**ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗΣ
ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ
ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
του
Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό

ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ Μ. ΒΟΓΙΑΤΖΗΣ

Για την απόκτηση του Τίτλου του
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2014

ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ
ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

ΥΠΟ

ΣΤΥΛΙΑΝΟ ΒΟΓΙΑΤΖΗ ΤΟΥ ΜΙΧΑΗΛ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος
Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Πολυτεχνική Σχολή
Πανεπιστήμιο Πατρών

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ε. ΑΜΑΝΑΤΙΔΗΣ	_____
Επικ. Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πατρών	
Πρόεδρος της Εξεταστικής Επιτροπής	
Δ. ΜΑΤΑΡΑΣ	_____
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πατρών	
Κ. ΒΑΓΕΝΑΣ	_____
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πατρών	
Γ. ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΣ	_____
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πατρών	
Π. ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΣ	_____
Ομότιμος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πατρών	
Α. ΚΑΤΣΑΟΥΝΗΣ	_____
Επικ. Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πατρών	
Ν. ΣΠΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ	_____
Λέκτορας, Πανεπιστήμιο Πατρών	

‘Αφιερωμένο στην οικογένειά μου’

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή κ. Ελευθέριου Αμανατίδη. Ξεκίνησε τον Σεπτέμβριο του 2007 κι ολοκληρώθηκε το Φλεβάρη του 2013. Η διεξαγωγή κάθε διδακτορικής εργασίας απαιτεί τη συμβολή πολλών ανθρώπων, τους οποίους και θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή και φίλο, επίκουρο καθηγητή κ. Ελευθέριο Αμανατίδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια αναθέτοντάς μου αυτή τη μελέτη. Η καθοδήγηση, η βοήθεια και οι υποδείξεις του τόσο σε θέματα της παρούσας εργασίας όσο και σε γενικότερα επιστημονικά ζητήματα ήταν καταλυτικοί παράγοντες στην πραγματοποίησή της. Θα ήθελα να του ευχηθώ μέσα από καρδιάς ότι καλύτερο σε επαγγελματικό αλλά και προσωπικό επίπεδο.

Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δημήτριο Ματαρά, διευθυντή του εργαστηρίου τεχνολογίας πλάσματος, για την καθοδήγηση αλλά και την βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια που ήμουν μέλος της οικογένειας του εργαστηρίου, όχι μόνο επιστημονική βοήθεια αλλά επίσης ψυχολογική και οικονομική. Λέω οικογένεια γιατί έτσι νιώθω το εργαστήριο, σαν κομμάτι της οικογένειάς μου που πέρασα ένα μεγάλο και κυρίως εποικοδομητικό μέρος της ζωής μου. Την ευθύνη του κλίματος που επικρατεί στο εργαστήριο το έχει κατά κύριο ρόλο εκείνος μαζί με τον κ. Αμανατίδη φυσικά, που με προσωπικό κόπο έχουν καταφέρει να επιτύχουν αυτό το δύσκολο πραγματικά έργο. Εύχομαι υγεία στον ίδιο και την οικογένειά του και να μπορέσει να καμαρώσει τους τρεις του γιους όπως πραγματικά επιθυμεί.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς μου επιτροπής. Ξεκινώντας από τα μέλη του τμήματος χημικών μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ομότιμο Καθηγητή κ. Παναγιώτη Νικολόπουλο, τους Καθηγητές κ.κ. Κωνσταντίνο Βαγενά και Γεώργιο Αγγελόπουλο, τον επίκουρο καθηγητή Αλέξανδρο Κατσαούνη και τον Λέκτορα του

Τμήματος Φυσικής κ. Νικόλαο Σπηλιόπουλο για την προθυμία τους να γίνουν μέλη της επιτροπής καθώς και για τις χρήσιμες παρατηρήσεις τους σε θέματα που αφορούσαν την εργασία μου.

