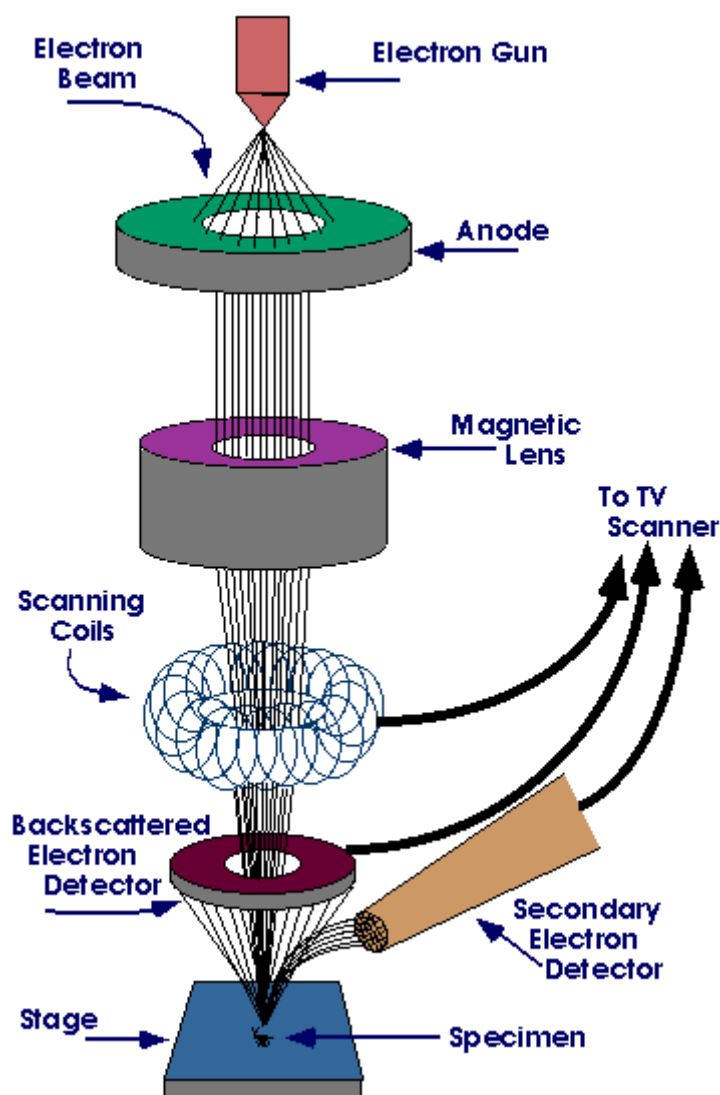
Πίνακας 4.0.2: Λεπτομέρειες υμενίων με υπόστρωμα πυριτίου

Υπόστρωμα	Υμένιο	Υλικό	Θερμοκρασία Ανόπτησης	Χρόνος Ανόπτησης	Αέριο Ανόπτησης
Si/SiO ₂	10/26-1	NiO	asdeposited		
Si/SiO ₂	10/26-8	NiO	400 °C	1 h	N ₂
Si/SiO ₂	10/26-4	NiO	500 °C	1 h	N ₂

4.2 Διαγνωστική μελέτη – Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (ScanningElectronMicroscope – SEM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών και, σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης, για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών του υπό παρατήρηση υμενίου. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έχει μοναδικές δυνατότητες ανάλυσης επιφανειών, με μεγεθύνσεις που φτάνουν θεωρητικά τις 800.000 φορές [52].

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.2.1, παράγεται μια δέσμη ηλεκτρονίων στο κενό (πρωτογενή ηλεκτρόνια e^-), η οποία συγκεντρώνεται και εστιάζεται στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη e^- και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνειά του ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται, για να δημιουργήσουν οπτικό σήμα [53].

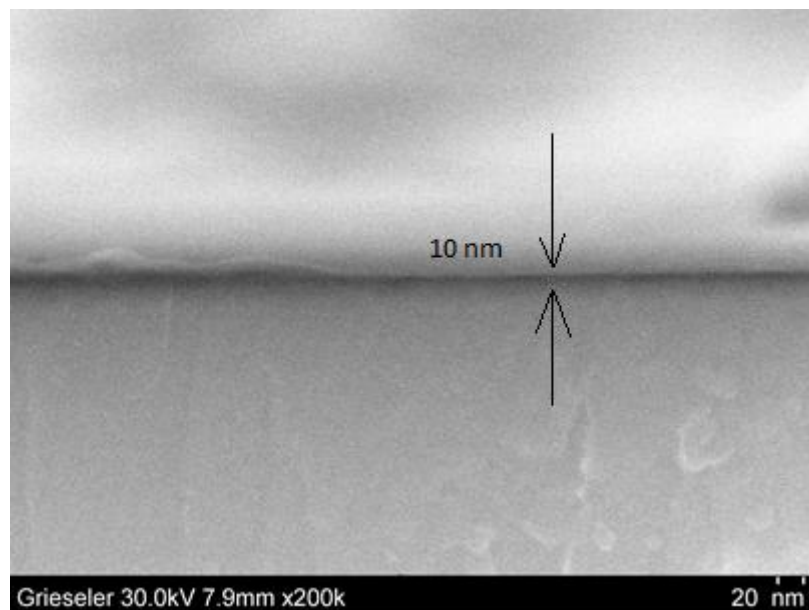


Σχήμα 4.2.1: Σχηματικό διάγραμμα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [54]

Εμείς χρησιμοποιήσαμε το SEM για τον υπολογισμό του πάχους του υμενίου. Έτσι λοιπόν πάρθηκε η ακόλουθη φωτογραφία από ένα εκ των υμενίων και πιο συγκεκριμένα από υμένιο ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου, το οποίο θερμάνθηκε στους 500°C για μία ώρα (sample 10/26-4).

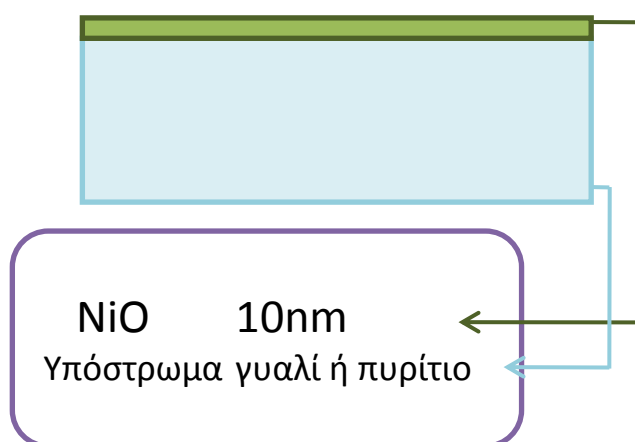
Οι μετρήσεις έγιναν στο Ilmenau University of Technology, Institute of Materials Science, στην Γερμανία. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το HITACHI S-4800. Η τάση είναι $V_{acc}=30\text{kV}$, έχει γίνει μεγέθυνση $Mag=x200k$ ενώ το μήκος της σάρωσης αντιστοιχεί σε 7,9mm.

Τελικά, με βάση την μέτρηση του SEM το πάχος του υμενίου προκύπτει 10 nm. Με δεδομένο πως όλα τα υμένια αναπτύχθηκαν με τις ίδιες παραμέτρους, θεωρούμε ότι όλα τα προς εξέταση υμένια έχουν πάχος 10 nm (Σχήμα 4.2.2).



Σχήμα 4.2.2: Υπολογισμός πάχους υμενίου με SEMHITACHI S-4800

Επομένως μπορούμε να παραστήσουμε σχηματικά τα υμένια με την ακόλουθη μορφή:



Σχήμα 4.2.3: Σχηματικό διάγραμμα υμενίων

4.3 Διαγνωστική μελέτη – Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Η Περίθλαση Ακτίνων X (X RayDiffractionmeter – XRD) είναι μια σημαντική, μη καταστρεπτική πειραματική τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται εκτενώς για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των στερεών υλικών.

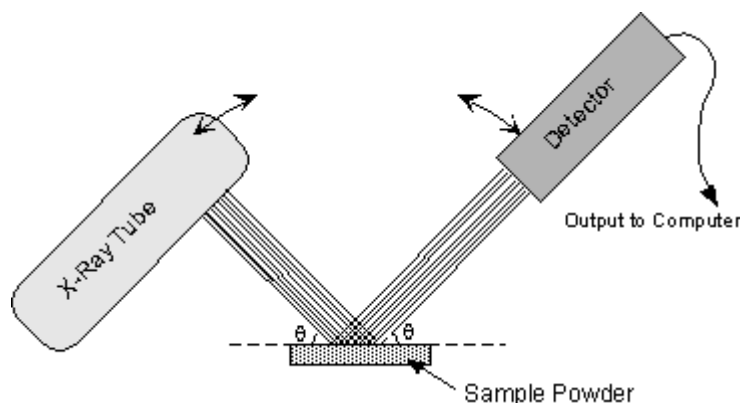
Τα κρυσταλλικά πλέγματα δημιουργούν σειρές επιπέδων που ανά δύο απέχουν μεταξύ τους συγκεκριμένη απόσταση, η οποία συμβολίζεται με d . Από τα διάφορα μήκη κύματος λ που προσπίπτουν σε μια κρυσταλλική επιφάνεια υπάρχουν κάποια τα οποία επαληθεύουν την εξίσωση του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

όπου n είναι η τάξη της ανάλυσης που θα υποστούν οι ακτίνες, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που πέφτει στην επιφάνεια, d είναι η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών πλεγμάτων και θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας.

Τα λ λοιπόν που επαληθεύουν την παραπάνω εξίσωση περιθλώνται από την κρυσταλλική επιφάνεια, με την ίδια μάλιστα γωνία που θα πέσουν σε αυτή. Από τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα είναι μονοχρωματική.