Ιδιαίτερως θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους και φίλους μου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος, παλιούς και νέους, τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές, καθώς και τους υποψήφιους διδάκτορες και τους μεταδιδακτορικούς συνεργάτες για την καλή και αγαστή συνεργασία όλων αυτών των χρόνων. Να ευχηθώ σε καθέναν ξεχωριστά κάθε επιτυχία και επίτευξη των ονείρων τους.

Τέλος, από αυτές τις ευχαριστίες δε θα μπορούσε φυσικά να λείπει η οικογένειά μου, η οποία στέκονταν και στέκεται πάντα δίπλα μου και με στηρίζει με κάθε δυνατό τρόπο κατά τη διάρκεια της έως τώρα ζωής μου κάνοντάς με ένα άξιο μέλος της κοινωνίας μας.

Πάτρα, Φλεβάρης 2014

Στυλιανός Βογιατζής

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	3
1.2. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	4
1.3. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD)	5
1.4. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΗΝ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΟΥ CVD	7
1.5. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΤΟ CVD	8
1.6. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ CVD	14
1.7. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ CVD	15
1.8. ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΙ CVD	16
1.8.1. ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (MOCVD)	18
1.8.1.1. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ, ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ MOCVD	21
1.8.2. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ (PECVD)	22
1.8.2.1. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ, ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ PECVD	24
1.9. ΑΛΛΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	25
1.9.1. ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ (SPIN COATING)	26
1.9.2. ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (SPRAY PYROLYSIS)	28
1.9.3. ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΓΕΛΗΣ (SOL GEL)	29
1.10. ΖΙΡΚΟΝΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΕ ΥΤΤΡΙΑ	30
1.11. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΕ ΥΤΤΡΙΑ	32
1.11.1. ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (SOFCs)	34
1.12. ΣΥΝΟΨΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

2.1. ΠΡΟΔΡΟΜΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ	41
2.2. ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ ΚΑΙ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	44
2.3. ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΤΛΗΣΗΣ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΚΕΝΟΥ	47
2.4. ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΤΗΣ ΡΑΔΙΟΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΤΗΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ	48
2.5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	50
2.5.1. ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	50
2.5.2. ΧΩΡΗΤΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	54
2.5.3. ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (SPIN COATING)	58
2.5.4. ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΕ ΣΠΡΕΙ (SPRAY PYROLYSIS)	60
2.6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΜΕΝΙΩΝ	61
2.6.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	62
2.6.2. ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XPS)	66
2.6.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN (RAMAN SPECTROSCOPY)	70
2.6.4. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ & ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (SEM-EDX)	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ

3.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	87
3.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	91
3.3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΕ ΧΩΡΗΤΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	99
3.4. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΡΟΗΣ ΣΤΟΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	102
3.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	108
3.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	120

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΚΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ

4.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΕ SPIN COATING & SPRAY	126
4.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΜΕΝΙΩΝ	128
4.3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	132
4.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	134
4.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	139

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	145
5.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	147

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1. Εισαγωγή στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων

Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες, οδήγησε στην **Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων (Thin Film Technology)**. Η διαδικασία και οι μηχανισμοί εναπόθεσης μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια του στερεού υλικού αποτελεί τη βάση της τεχνολογίας αυτής [Wagner T, Max-Planck Institute, “Thin Films Science”].

Εικόνα 1.1: Κλίμακες της ύλης συναρτήσει του μεγέθους

Λεπτό υμένιο λέγεται η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μία διάσταση του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένια, με πάχος που κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα (nm) έως και μερικά μικρόμετρα (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 και οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και στην δημιουργία των δομικών μονάδων ή/και συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά το μετασχηματισμό των ελεύθερων ατόμων/μορίων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση [Willmott PR, 2004]. Οι τάξεις μεγέθους ενός υμενίου βάσει των διαστάσεών τους φαίνονται στην εικόνα 1.1. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από τη θερμοκρασία τήξης του αντίστοιχου

υλικού, η δε ανάπτυξη του υμενίου σε συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομημένων υλικών (nanostructured materials).

Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές, βιολογικές) που απαιτούνται για τη συγκεκριμένη χρήση τους αλλά και νέες εξαιρετικές ιδιότητες που επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών τους.

1.2. Παράμετροι που επηρεάζουν την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων

Ανεξάρτητα από την τεχνική της εναπόθεσης λεπτών υμενίων που εφαρμόζεται κάθε φορά, υπάρχει ένα σύνολο θεμελιωδών παραμέτρων που μπορούν να ελεγχθούν κατά τη διάρκεια της διεργασίας και παίζουν σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες του υλικού που εναποτίθεται. Οι σημαντικότερες παράμετροι είναι:

- Η θερμοκρασία του υποστρώματος T_s
- Ο ρυθμός της εναπόθεσης R
- Η πίεση εντός του θαλάμου εναπόθεσης P
- Οι ροές των πρόδρομων ενώσεων F
- Η ενέργεια της ροής των σωματιδίων εναπόθεσης E

Στις τεχνικές θερμικής εναπόθεσης, η συνεισφορά της ροής ενέργειας των σωματιδίων εναπόθεσης ($E_f \sim 0.1\text{eV}/\text{σωματίδιο}$) στη συνολική δυναμική ενέργεια της επιφάνειας είναι ασήμαντη, δεδομένου ότι είναι ένα έως δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις δυνάμεις δεσμών των συστατικών της επιφάνειας [Willmott PR, 2004].

Στις τεχνικές μη θερμικής εναπόθεσης ωστόσο η E_f επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των υμενίων. Φυσικά υπάρχουν και άλλες παράμετροι όπως οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος, η κρυσταλλικότητα, ο προσανατολισμός, οι χημικές ιδιότητες και οι σταθερές του πλέγματος του υποστρώματος. Οι παραπάνω ιδιότητες δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και η προσπάθεια βελτιστοποίησης της μιας επηρεάζει την άλλη. Είναι προφανές ότι η

αλληλεξάρτηση των παραμέτρων αυτών συντελεί στην επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής εναπόθεσης.

Στη σύγχρονη εποχή, υπάρχει πληθώρα διαδικασιών και τεχνολογιών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες μπορούν να χαρακτηριστούν είτε ως φυσικές είτε ως χημικές διεργασίες. Στη βιομηχανική παραγωγή λεπτών υμενίων και στρωματικών υλικών, δυο είναι οι σημαντικότερες κατηγορίες τεχνικών ανάπτυξης που χρησιμοποιούνται:

- Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition, PVD)
- Η Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Σε μικρότερη κλίμακα η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων δύναται να γίνει τόσο με ηλεκτρολυτικό τρόπο όσο και με συνδυασμό των παραπάνω τεχνικών. Κοινό στοιχείο των προαναφερόμενων τεχνικών είναι η απευθείας εναπόθεση από την αέρια φάση, ενώ συχνά υποστηρίζονται από διαδικασίες ιοντοβολής (sputtering). Ο βομβαρδισμός με ιόντα θεωρείται ότι συμβάλλει στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των εναποτιθέμενων υμενίων κυρίως μέσω της μεταφοράς κινητικής ενέργειας στην επιφάνεια.

Η βασικότερη διαφορά μεταξύ PVD και CVD είναι ότι στην μεν πρώτη η εκκίνηση της διαδικασίας εναπόθεσης των λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ατόμων, ιόντων ή μορίων, ενώ στην περίπτωση του CVD η εναρκτήρια δύναμη ανάπτυξης του υμενίου είναι κάποια ή κάποιες χημικές αντίδρασεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση. Η χημική εναπόθεση ατμών μπορεί να θεωρηθεί ως ανταγωνιστική τεχνική της φυσικής εναπόθεσης ατμών, αν και στις μέρες μας χρησιμοποιείται εκτενώς σε συνδυασμό με κάποια τεχνική φυσικής εναπόθεσης όπως η χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (Plasma Enhanced CVD – PECVD) αλλά και το χημικά ενεργό (reactive) sputtering.

1.3 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) είναι μια αμιγώς χημική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υλικά και χρησιμοποιείται για την παραγωγή στερεών υλικών υψηλής καθαρότητας και προηγμένων ιδιοτήτων. Ανήκει στην

κατηγορία των διεργασιών μεταφοράς ατμών (vapor-transfer processes) και τα είδη που παίζουν ρόλο στην εναπόθεση είναι τα άτομα, τα μόρια και τα προϊόντα ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων. Κατά την μέθοδο αυτή, λαμβάνει χώρα μια σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ των ατόμων και των μορίων που καλούνται πρόδρομες ενώσεις (precursors) και βρίσκονται στην αέρια φάση. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος όπου γίνεται η εναπόθεση. Σε μία τυπική διεργασία CVD, το υπόστρωμα εκτίθεται σε μία ή περισσότερες πτητικές πρόδρομες ενώσεις οι οποίες αντιδρούν και/ή αποσυντίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος οδηγώντας στην παραγωγή του επιθυμητού υμενίου. Συχνά, κατά τη διεργασία εναπόθεσης παράγονται πτητικά παραπροϊόντα, τα οποία απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα.

Το CVD είναι μια ευέλικτη τεχνική, κατάλληλη για την παρασκευή υμενίων, σκονών, ινών και μονολιθικών στοιχείων. Με το CVD είναι δυνατόν να παραχθούν τα περισσότερα μέταλλα, πολλά μη μεταλλικά στοιχεία, όπως ο άνθρακας και το πυρίτιο, καθώς επίσης κι ένας μεγάλος αριθμός καρβιδίων, νιτριδίων, οξειδίων και πολλών άλλων για μια ευρεία γκάμα εφαρμογών. Αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιείται κατά κόρον στην παραγωγή ημιαγωγών, υλικών για οπτικές εφαρμογές και για φωτονικές διατάξεις. Στις μέρες μας μεγάλο μέρος της βιομηχανίας των εργαλείων για επεξεργασία μετάλλων και κεραμικών χρησιμοποιεί την τεχνική του CVD ώστε να προσδώσει στα κοπτικά εργαλεία ανθεκτικότητα στην μηχανική καταπόνηση αλλά και στην διάβρωση. Η αγορά των προϊόντων που παρασκευάζονται με την τεχνική του CVD αυξάνει συνεχώς καθώς οι απαιτήσεις για βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες γίνονται ολοένα και πιο μεγάλες. Ενδεικτικό του ενδιαφέροντος που υπάρχει στον συγκεκριμένο τομέα είναι τα μεγάλα ποσά που δαπανώνται παγκοσμίως από τις μεγαλύτερες εταιρείες του χώρου, της τάξης των δισεκατομμυρίων ευρώ, σε έρευνα και ανάπτυξη νέων επικαλύψεων αλλά και βελτιωμένων αντιδραστήρων CVD.

1.4 Ιστορική αναδρομή στην εξέλιξη του CVD

Το CVD δεν είναι μια νέα τεχνική. Όπως αναφέρεται στην πρωτοποριακή δουλειά των Powell, Oxley και Blocher [Powell CF, 1966], η πρώτη πρακτική εφαρμογή του CVD αναπτύχθηκε το 1880 και χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή λαμπτήρων πυρακτώσεως, ώστε να επιτευχθεί βελτιωμένη αντοχή των νημάτων των λαμπτήρων μέσω της εναπόθεσης λεπτών στρωμάτων άνθρακα ή μεταλλικών επιστρώσεων. Την ίδια δεκαετία άλλοι ερευνητές ανέπτυξαν διεργασίες χημικής εναπόθεσης ατμών για την παραγωγή καθαρού νικελίου με αποτέλεσμα πολλά διπλώματα ευρεσιτεχνίας που εκδόθηκαν εκείνη την περίοδο να αφορούν τις βασικές γνώσεις του CVD [Sawyer WE, 1880; Aylsworth JW, 1986; de Lodyguine A, 1897; Mond L, 1891].