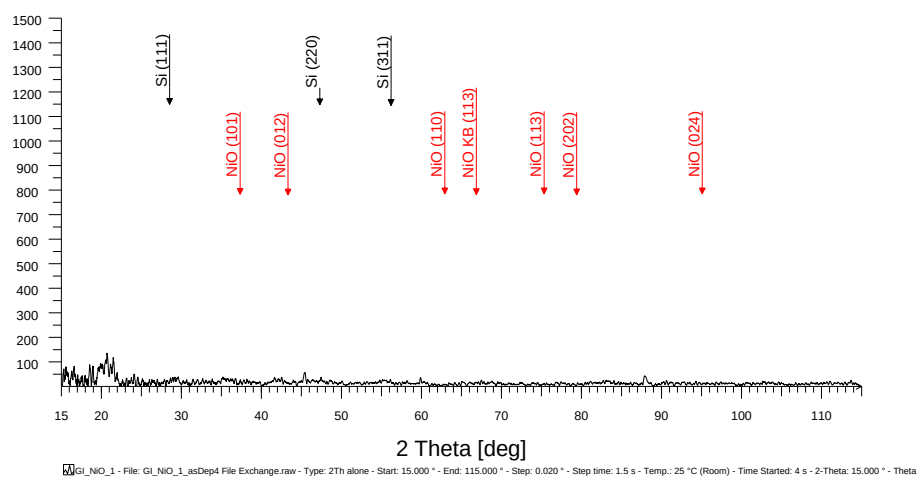
Το πρώτο πράγμα που διαθέτει το όργανο είναι μια πηγή παραγωγής ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιβραδύνονται πέφτοντας σε μια μεταλλική επιφάνεια. Από την μεταλλική επιφάνεια εκπέμπονται ακτίνες X οι οποίες προσπίπτουν σε μια κρυσταλλική επιφάνεια (αναλυτής). Από τις ακτίνες αυτές, εκείνη που επαληθεύει την εξίσωση του Bragg περιθλάται και απομακρύνεται από τον αναλυτή. Η μονοχρωματική ακτινοβολία που προκύπτει με τον τρόπο αυτό προσπίπτει πάνω στο δείγμα. Ανάλογα με την σύσταση που έχει το δείγμα θα υπάρχουν γωνίες πρόσπτωσης στις οποίες οι ακτίνες θα υποστούν εκ νέου περίθλαση και θα καταλήξουν στον ανιχνευτή που μετράει την ένταση της ακτινοβολίας. Τα δεδομένα που καταγράφονται είναι οι σταθερές του πλέγματος, η γεωμετρία του κρυστάλλου, η ταυτοποίηση αγνώστων υλικών, ο προσανατολισμός των μονοκρυσταλλικών υλικών και η προτιμητέα διεύθυνση των πολυκρυσταλλικών υλικών [19].



Σχήμα 4.3.1: Σχηματικό διάγραμμα XRD [55]

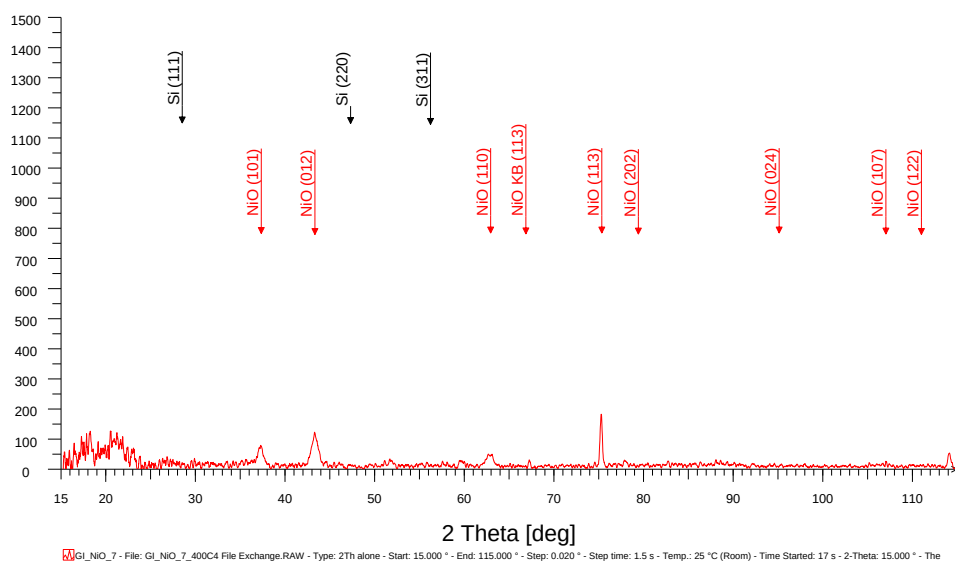
Οι μετρήσεις με το XRD έγιναν επίσης στο Ilmenau University of Technology, Institute of Materials Science, στην Γερμανία, και η κρυσταλλική δομή των μενίων μελετήθηκε με το Theta-Theta X-ray diffractometer (XRD) D5000.

Για το υμένιο 10/26-1, το οποίο δεν υποστεί ανόπτηση, πήραμε το ακόλουθο διάγραμμα:



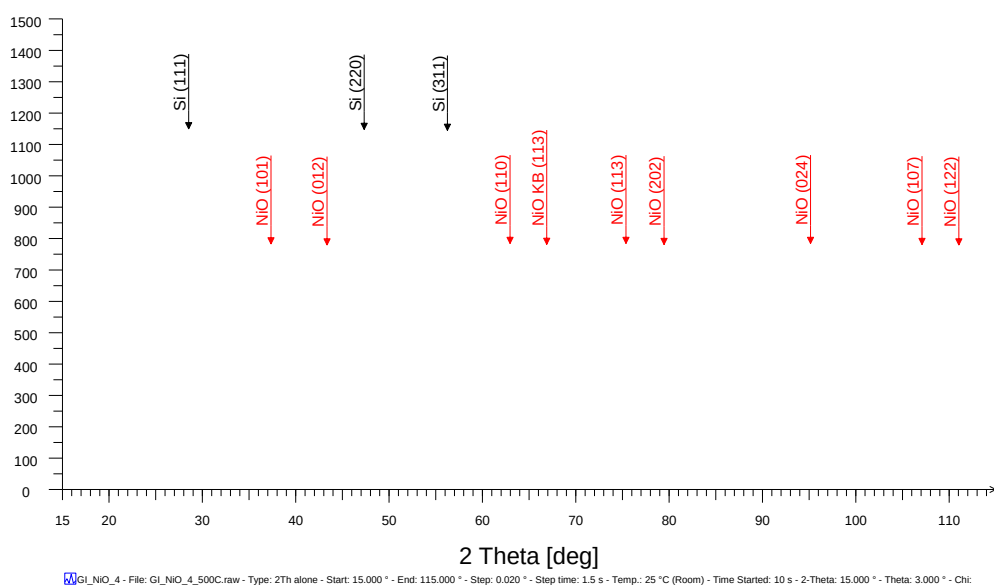
Σχήμα 4.3.2: Περιθλασίγραμμα υμενίου 10/26-1, XRD

Για το υμένιο 10/26-8, με θερμοκρασία ανόπτησης τους 400°C σε περιβάλλον N₂, για μία ώρα, πήραμε το ακόλουθο διάγραμμα:



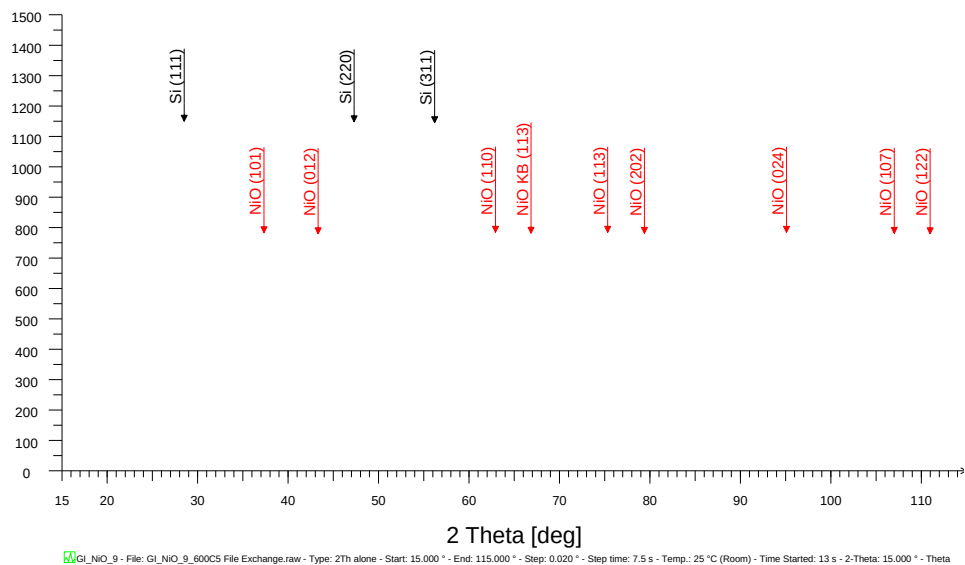
Σχήμα 4.3.3: Περιθλασίγραμμαμενίο 10/26-8, 400°, XRD

Γιατουμένιο 10/26-4, μεθερμοκρασίαανόπτησης τους 500°Cσε περιβάλλον N₂, για μία ώρα, πήραμε το ακόλουθο διάγραμμα:



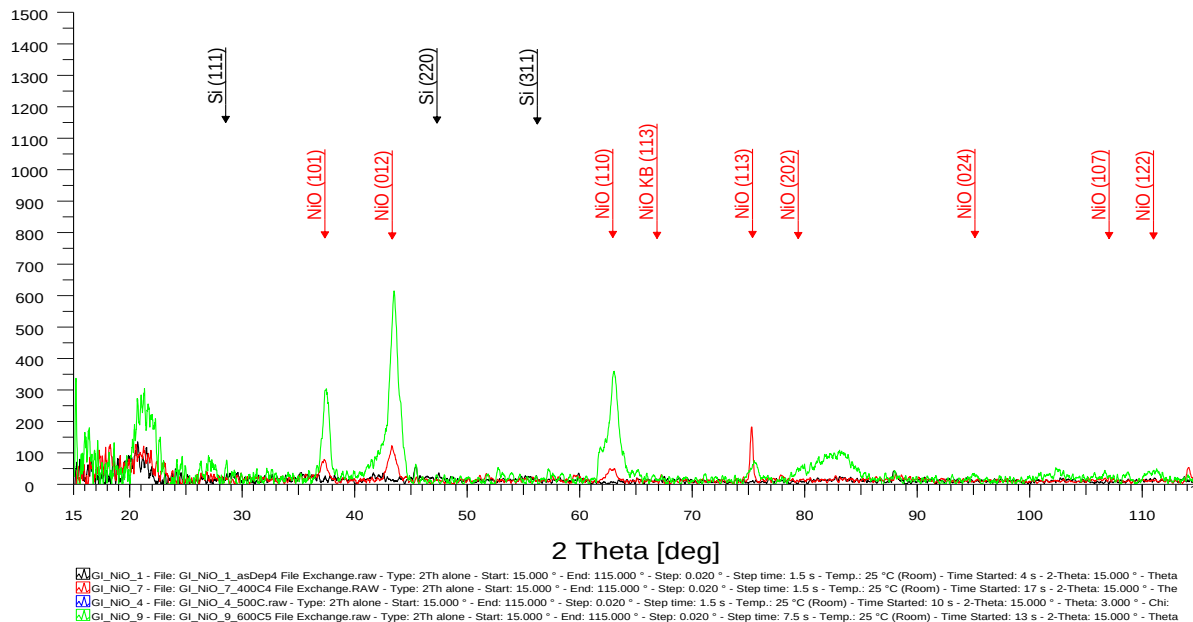
Σχήμα 4.3.4: Περιθλασίγραμμαμενίο 10/26-4, 500°, XRD

Τέλος, γιατουμένιο 10/26-9, μεθερμοκρασίαανόπτησης τους 600°Cσε περιβάλλον N₂, για μία ώρα, πήραμε το ακόλουθο διάγραμμα:



Σχήμα 4.3.5: Περιθλασίγραμμαμενίο 10/26-9, 600° , XRD

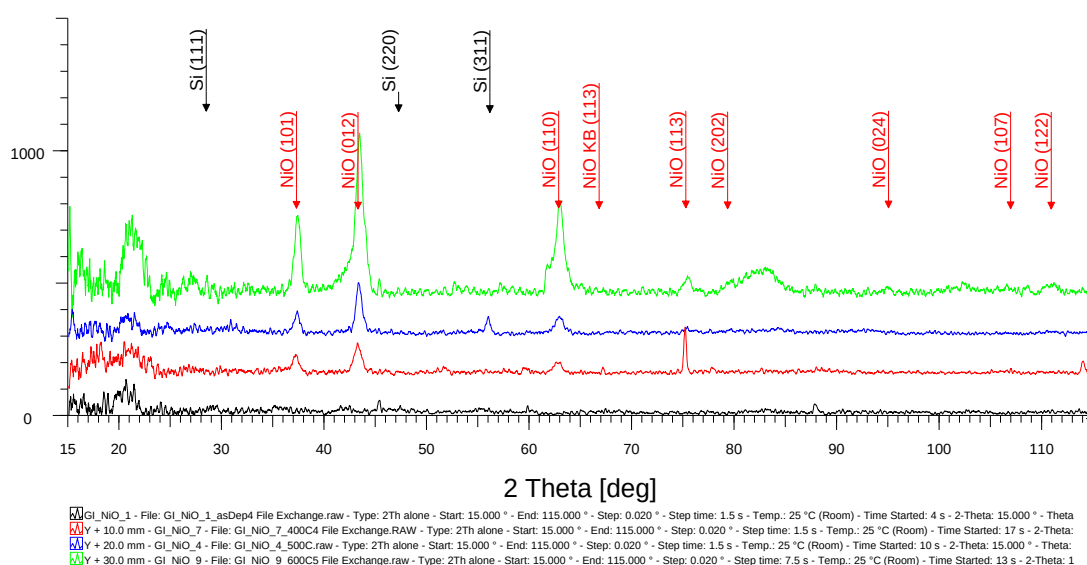
Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα και για τα τέσσερα υμένια.



Σχήμα 4.3.6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα με τα περιθλασιγράμματα όλων των υμενίων

Επειδή οι καμπύλες αλληλεπικαλύπτονται σε αρκετά σημεία, μετατοπίσαμε την κάθε μία για καλύτερη επισκόπηση.

Έτσι η καμπύλη που αντιστοιχεί στο υμένιο 10/26-1, δοκίμιο που δεν έχει υποστεί ανόπτηση, παραμένει σταθερή, η καμπύλη του υμενίου 10/26-8 (ανόπτηση στους 400°C) μετατοπίστηκε κατά 10 mm στον άξονα των y, η καμπύλη του υμενίου 10/26-4 (ανόπτηση στους 500°C) μετατοπίστηκε κατά 20 mm και η καμπύλη του υμενίου 10/26-9 (annealing στους 600°C) μετατοπίστηκε κατά 30 mm στον άξονα των y. Το νέο συγκεντρωτικό διάγραμμα λοιπόν είναι το ακόλουθο (Σχήμα 4.3.7):



Σχήμα 4.3.7: Συγκεντρωτικό διάγραμμα με τα περιθλασιγράμματα όλων των υμενίων μετατοπισμένα ως προς τον κάθετο άξονα

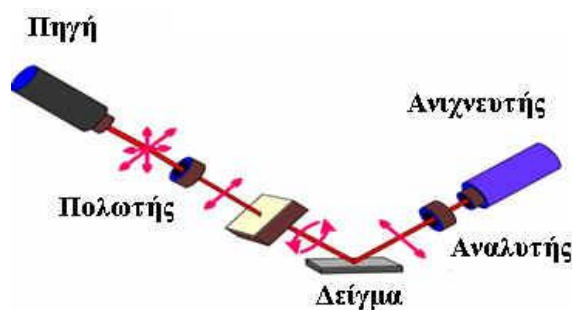
Συνοπτικά, παρατηρείται κανείς ότι τα υμένια που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση είναι άμορφα. Τα υμένια που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400°C εμφανίζουν κάποια σχετική κρυσταλλικότητα η οποία βελτιώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης (τα υμένια με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C και 600°C είναι καθαρά πολυκρυσταλλικά). Αυτό αποδίδεται στο πλέγμα του οξειδίου του νικελίου, όπως αναφέρεται στο σχετικό αρχείο της βάσης δεδομένων JC-PDS 44-1159. Όπως αναμέναμε, το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται με την ανόπτηση, βελτιώνοντας την πολυκρυσταλλικότητα των υμενίων. Οι πιο έντονες κορυφές εντοπίζονται για το NiO στην γωνία 37°, που αντιστοιχεί στον προσανατολισμό 101, και στην γωνία 43° που αντιστοιχεί στον προσανατολισμό 012 [56].

4.4 Διαγνωστική μελέτη

Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία

Spectroscopic Ellipsometer

Η ελλειψομετρία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον οπτικό χαρακτηρισμό υλικών που αποτελούνται από πολλά στρώματα. Η βασική ιδέα της μεθόδου αφορά στην αλλαγή στην κατάσταση πόλωσης του φωτός μετά την ανάκλασή του από την επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού. Το πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ο μη καταστρεπτικός της χαρακτήρας και το ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε μικρά και μεγάλα δείγματα. Εμφανίζει επίσης υψηλή ευαισθησία σε μικρές αλλαγές πάχους ($<2\text{nm}$) και δείκτη διάθλασης (<0.005). Σε αντίθεση με τις συμβατικές τεχνικές ανάκλασης, η ελλειψομετρία δεν απαιτεί μετρήσεις αναφοράς. Έτσι, η ελλειψομετρία είναι περισσότερο ακριβής και επαναλήψιμη σε σύγκριση με άλλες τεχνικές ανάκλασης [57].



Σχήμα 4.4.1: Σχηματικό διάγραμμα φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας [57]

Οι μετρήσεις των υμενίων έγιναν στο Slovak Technical University of Bratislava, στο Εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής, με το φασματοσκοπικό ελλειψόμετρο σάρωσης Angstrom Advanced PHE 102 (Manual, PHE102). Η γωνία ήταν 50° λόγω του ότι χρησιμοποιήσαμε υπόστρωμα γυαλιού 1737, με βήμα μέτρησης 5nm . Το συνολικό εύρος των μετρήσεων είναι $250\text{--}1.100\text{ nm}$ ενώ το εύρος που μας ενδιαφέρει ώστε να μπορούμε να πούμε ότι γνωρίζουμε τις οπτικές ιδιότητες των υμενίων είναι τα $400\text{--}1.000\text{ nm}$.

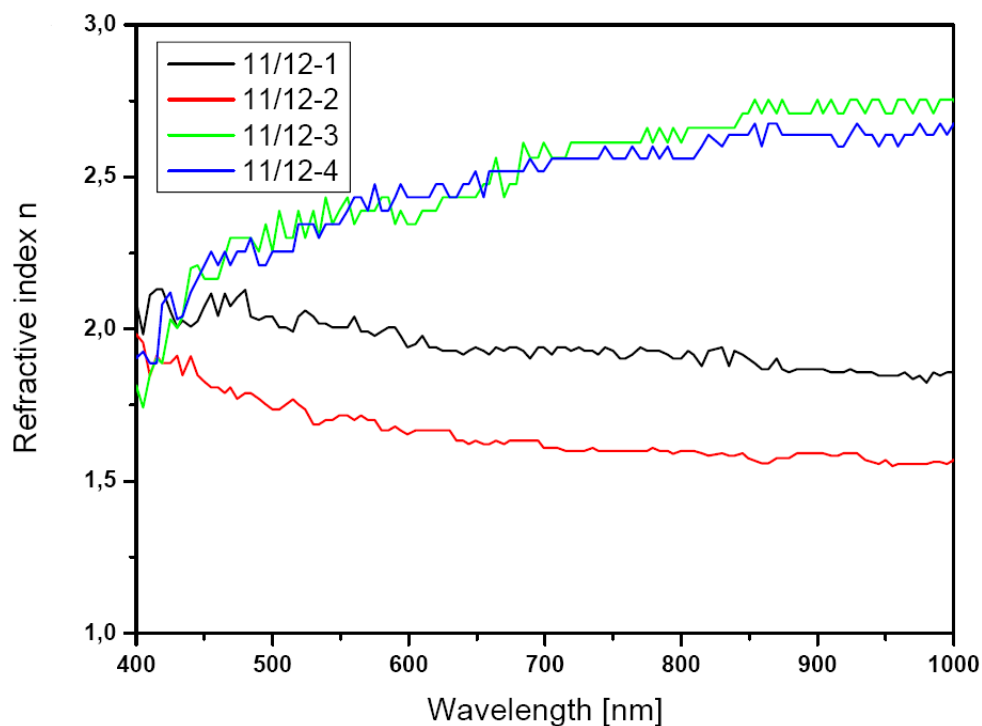


Σχήμα4.4.2: ToSpectroscopicEllipsometerAngstromAdvancedPHE 102

Ο δείκτης διάθλασης αποτελεί μια σημαντικά πληροφορία για την οπτική μελέτη ενός υμενίου και εμείς μελετάμε το εύρος 400-1.000nm. Όπως παρατηρούμε και στο συγκεντρωτικό διάγραμμα που ακολουθεί, παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές στα υμένια ανάλογα με το αν έχουν αναθερμανθεί και αν ναι, σε ποια θερμοκρασία.

Έτσι, για το υμένιο που δεν έχει υποστεί ανόπτηση, ο δείκτης διάθλασης είναι περίπου σταθερός στο 2 ενώ για το υμένιο που έχει θερμομανθεί στους 300°C ο δείκτης διάθλασης σταθεροποιείται περίπου στο 1,6.