Για τα επόμενα πενήντα χρόνια υπήρξε μια περιορισμένη ανάπτυξη και χρήση της τεχνικής σε εφαρμογές όπως την πυρομεταλλουργία για την παρασκευή υψηλής καθαρότητας πυρίμαχων μετάλλων (ταντάλιο, τιτάνιο και ζirkόνιο). Πολλές κλασσικές χημικές αντιδράσεις χημικής εναπόθεσης ατμών αναπτύχθηκαν εκείνη την περίοδο συμπεριλαμβάνοντας τον κύκλο του καρβονυλίου (διεργασία Mond), την ιωδιούχο διάσπαση (διεργασία De Boer & Van Arkel) και την αναγωγή του μαγνησίου (διεργασία Kroll) [Mond L, 1890; van Arkel AE, 1925; Kroll W, 1940].

Στο τέλος του Β' παγκοσμίου πολέμου, το CVD παρουσίασε μια ραγδαία ανάπτυξη καθώς πολλοί ερευνητές της εποχής συνειδητοποίησαν τα πολλά πλεονεκτήματά του για την παραγωγή υμενίων σε υλικά με «ιδιαίτερες» γεωμετρίες. Από τότε έχουν γίνει άλματα ανάπτυξης της συγκεκριμένης τεχνικής. Κάποιες σημαντικές ημερομηνίες:

- 1960: εισαγωγή των όρων CVD και PVD καθώς επίσης και εφαρμογή του CVD για την παρασκευή ημιαγωγών.
- 1963: χρήση του CVD με πλάσμα στην βιομηχανία των ηλεκτρονικών [Ruppert W].
- 1990: ραγδαία ανάπτυξη του MO-CVD για εναπόθεση κεραμικών.

Σήμερα η συγκεκριμένη τεχνολογία αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο στο τομέα της επιστήμης των υλικών και έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος τόσο στην κατανόηση

των διεργασιών όσο και στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται. Ωστόσο, παρά την ραγδαία ανάπτυξή της, πολλές προκλήσεις μένουν να αντιμετωπισθούν όπως για παράδειγμα ο έλεγχος, η επαναλιψημότητα και η ακριβής πρόβλεψη της σύστασης, της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών που παρασκευάζονται. Η βελτιστοποίηση των διεργασιών στηρίζεται κυρίως σε πειραματικά αποτελέσματα παρόλα που η κατανόηση της θεωρίας αλλά και των μηχανισμών βρίσκεται σε καλό επίπεδο κι έχει σημειώσει μεγάλη πρόοδο.

1.5 Μηχανισμός ανάπτυξης υμενίων στο CVD

Ένας πρώτος βασικός διαχωρισμός στο CVD γίνεται ανάλογα με την πίεση όπου λαμβάνει χώρα η διεργασία. Έτσι έχουμε:

(α) Το CVD χαμηλής πίεσης (Low Pressure CVD – LPCVD) όπου οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα πίεσης χαμηλότερης της ατμοσφαιρικής όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2. και

(β) Το CVD ατμοσφαιρικής πίεσης CVD (Atmospheric Pressure CVD – APCVD) όπου οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στον αέρα ή σε ελεγχόμενα περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης.

Τα παρακάτω είναι τα βασικά τμήματα ενός αντιδραστήρα CVD χαμηλής πίεσης:

- Η διάταξη ανάμειξης και εξάτμισης των πρόδρομων υλικών
- Το δοχείο του αντιδραστήρα όπου κι αναπτύσσεται το υλικό
- Την πηγή ενέργειας (συνήθως θερμότητας) που οδηγεί στην έναρξη των χημικών αντιδράσεων
- Την καμπίνα ελέγχου των παραμέτρων της διεργασίας
- Το σύστημα άντλησης των αερίων
- Το σύστημα καταστροφής των απαερίων της διεργασίας