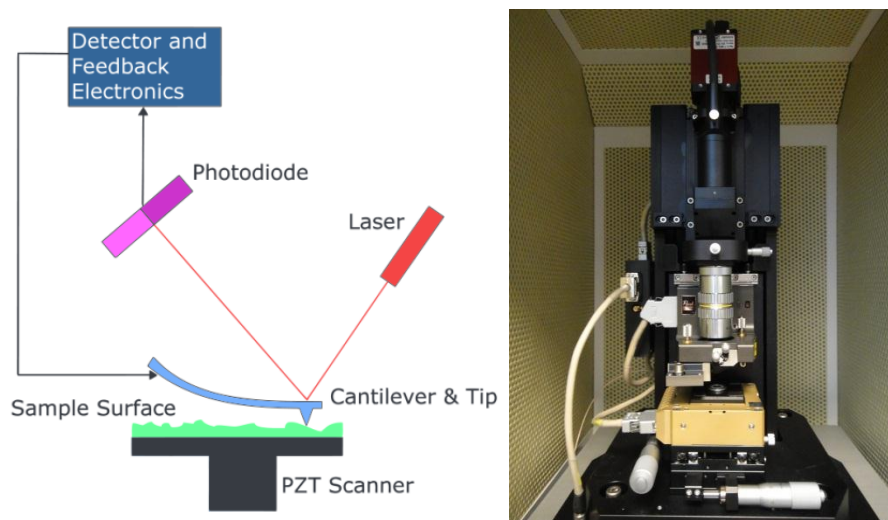
Αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα υμένια που έχουν υποστεί ανόπτηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, για τα υμένια με θερμοκρασίες ανόπτησης 400 και 500°C, παρατηρούμε ότι ο δείκτης διάθλασης δεν έχει μόνο αυξηθεί αλλά παρουσιάζει και συνεχώς ανοδική πορεία, φτάνοντας στο 2,75 στην υπέρυθρη περιοχή.



Σχήμα4.4.3: δείκτης διάθλασης n ανάλογα με το μήκος κύματος για τα υμένια 11/12

4.5 Διαγνωστική μελέτη – Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης – AFM

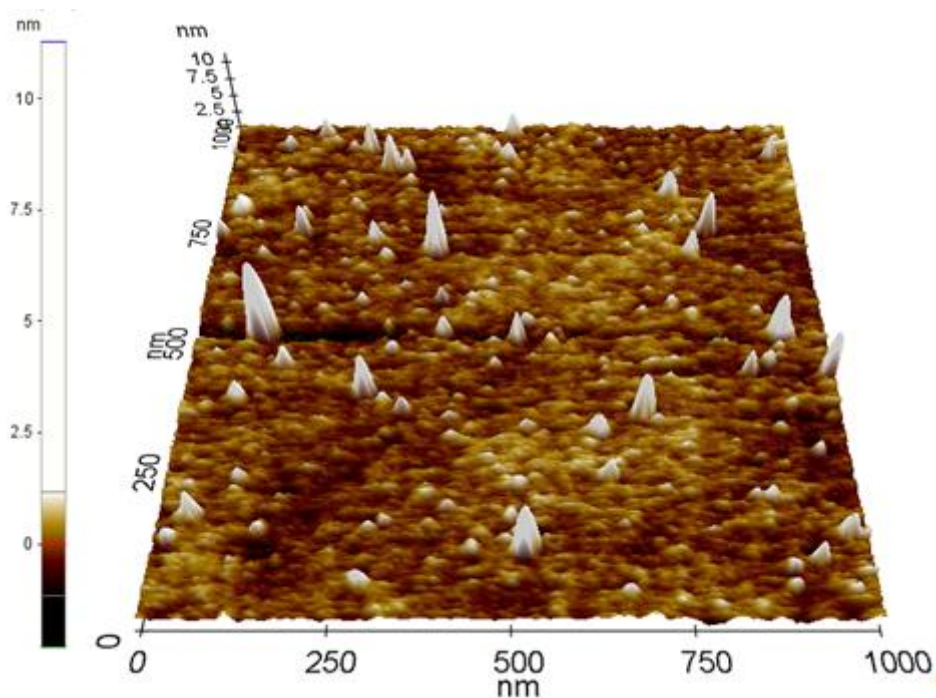
Η μέθοδος AFM (Atomic Force Microscopy – AFM / Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των επιφανειακών διαταραχών. Η τραχύτητα (Roughness, R) είναι μια μηχανική ιδιότητα, η οποία αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητας των επιφανειών. Το όργανο φέρει μια ακίδα προσαρμοσμένη στο άκρο ενός βραχίονα η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Οι αλλαγές στην απόκλιση του βραχίονα καταγράφονται με έναν ανιχνευτή φωτοδίοδου και με τη βοήθεια μια δέσμης laser. Η απόσταση κατά την οποία μετακινείται ο ανιχνευτής σε κάθε σημείο δίνει μέσω υπολογιστή την τοπογραφία του δείγματος [58].



Σχήμα4.5.1: Σχηματικό διάγραμμα AFM και φωτογραφία της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε (NT-MDTSolverP – 47)

Οι μετρήσεις των υμενίων με το AFM έγιναν στο SlovakTechnicaluniversityofBratislava, στο Εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής και χρησιμοποιήθηκε το όργανο AFM, NT-MDTSolverP – 47 και το ειδικό πρόγραμμα XEImageProcessing.

Ενδεικτικά παρουσιάζεται η εικόνα του υμενίου 11/12-1, το οποίο δεν έχει υποστεί ανόπτηση.



Σχήμα4.5.2: Εικόνα από το AFM για την τραχύτητα του υμενίου 11/12-1

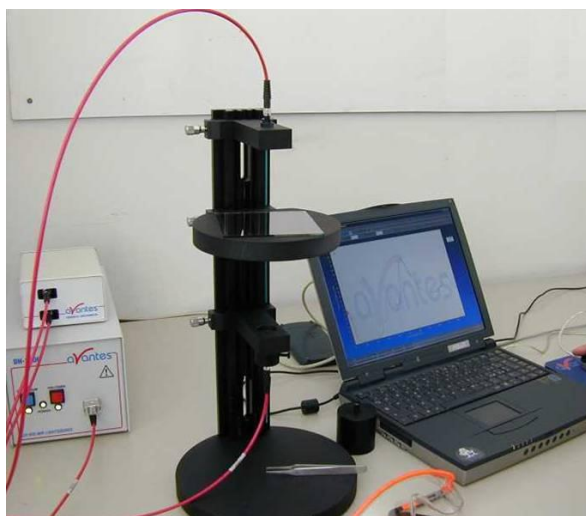
Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εικόνα (Σχήμα 4.5.2), το υμένιο 11/12-1 που δεν έχει υποστεί ανόπτηση, παρουσιάζει αρκετά λεία επιφάνεια με μέση επιφανειακή τραχύτητα μόλις $R_{rms} = 0,4 \text{ nm}$. Καθώς γνωρίζουμε ότι το υπόστρωμα του συγκεκριμένου υμενίου είναι γυαλί 1737, εικάζουμε ότι και αυτό έπαιξε μεγάλο ρόλο στην μορφολογία του. Τέλος, ορισμένες κορυφές που παρουσιάζονται στην επιφάνεια των υμενίων μπορεί να προέρχονται από συσσωματώματα Νίπου δεν μπορούσαμε να εξαλείψουμε κατά την εναπόθεση.

Είναι γνωστό από την εμπειρία ότι υμένια που έχουν υποστεί ανόπτηση παρουσιάζουν ακόμη χαμηλότερη μέση επιφανειακή τραχύτητα. Στην περίπτωση όμως που το υμένιο είναι τόσο λεπτό, υποθέτουμε ότι η τραχύτητα του υποστρώματος καθορίζει και την τραχύτητα όλων των υμενίων (με και χωρίς ανόπτηση).

4.6 Διαγνωστικά – Optical measurements– Avantes

Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων και κυρίως τα φάσματα διαπερατότητας, μελετώνται με την συσκευή Avantes η οποία έχει την πηγή φωτός AvaLight-DH-S Deuterium-Halogen Light Source, με εύρος τομών 200-1100 nm.

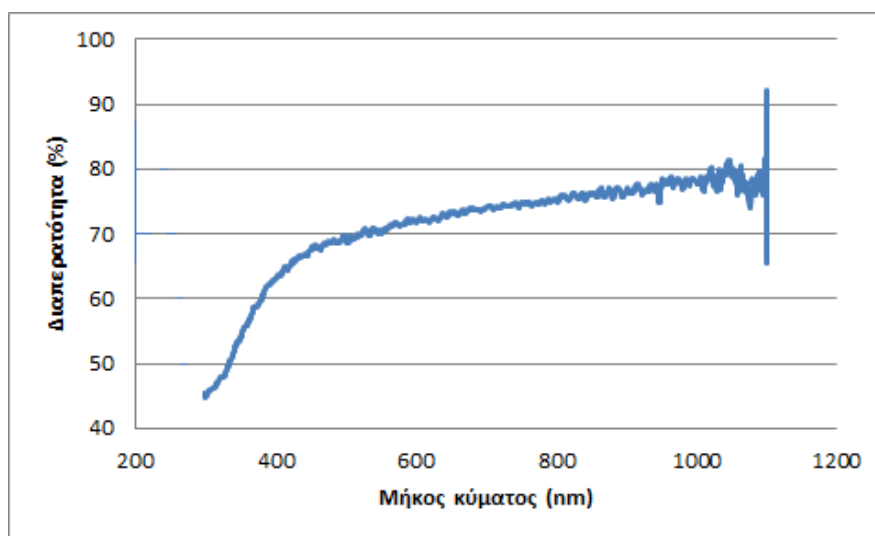
Οι μετρήσεις για τα φάσματα διαπερατότητας των υμενίων έγιναν στο Slovak Technical University of Bratislava, στο Εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής και η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται παρακάτω.



Σχήμα 4.6.1: Συσκευή και πρόγραμμα Avantes για οπτικές μετρήσεις

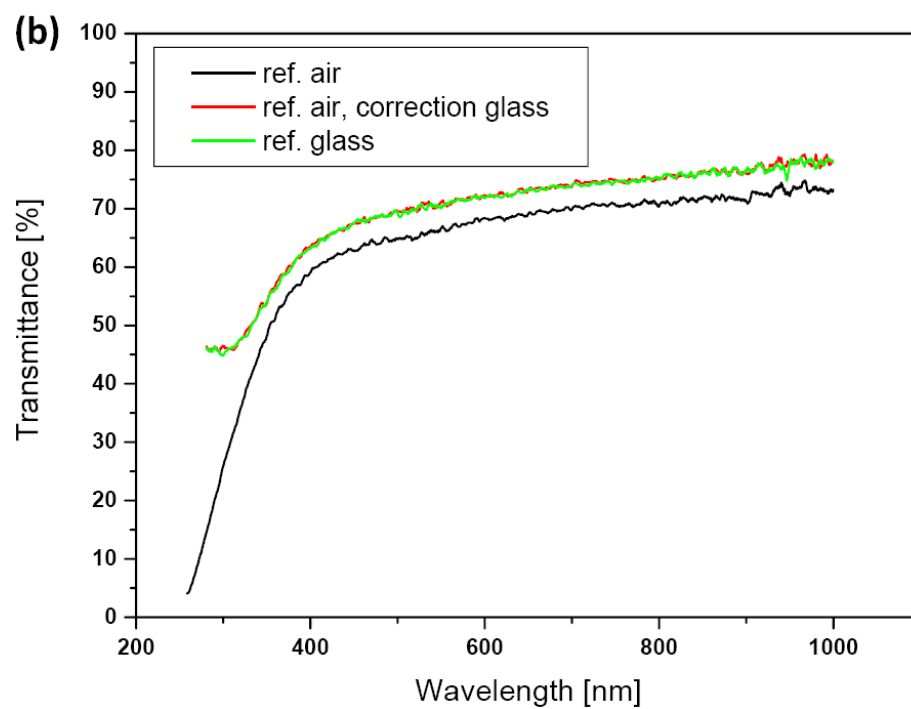
Τα υμένια που χρησιμοποιήσαμε είχαν πολύ μικρό πάχος και υπόστρωμα από γυαλί (το οποίο έχει edge απορρόφησης πολύ κοντά στο νικέλιο), κάτι που επηρέαζε τις μετρήσεις μας. Για τον λόγο αυτό έπρεπε να λάβουμε υπόψη μας την αλληλεπίδρασή τους.

Έτσι έγιναν οι οπτικές μετρήσεις των υμενίων και βαθμονομήθηκαν με βάση το Datasheet, 1737 glass, που παρέχει ο κατασκευαστής. Έπειτα από τις διορθώσεις, πήρα με το ακόλουθο διάγραμμα για την διαπερατότητα του υμενίου 11/12-1 (Σχήμα 4.6.2).



Σχήμα 4.6.2: Καμπύλη διαπερατότητας Υμενίου 11/12-1

Στο Σχήμα 4.6.3 φαίνονται οι καμπύλες διαπερατότητας του αέρα, του γυαλιού και του υμενίου, μετά τη διόρθωση με το Datasheet για γυαλί 1737. Όπως παρατηρεί κανείς, οι καμπύλες του υμενίου και του γυαλιού είναι πολύ κοντά. Με το διάγραμμα αυτό επιβεβαιώνεται η μέτρηση που έχουμε κάνει με το SEM, ότι δηλαδή το πάχος του υμενίου είναι πάρα πολύ μικρό και επομένως η μέτρηση με το Avantes μας δίνει αποτελέσματα πολύ κοντά σε αυτά του υποστρώματος.



Σχήμα4.6.3: Καμπύλη διαπερατότητας Υμενίου 11/12-1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων ανίχνευσης υδρογόνου των λεπτών υμενίων NiO πριν και μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνειά τους.

5.1 Ανίχνευση Υδρογόνου από υμένια NiO

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανίχνευση του υδρογόνου ήταν η ίδια σε όλες τις πειραματικές δοκιμές.

Αρχικά τοποθετήσαμε το υμένιο εντός του θαλάμου δοκιμών, αφού το έχουμε στηρίξει στην ειδική βάση-φούρνο. Κλείνουμε με το καπάκι από plexiglas τον θάλαμο και ανοίγουμε τα ηλεκτρονικά όργανα.

Βάζουμε σε λειτουργία τις αντλίες και εκκενώνουμε τον θάλαμο μέχρι 10^{-2} mbar. Μετρούμε την πίεση του θαλάμου με το αντίστοιχο όργανο μέτρησης πίεσης (baratron). Κατόπιν εισάγουμε ατμοσφαιρικό αέρα μέχρι την τιμή της ατμοσφαιρικής πίεσης. Έτσι για κάθε κύκλο μέτρησης, η αρχική συνθήκη για τον αισθητήρα είναι πάντα η ίδια.

Έπειτα παρέχουμε ρεύμα στον φούρνο – βάση στήριξης του αισθητήρα. Η αύξηση της έντασης του ρεύματος γίνεται με αργό ρυθμό ώστε να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία λειτουργίας και η ηλεκτρική αντίσταση του υλικού αίσθησης.

Ταυτόχρονα φτιάχνουμε το μίγμα στον θάλαμο προ-ανάμιξης με την περιεκτικότητα σε ppm υδρογόνου που επιθυμούμε. Ξεκινάμε την ροή αζώτου στον θάλαμο δοκιμών καθώς και την καταγραφή του σήματος (διάγραμμα ρεύματος) με το λογισμικό Picolog. Αυτή η στιγμή είναι και η έναρξη ενός κύκλου ανίχνευσης. Εφόσον η καμπύλη του διαγράμματος που καταγράφεται είναι περίπου ευθεία, παράλληλη με τον οριζόντιο άξονα, έχουμε δηλαδή σταθερή τιμή αντίστασης, το σύστημα του αισθητήρα βρίσκεται σε ισορροπία και η τιμή αυτή αποτελεί την βάση αναφοράς για την καταγραφή του σήματος ανίχνευσης υδρογόνου.

Στην συνέχεια γίνεται η εισαγωγή του υδρογόνου. Η αντίσταση του αισθητήρα θα αρχίσει να μεταβάλλεται εφόσον το υμένιο είναι ικανό να ανιχνεύσει το αέριο που έχει εισαχθεί στο θάλαμο δοκιμών, πλησιάζοντας μετά από κάποιο χρονικό διάστημα μια νέα τιμή ηλεκτρικής αντίστασης, στην οποία και σταθεροποιείται. Αυτό σημαίνει ότι ο

αισθητήρας βρίσκεται και πάλι σε ισορροπία με το περιβάλλον του, αφού έχει δώσει την μέγιστη απόκριση για τις εκάστοτε παραμέτρους λειτουργίας του πειράματος.

Κλείνοντας τον κύκλο του πειράματος, γίνεται έκπλυση του θαλάμου δοκιμών με ροή αζώτου (ταυτόχρονη εισαγωγή αέρα περιβάλλοντος και άντληση) για πλήρη απομάκρυνση του υδρογόνου. Έπειτα από λίγα λεπτά εισάγουμε πάλι αέρα μέχρι την ατμοσφαιρική πίεση και περιμένουμε να επανέλθει το ρεύμα του υμενίου στην αρχική του τιμή. Όταν το σύστημα έρθει ξανά σε ισορροπία έχουμε ολοκληρώσει ένα κύκλο του πειράματος, για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και περιεκτικότητα υδρογόνου.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για αρκετές φορές κρατώντας σταθερές ή/και μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους του πειράματος ανάλογα με τον στόχο που έχουμε θέσει κάθε φορά.

Όπως αναφέρθηκε και στην περιγραφή της διαδικασίας, σε κάθε πείραμα λαμβάνουμε ένα διάγραμμα ρεύματος που διαρρέει τον αισθητήρα σε συνάρτηση με τον χρόνο. Όπως παρατηρούμε σε όλα τα διαγράμματα υπάρχει πτώση του ρεύματος του αισθητήρα όταν γίνεται η εισαγωγή του υδρογόνου στον θάλαμο δοκιμών, κάτι που ήταν αναμενόμενο καθώς μελετούμε ημιαγωγούς τύπου p.

Γενικότερος στόχος μας είναι να αναπτύξουμε έναν αισθητήρα που:

1. Να ανιχνεύει όσο το δυνατόν χαμηλότερες συγκεντρώσεις.
2. Να λειτουργεί, αν είναι δυνατόν, σε θερμοκρασία δωματίου καθώς αυτό συνεπάγεται μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, απλούστερη διαδικασία κατασκευής του αισθητήρα και, επομένως, μικρότερο κόστος.
3. Να έχει μικρό χρόνο απόκρισης, δηλαδή να μας δίνει άμεσα ικανοποιητικό σήμα ανίχνευσης.

Με βάση αυτούς τους τρεις στόχους εργαστήκαμε κάνοντας δοκιμές με διάφορους συνδυασμούς θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων και στα τρία υμένια (υμένιο 10/16-1 χωρίς ανόπτηση, 10/12- 8 με θερμοκρασία ανόπτησης 400°C, υμένιο 10/26-4 με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C), προσπαθώντας να καταλήξουμε σε ένα γενικό συμπέρασμα σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης ενός αισθητήρα. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα παραθέτονται στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Σε αυτό το σημείο αναφέρεται ότι οι μεταβολές στην θερμοκρασία του υμενίου, κατά τη διάρκεια της αντίδρασής του με το υδρογόνο, ήταν σχεδόν μηδενικές. Έτσι μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Με αυτή την παραδοχή μπορούμε με βεβαιότητα να πούμε πως όποια μεταβολή ρεύματος παρατηρήσαμε στα πειράματά μας οφειλόταν καθαρά και μόνο στην εισαγωγή υδρογόνου στον θάλαμο δοκιμών!

Στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι βέλτιστες αποκρίσεις των υμενίων οξειδίου του νικελίου, πριν και μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνειά τους.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα ανίχνευσης υδρογόνου

Δεδομένα Υμενίων		Χωρίς Χρυσό		Με χρυσό	
Υμέμια	Ανόπτηση	Θερμοκρασία λειτουργίας	Περιεκτικότητα Υδρογόνου	Θερμοκρασία λειτουργίας	Περιεκτικότητα Υδρογόνου
10/26-1	Όχι			145°C	731 ppm
		148°C	Δεν ανίχνευσε	145°C	646 ppm
				144°C	400 ppm
10/26-8	400°C	152°C	500 ppm		
		154°C	498 ppm		
		153°C	497 ppm		
		151°C	200 ppm		
		152°C	157 ppm		
		152°C	50 ppm		
10/26-8	400°C			130°C	85,8 ppm
		130°C	556 ppm	130°C	46 ppm
		126°C	470 ppm	130°C	25 ppm
		130°C	380 ppm	129°C	8,1 ppm
		131°C	117 ppm	130°C	4,2 ppm
				128°C	2,6 ppm
10/26-4	500°C	170°C	298 ppm	Δεν έχουν γίνει μετρήσεις	
		170°C	199 ppm		
		170°C	70 ppm		
		173°C	32 ppm		