Εικόνα 1.2: Αντιδραστήρας βιομηχανικής κλίμακας LPCVD τύπου tandem με τα επιμέρους τμήματα

Οι διεργασίες που γίνονται υπό κενό έχουν ως βασικά πλεονεκτήματά: Τους καλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης αλλά και την υψηλή καθαρότητα του υμενίου που εναποτίθεται κι αυτό συμβαίνει κυρίως για δυο λόγους:

- Μειώνεται η πίεση του αερίου τόσο ώστε τα αεριοποιημένα άτομα και μόρια να έχουν μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή (mean free path) και να μη μπορούν να συμμετέχουν μέσω συγκρούσεων με το περιβάλλον αέριο σε δευτερογενείς αντιδράσεις παραγωγής ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Η κατανάλωση τους γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες
- Τα ποσοστά οξυγόνου, αζώτου και υγρασίας που συμμετέχουν στη διεργασία ελαττώνονται με αποτέλεσμα και τη μείωση των «μολύνσεων» του υμενίου και το καλύτερο έλεγχο της διεργασίας.

Ανάλογα με τον τρόπο που θερμαίνονται τα υποστρώματα μπορούμε να χωρίσουμε τους αντιδραστήρες CVD σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Αντιδραστήρας θερμών τοιχωμάτων (Hot Wall CVD Reactor, εικόνα 1.3 αριστερά)
- Αντιδραστήρας ψυχρών τοιχωμάτων (Cold Wall CVD Reactor, εικόνα 1.3 δεξιά)

Η ομοιόμορφη θέρμανση των υποστρωμάτων γίνεται είτε μέσω της θέρμανσης των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, στην περίπτωση του *Hot Wall CVD*, είτε με

απευθείας θέρμανση των υποστρωμάτων στην περίπτωση του *Cold Wall CVD*. Ειδικότερα στις περιπτώσεις αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας όπου απαιτείται μεγάλος όγκος προϊόντων προς εναπόθεση, προτιμάται η χρήση αντιδραστήρων θερμών τοιχωμάτων. Και στις δύο περιπτώσεις επιτυγχάνεται ομοιόμορφη θερμοκρασία σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα άρα και κατ' επέκταση σε ολόκληρη την επιφάνεια των υποστρωμάτων.

Εικόνα 1.3: Αριστερά Hot Wall CVD αντιδραστήρας, Δεξιά Cold Wall CVD αντιδραστήρας

Τα παραπροϊόντα της μεθόδου, στη συντριπτική τους πλειοψηφία, θεωρούνται ανεπιθύμητα καθώς συνήθως είναι δηλητηριώδη, εύφλεκτα και διαβρωτικά με συνέπεια να απαιτείται η ανάπτυξη μιας ελεγχόμενης διαδικασίας απομάκρυνσής και εξουδετέρωσής τους.

Ειδικότερα η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) ξεκινά με τη μεταφορά των πρόδρομων ενώσεων εντός του αντιδραστήρα σε μορφή ατμών (στάδιο 1). Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η διάχυση τους (στάδιο 2) και η ρόφηση μέρους αυτών από την επιφάνεια του υποστρώματος (στάδιο 3) όπου με την εφαρμογή της κατάλληλης ενέργειας ξεκινά η χημική αντίδραση μεταξύ τους (στάδιο 4), η οποία μπορεί να λάβει χώρα τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος όσο και στον αέριο πάνω από την επιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο αναπτύσσονται οι πρώτοι κρυσταλλίτες (διεργασία πυρηνοποίησης-στάδιο 5) και αρχίζει η δημιουργία του επιθυμητού στερεού λεπτού υμενίου. Τελικό στάδιο της

διαδικασίας αποτελεί η εκρόφηση (στάδιο 6) των παραπροϊόντων των αντιδράσεων που μπορεί επίσης να λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια κι η απομάκρυνση τους από τον χώρο της αντίδρασης (στάδιο 7).