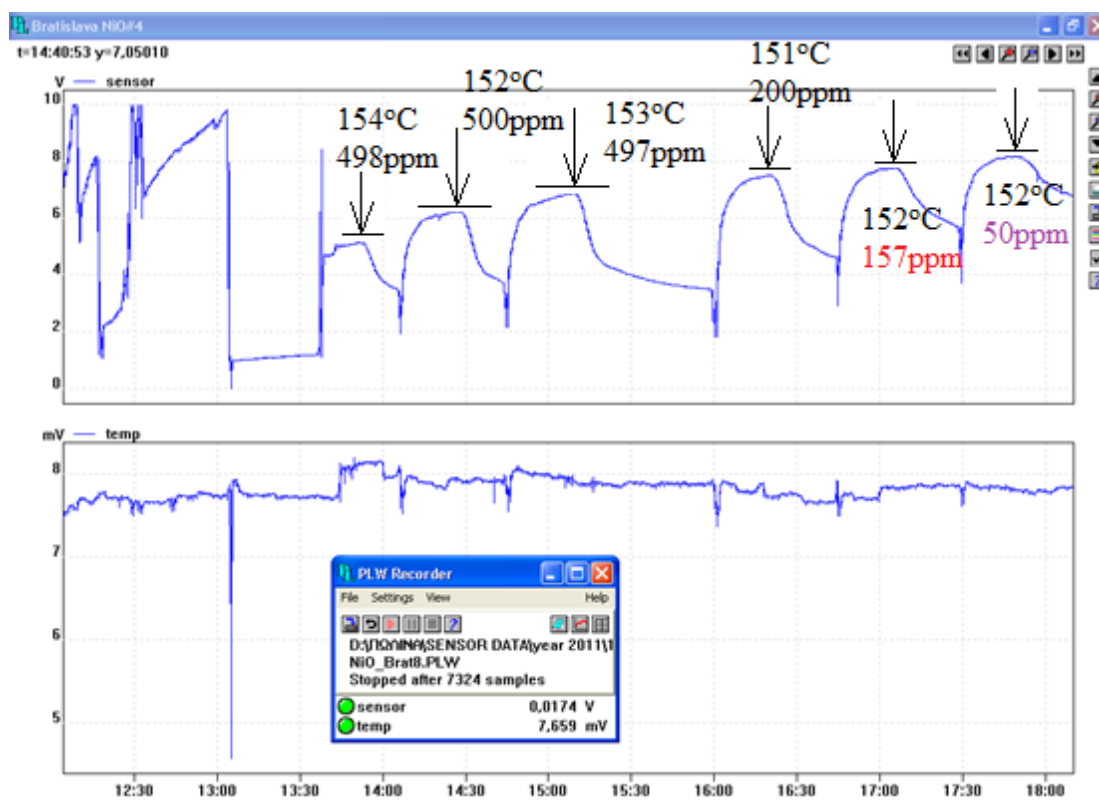
5.1.1 Δοκιμή υμενίου NiO, χωρίς ανόπτηση, για ανίχνευση υδρογόνου

Αρχικά ελέγξαμε το υμένιο 10/26-1, δηλαδή το υμένιο οξειδίου του νικελίου που δεν είχε υποστεί ανόπτηση. Το άζωτο και το υδρογόνο ήταν σε ροή. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι σταθερή στους 148°C. Οι υπόλοιπες παράμετροι είναι $I_{\text{heater}}=2 \text{ A}$, $I_{\text{sensor}}=36\text{nA}$, $V_{\text{dc}}=1\text{V}$.

Κάνουμε μια πρώτη δοκιμή με 1.000ppm υδρογόνου και παίρνουμε σήμα. Επαναλαμβάνουμε την ίδια μέτρηση και δεν παίρνουμε κανένα σήμα. Έπειτα από μερικές επαναλήψεις καταλήγουμε στο ότι το υμένιο αυτό δεν μπορεί να ανιχνεύσει υδρογόνο και διακόπτουμε την προσπάθεια.

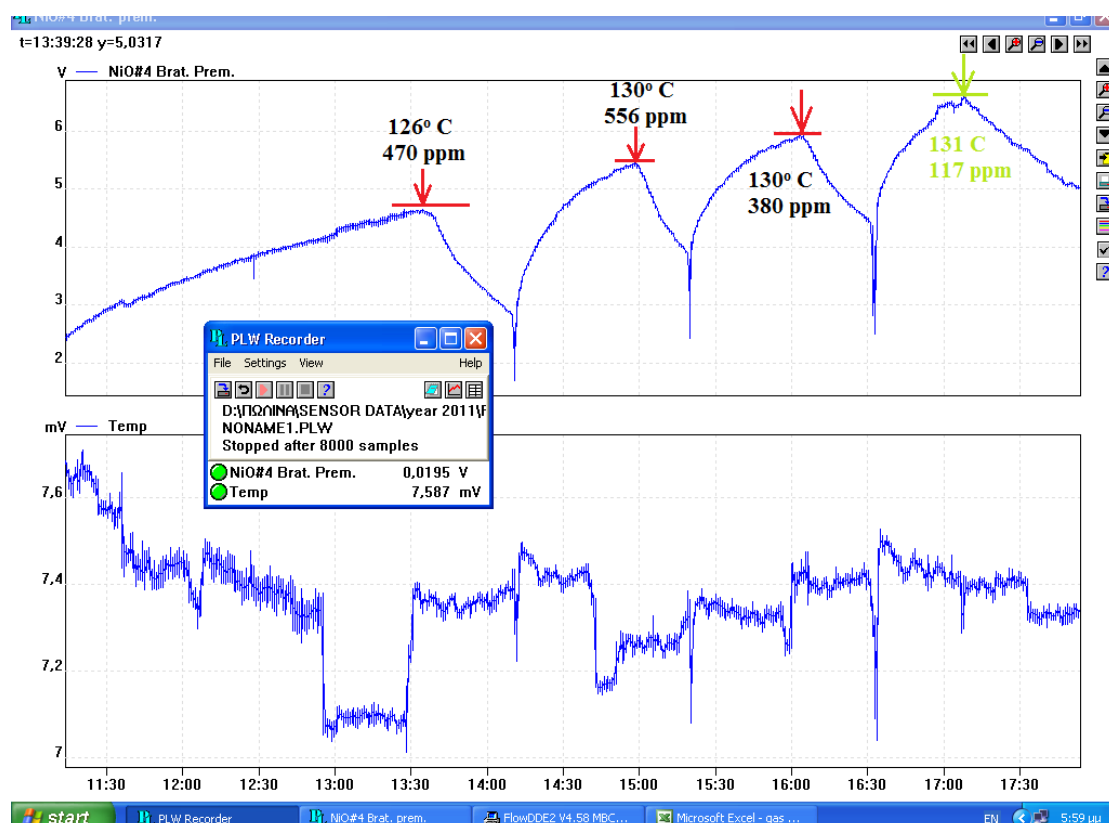
5.1.2 Δοκιμή υμενίου NiO, με θερμοκρασία ανόπτησης 400°C, για ανίχνευση υδρογόνου

Θέλοντας να ελέγξουμε το υμένιο οξειδίου του νικελίου 10/26-8, με θερμοκρασία ανόπτησης 400°C, κάνουμε μια σειρά από δοκιμές με θερμοκρασία λειτουργίας περίπου τους 150°C. Στην θερμοκρασία αυτή παρατηρούμε ότι η απόκριση του αισθητήρα είναι ικανοποιητική, επιτυγχάνοντας να ανιχνεύσουμε ακόμη και 50 ppm υδρογόνου.



Σχήμα 5.1.1: Σήμα από την ανίχνευση υδρογόνου σε θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 150°C, για το υμένιο 10/26-8

Μετά τα θετικά αποτελέσματα που πήραμε από τον προηγούμενο κύκλο δοκιμών, θέλαμε να ελέγξουμε τον αισθητήρα μας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι οι επόμενες δοκιμές έγιναν σε θερμοκρασία σχεδόν σταθερή στους 130°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία καταφέραμε να ανιχνεύσουμε 117 ppm (Σχήμα 5.1.2).

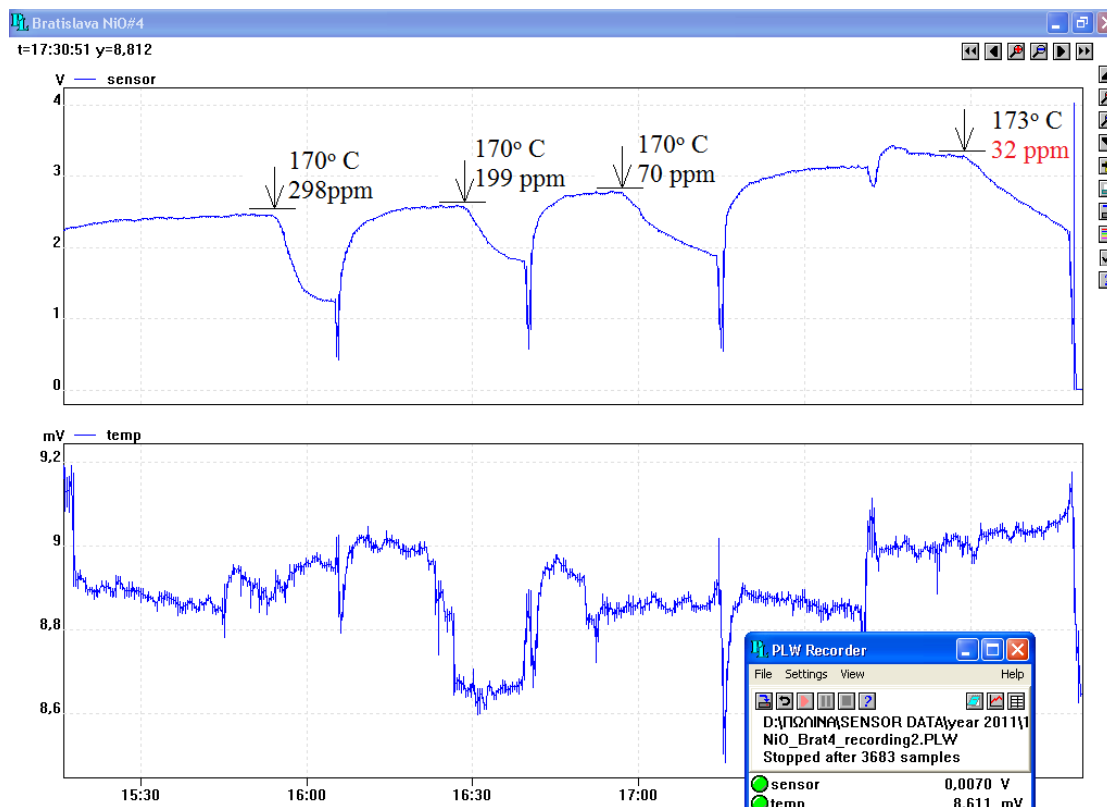


Σχήμα 5.1.2: Σήμα από την ανίχνευση υδρογόνου σε θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 130°C, για το υμένιο 10/26-8

5.1.3 Δοκιμή υμενίου NiO, με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C

Έχοντας παρατηρήσει από προηγούμενες δοκιμές ότι τα υμένια που έχουν υποστεί ανόπτηση παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά ως αισθητήρες υδρογόνου, μελετούμε το υμένιο 10/26-4, με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500°C, κατευθείαν σε χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις, με θερμοκρασία λειτουργίας τους 170°C. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών για αυτή τη θερμοκρασία λειτουργίας.

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει, στον κύκλο όπου το υδρογόνο είχε περιεκτικότητα 32 ppm, η απόκριση του αισθητήρα είναι ικανοποιητική (σαν σήμα – πτώση ρεύματος) αλλά φανερά μικρότερη και πιο αργή σε σχέση με άλλες δοκιμές.



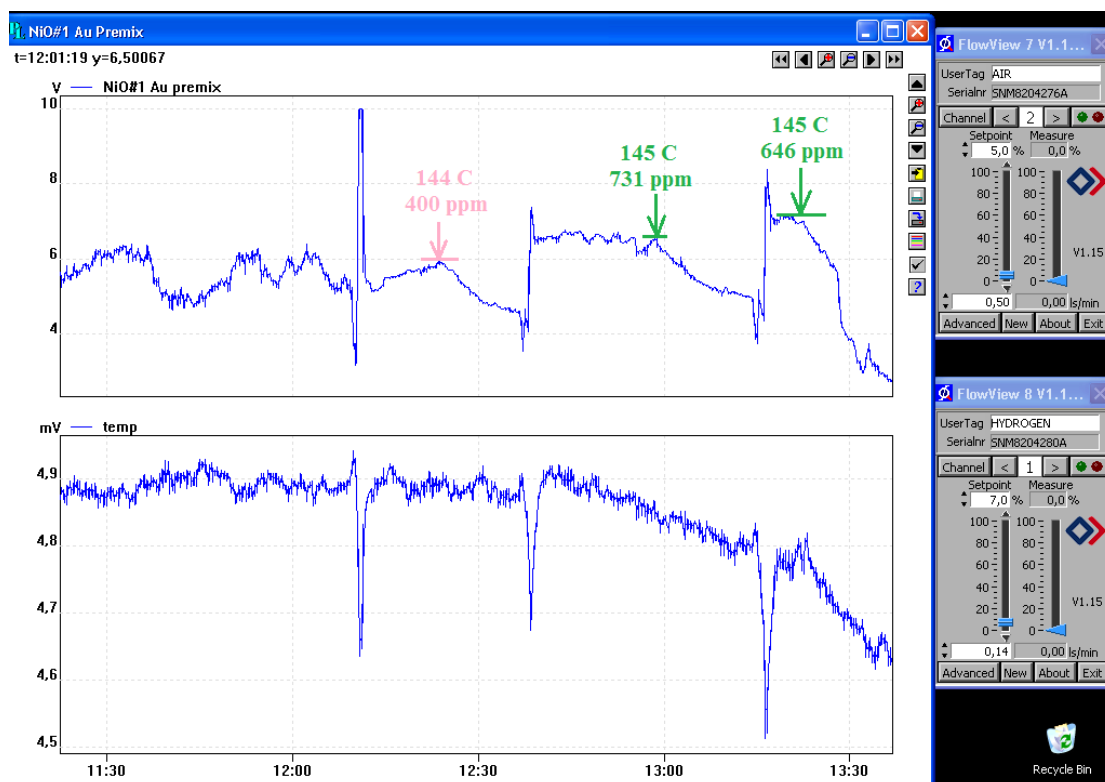
Σχήμα 5.1.3: Σήμα από την ανίχνευση υδρογόνου σε θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 170°C, για το υμένιο 10/26-4

5.2 Εναπόθεση χρυσού στα υμένια και έλεγχος ως προς την ικανότητα αίσθησης υδρογόνου

Αφού έχουμε ελέγξει τα υμένια για ανίχνευση υδρογόνου σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις, θα κάνουμε μερική εναπόθεση χρυσού στην επιφάνειά τους για να δούμε αν και κατά πόσο βελτιώθηκε η συμπεριφορά τους ως αισθητήρες υδρογόνου. Η εναπόθεση χρυσού έγινε σε θερμοκρασία δωματίου, με την τεχνική της εναπόθεσης με παλμικό laser και διήρκησε 20 sec.

5.2.1 Δοκιμή υμενίου NiO, που δεν έχει υποστεί ανόπτηση, μετά την εναπόθεση νανοσωματίδια χρυσού, για ανίχνευση υδρογόνου

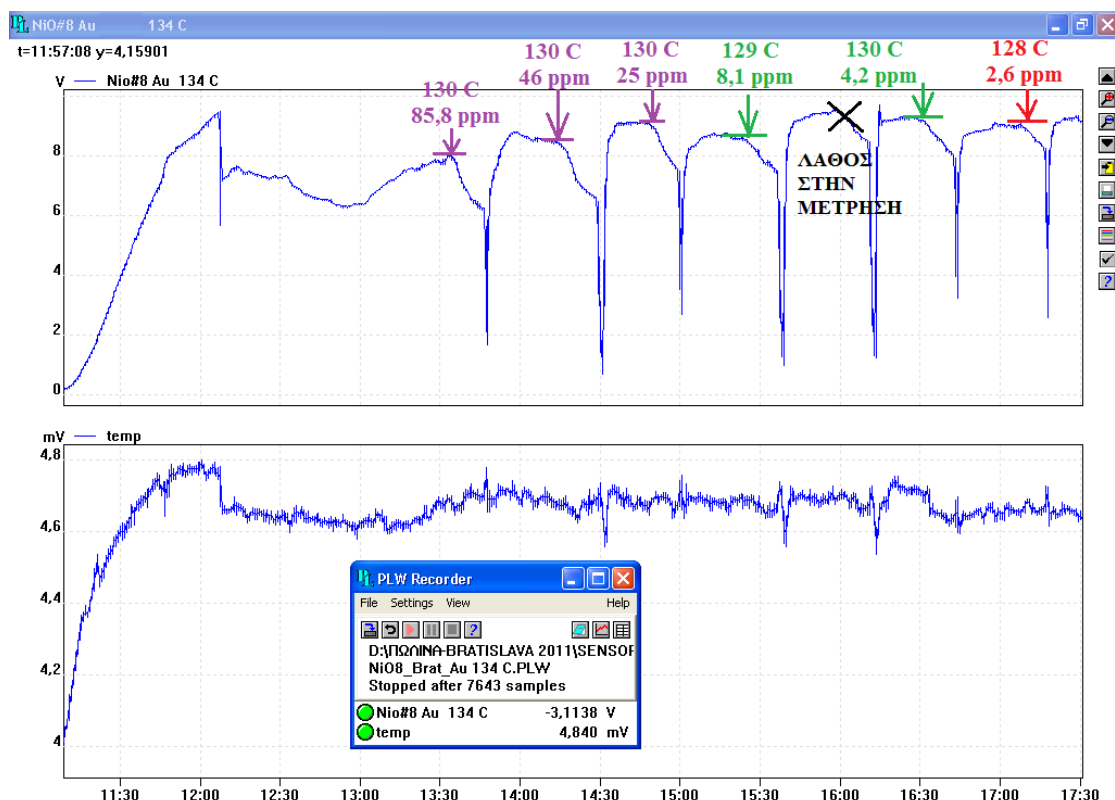
Καθώς στις πρώτες μετρήσεις, χωρίς νανοσωματίδια χρυσού στην επιφάνεια των αισθητήρων, δεν είχαμε πάρει σήμα από το υμένιο 10/26-1, μετά την εναπόθεση χρυσού ξεκινάμε από υψηλές συγκεντρώσεις. Λαμβάνοντας θετικά αποτελέσματα, τελικά ελέγχουμε το υμένιο σε θερμοκρασία λειτουργίας σταθερή στους 145°C. Σε αυτό το σετ δοκιμών βλέπουμε πτώση του ρεύματος του αισθητήρα (Σχήμα 5.2.1).



Σχήμα 5.2.1: Σήμα από την ανίχνευση υδρογόνου σε θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 145°C, για το υμένιο 10/26-1, με χρυσό

5.2.2 Δοκιμή υμενίου NiO, με θερμοκρασία ανόπτησης 400°C, μετά την εναπόθεση νανοσωματίδια χρυσού, για ανίχνευση υδρογόνου

Μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού, στην επιφάνεια των αισθητήρων, και την εμπειρία από προηγούμενα πειράματα αναμέναμε το υμένιο 10/26-8, που έχει υποστεί ανόπτηση στους 400°C και μας έχει δώσει σε προηγούμενες μετρήσεις σήμα στους 131°C για 117 ppm υδρογόνου και στους 152°C για 50 ppm υδρογόνου, να έχει αρκετά βελτιωμένη συμπεριφορά. Έτσι λοιπόν κάναμε δοκιμές σε θερμοκρασία 130°C. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών παρατίθενται παρακάτω (Σχήμα 5.2.2).



Σχήμα 5.2.2: Σήμα από την ανίχνευση υδρογόνου σε θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 130°C, για το υμένιο 10/26-8, με χρυσό

Για την ίδια θερμοκρασία λειτουργίας, παρατηρούμε πως μετά την εναπόθεση χρυσού καταφέραμε να ανιχνεύσουμε μέχρι 2,6 ppm υδρογόνου!

5.2.3 Δοκιμή υμενίου NiO, με θερμοκρασία ανόπτησης 500°, μετά την εναπόθεση νανοσωματίδια χρυσού

Λόγο χρονικού περιορισμού δεν καταφέραμε να ελέγξουμε το υμένιο 10/26-4, με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C, μετά την εναπόθεση χρυσού στην επιφάνειά του. Αναμένουμε όμως πολύ καλά αποτελέσματα, στηριζόμενοι στα προηγούμενα πειράματα (ανίχνευση 32 ppm υδρογόνου σε θερμοκρασία 170°C).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Εδώ γίνεται μια επιγραμματική αναφορά στα κυριότερα σημεία της διπλωματικής εργασίας και ένα σχολιασμός των πειραματικών αποτελεσμάτων μιας και το έκτο είναι και το τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας.

6.1 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε η ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO πάνω σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου SiO₂ και γυαλιού 1737, ο χαρακτηρισμός τους και η δυνατότητα εφαρμογής τους ως αισθητήρες υδρογόνου.

Αναπτύχθηκαν μονοστρωματικά υμένια NiO (τύπου p) με την μέθοδο DCReactiveMagnetronSputtering και ορισμένα από αυτά υπέστησαν ανόπτησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Έπειτα έγινε διαγνωστική μελέτη αυτών για να δούμε κατά πόσο η ανόπτηση επηρέασε τις ιδιότητες ή/και την μορφολογία τους. Τέλος, έγινε έλεγχος των υμενίων ως υλικά ανίχνευσης σε αισθητήρες υδρογόνου.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα καταλήγουμε στο γεγονός πως την καλύτερη απόκριση (ανίχνευση μικρότερης περιεκτικότητας υδρογόνου σε ικανοποιητικές – χαμηλές θερμοκρασίες) την παρουσίασαν τα υμένια που είχαν υποστεί ανόπτηση και μάλιστα σε υψηλότερη θερμοκρασία από τα άλλα.

Έπειτα έγινε μερική εναπόθεση χρυσού στην επιφάνεια των υμενίων με στόχο την βελτιστοποίηση της ικανότητάς τους ως προς την ανίχνευση υδρογόνου, γνωρίζοντας από την βιβλιογραφία ότι τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν θετικά αποτελέσματα. Η εναπόθεση έγινε με την μέθοδο PLD.

Έγιναν ξανά μετρήσεις ανίχνευσης υδρογόνου που έδωσαν θετικά αποτελέσματα. Η εναπόθεση του χρυσού επηρέασε κατά πολύ την ικανότητα ανίχνευσης των υμενίων καθώς κατορθώσαμε όχι μόνο να κατεβούμε σε περιεκτικότητες αλλά και σε θερμοκρασία λειτουργίας. Χαρακτηριστικό των θετικών αποτελεσμάτων είναι η ανίχνευση μόλις 2 ppm υδρογόνου με θερμοκρασία λειτουργίας τους 148°C!

Κλείνοντας λοιπόν, μπορούμε να πούμε ότι η μέθοδος της DCReactiveMagnetronSputtering μας δίνει υμένια με αρκετά καλή μορφολογία

επιφάνειας και οπτικές ιδιότητες. Όταν τα υμένια υποστούν ανόπτηση, τότε έχουν και αρκετά καλή συμπεριφορά ως υλικά ανίχνευσης υδρογόνου, ενώ η ικανότητά τους αυτή βελτιώνεται κατά πολύ αν γίνει εναπόθεση χρυσού στην επιφάνεια.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η μελέτη των αισθητήρων έχει σκοπό την επιλογή των καταλληλότερων υλικών αίσθησης και της τεχνολογίας ανάπτυξής τους για κάθε εφαρμογή. Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη και μελέτη υμενίων NiO ως αισθητήρες υδρογόνου.

Όπως αναφέρθηκε και στο πέμπτο κεφάλαιο, λόγω χρονικού περιορισμού δεν ολοκληρώθηκαν οι μετρήσεις στο υμένιο 10/26-4 μετά την εναπόθεση χρυσού, κάτι που θα μπορούσε να αποτελέσει προτεραιότητα στην μελλοντική έρευνα.

Επίσης, καθώς εμείς ελέγξαμε μόνο την ικανότητα των υμενίων NiO για νίχνευση υδρογόνου, μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να διερευνήσει την ικανότητά τους για ανίχνευση και άλλων αερίων, όπως π.χ. ανίχνευση μεθανίου. Θα μπορούσε επίσης να γίνει μελέτη της ικανότητας ανίχνευσης υδρογόνου όχι σε περιβάλλον αζώτου-υδρογόνου αλλά με ροή ξηρού αέρα ή και αέρα δωματίου (παρουσία δηλαδή υγρασίας).

Επίσης, κατά την διάρκεια των πειραμάτων ανίχνευσης υδρογόνου παρατηρήσαμε ότι η συμπεριφορά των αισθητήρων βελτιωνόταν φανερά μετά την εναπόθεση ναννοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνειά τους. Καθώς ο χρόνος εναπόθεσης χρυσού για τα δικά μας υμένια ήταν μόλις 20 sec, θα μπορούσε να γίνει μια μελέτη ως προς τον βέλτιστο χρόνο εναπόθεσης χρυσού. Εδώ υπάρχει φυσικά ο περιορισμός της πλήρους επικάλυψης της επιφάνειας του υμενίου καθώς τότε θα δημιουργούνταν βραχυκύκλωμα.

Τέλος, καθώς η επαναληψιμότητα και ο χρόνος ζωής ενός αισθητήρα αποτελούν δύο σημαντικά χαρακτηριστικά του, θα μπορούσαν να γίνουν συνεχείς επαναλήψεις, π.χ. κάθε ένα μήνα, κρατώντας όλες τις παραμέτρους σταθερές ώστε να προσδιοριστεί ο ρυθμός «γήρανσης» του αισθητήρα.

Βιβλιογραφία

- [1] Δ. Βλάχος, Διδακτορική διατριβή, «Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνικής όσφρησης»
- [2] Ι. Φασάκη, Διδακτορική διατριβή, «Ανάπτυξη συστήματος ανίχνευσης υδρογόνου με βάση λεπτά υμένια NiO και TiO₂, και μελέτη λεπτών υμενίων ZnO για την οπτικοηλεκτρονική», Ε.Μ.Π. (2009)
- [3] I. Fasaki, A. Giannoudakos, M. Stamataki, M. Kompitsas, E. Gyorgy, I. N. Mihailescu, F. Roubani – Kalantzopoulou, A. Lagoyannis, S. Harissopoulos, “Applied Physics A” (2008)
- [4] Jose Miguel AlvesCorreiaPires, Ph.D. Thesis “Thin films for gas sensors”, University of Minho (2003)
- [5] E. Comini, “Metal oxide nano-crystals for gas sensing”, Review, AnalyticaChimicaActa(2006)
- [6] T. Wagner, “Thin Films Science”, Max-Planck Institute
- [7] Google results for “thin films”
- [8] P. R. Willmott, “Progress in Surface Science”, (2004)
- [9] Δ. Μανωλάκος, Σημειώσεις μαθήματος «Εφαρμογές προηγμένων υλικών – Ημιαγωγοί»
- [10] C. Kittel, «Εισαγωγή στη φυσική στερεάς κατάστασης», Εκδόσεις Γ. Πνευματικού, (1979)
- [11] D. Kohl, “Topical Review Journal Physics D: Applied Physics”, (2001)
- [12] I. Lundstrom, “Sensors and Actuators B”, (1996)
- [13] JurgenHildenbrand, Diploma Thesis “Simulation and Characterization of a Micromachined Gas Sensor and Preparation for Model Order Reduction”, Albert Ludwig University, (2003)
- [14] H. Geistlinger, “Sensors and Actuators B”, (1993)
- [15] Φ. Ρουμπάνη – Καλαντζοπούλου, «Χημική Κινητική και Κατάλυση», Ε. Μ. Π. (1998)
- [16] P. W. Atkins, “Physical Chemistry”, Oxford University Press, (1990)
- [17] Γ. Σ. Καραϊσκάκη, «Φυσικοχημεία», Εκδοτικός Οίκος Π. Τραυλός
- [18] A. Setkus, “Sensors and Actuators B”, (2002)
- [19] Μ. Σταματάκη, Μεταπτυχιακή εργασία «Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους», Δ. Π. Μ. Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Ε. Μ. Π. (2006)
- [20] R. B. Vasiliev et al, “Russian Chemical Reviews” (2004)
- [21] Z. Jiao et al, “Nanotechnology” (2003)
- [22] T. G. Souza Cruz et al, “Applied Physics Letters” (2002)
- [23] M. Lee et al, “Integrated Ferroelectrics” (2004)

- [24] I. Fasaki, A. Giannoudakos, M. Stamataki, M. Kompitsas, E. Gyorgy, I. N. Mihailescu, F. Roubani-Kalantzopoulou, A. Lagoyannis, S. Harissopoulos, “Applied Physics A” (2008)
- [25] I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehacek, “Sensors and Actuators B”, (2004)
- [26] Google search for “Metal Oxide Applications”
- [27] Fuel Cell Standards Committee, Basic consideration of safety of hydrogen systems, Technical report ISO TC 197 N166, International Standards Prganization (2001)
- [28] Π. Λυμπερόπουλος, Υπουργείο Μεταφορών και Επικοινωνιών, Ημερίδα IENE «Ενέργεια και Μεταφορές» (2007)
- [29] Α. Γ. Βενετσάνος, Ι. Γ. Μπάρτζης, «Εκτίμηση επικινδυνότητας εφαρμογών υδρογόνου»
- [30] D. K. Ross, “Vacuum” (2006)
- [31] <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen>
- [32] <http://en.wikipedia.org/wiki/Deposition>
- [33] Ν. Μπρίλης, Διπλωματική εργασία «Μελέτη Στοιχείων Αίσθησης Υδρογόνου, βασισμένων σε Λεπτά Υμένια Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO)», Σχολή ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Ε.Μ.Π. (2004)
- [34] M. Agrawal, “Thin Film Growth/Deposition”, (2004), from author’s homepage www.stanford.edu/~mukul
- [35] http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film#Deposition
- [36] Α. Σαράντης, Διπλωματική εργασία «Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Ta, TaO_x και Ti_xN_y με Παλμική Εναπόθεση με Laser. Μέθοδος Μείωσης των Σωματιδίων με τη χρήση δευτέρου παλμικού laser», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π. (2002)
- [37] Ν. Βακάκη, Μεταπτυχιακή εργασία «Ανάπτυξη Πολυστρωματικής Δομής Ta/TaO_x/Ta με Παλμική Εναπόθεση με Laser», Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» (2001)
- [38] Bunshah R. F. and Deshpandeg C. V. “Evaporation Processes”, MRS BULLETIN, (1988)
- [39] EPA, “Waste Minimization for Metal Finishing Facilities”, Washington, DC: Office of Solid Waste (1995)
- [40] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sputtering>
- [41] http://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition
- [42] Κ. Παπαδόπουλος, Διδακτορική διατριβή «Αισθητήρες Αερίων βασισμένοι σε Ημιαγώγιμες διατάξεις Λεπτών Στρωμάτων», Ε.Μ.Π. (1996)
- [43] ChrisaXirouchaki Pedersen, Ph.D. thesis “Growth and Characterization of Indium Oxide (InO) Films”, University of Crete (1998)
- [44] <http://chimikoergastirio.blogspot.com/2010/05/sputter-deposition.html>
- [45] <http://ia.physik.rwth-aachen.de/research/sputtering/www-sputter-eng.pdf>
- [46] <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory/how-are-pvd-coatings-deposited/theory-pvd-coatings-magnetron-sputtering/>
- [47] M. Kaminsky, “Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces”, New York (1965)

- [48] G. K. Wehner, “Handbook of Thin Film Technology”, New York (1970)
- [49] Dr Geoff / Martin, “Pulsed Laser Deposition and Plasma Plume investigations”, Application Note
- [50] Φ. Ρουμπάνη – Καλαντζοπούλου, Μ. Κομπίτσας, «Εφαρμογές των laser στη Χημεία», Ε.Μ.Π. (2005)
- [51] Π. Κοράλλη, Διπλωματική εργασία «Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου μολυβδενίου (Mo) με laser για εφαρμογή στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία», Ε. Μ. Π. (2010)
- [52] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
- [53] Γ. Χρυσουλάκης, Δ. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, (1996)
- [54] <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [55] <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/x-ray.htm>
- [56] <http://courseware.mech.ntua.gr/ml26012/mathimata/krystallografia.pdf>
- [57] <http://photonics.ucy.ac.cy/optikon/elleipsometria.htm>
- [58] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Atomic_force_microscope_block_diagram.svg
- [59] I. Kosc, I. Hotovy, V. Rehacek, S. Flickingerova, O. Kadar, J. Kovacjr., M. Predanocy, “Preparation and optical properties of compound NiO/TiO₂based thin films”, (2011)