Εικόνα 1.4: Βασικές διεργασίες κατά τη χημική εναπόθεση ατμών

Η κινηματική ανάλυση της χημικής εναπόθεσης ατμών περιλαμβάνει τα παραπάνω στάδια και φαίνεται στην εικόνα 1.4. Τα στάδια 2-5 είναι τα πιο σημαντικά γιατί καθορίζουν το ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου. Το στάδιο 2 αντιστοιχεί στη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων μέσα από το οριακό στρώμα. Για απλοποίηση γίνεται ομαδοποίηση των σταδίων 3-5 και θεωρούνται ως το στάδιο που αντιστοιχεί στις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια. Στην απλοποιημένη προσέγγιση θεωρούνται οι ροές για τις δύο βασικές διαδικασίες, τη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια διαμέσου του οριακού στρώματος και τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια, οι οποίες εξισώνονται υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης. Η ροή των αντιδρώντων από την αέρια φάση προς την επιφάνεια του υποστρώματος F_1 σε $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$F_1 = h_G(C_G - C_S) \quad (1)$$

Ο όρος $(C_G - C_S)$ είναι η διαφορά συγκέντρωσης σε $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, ανάμεσα στα αντιδρώντα της κύριας ροής αερίων και στην επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ ο συντελεστής h_G είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας σε $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$. Αυτή η ροή

αντιπροσωπεύει την διάχυση αέριας φάσης διαμέσου του στάσιμου οριακού στρώματος που σχηματίζεται ανάμεσα σε ένα αέριο που ρέει και σε ένα στερεό σώμα.

Η ροή των αντιδρώντων που καταναλώνονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια F_2 περιγράφεται από τη σχέση:

$$F_2 = k_s \cdot C_s \quad (2)$$

όπου k_s είναι ο ρυθμός των επιφανειακών αντιδράσεων σε $cm \cdot sec^{-1}$ και C_s είναι η συγκέντρωση σε cm^{-3} των αντιδρώντων στοιχείων στην επιφάνεια. Όλες αυτές οι διαδικασίες που έχουν να κάνουν με τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις και την επιφανειακή διάχυση που οδηγούν στη δημιουργία του υμενίου (στάδια 3-5) ενσωματώνονται σε αυτή την παράμετρο k_s .

Υποθέτοντας συνθήκες μόνιμης κατάστασης για την εναπόθεση, οι δύο ροές πρέπει να είναι ίσες και συνεπώς ο ρυθμός της όλης διαδικασίας να καθορίζεται από την πιο αργή διαδικασία. Θα πρέπει να ισχύει:

$$F = F_1 = F_2 \quad (3)$$

Εξισώνοντας τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει η έκφραση για τη συγκέντρωση των αντιδρώντων στοιχείων στην επιφάνεια:

$$C_s = C_G \left(1 + \frac{k_s}{h_G} \right)^{-1} \quad (4)$$

Ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$\nu = \frac{F}{N} = \frac{k_s \cdot h_G}{k_s + h_G} \frac{C_G}{N} \quad (5)$$

όπου ν ο ρυθμός εναπόθεσης σε $cm \cdot sec^{-1}$ και N ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου που ενσωματώνονται στο υμένιο σε cm^{-3} .

Για να εκφραστεί το γραμμομοριακό κλάσμα Y των στοιχείων από την αέρια φάση που ενσωματώνονται στην επιφάνεια:

$$Y \equiv \frac{C_G}{C_T} \quad (6)$$

όπου C_T η συγκέντρωση όλων των μορίων στην αέρια φάση. Συνεπώς ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να εκφραστεί και ως:

$$\nu = \frac{k_s \cdot h_G}{k_s + h_G} \frac{C_T}{N} Y \quad (7)$$

Είναι προφανές ότι η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τη μικρότερη τιμή των k_s, h_G . Αν τώρα $k_s \ll h_G$ τότε η (7) γίνεται:

$$\nu = \frac{C_T}{N} k_s \cdot Y \quad (8)$$

Αυτή είναι η περίπτωση όπου η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις, καθώς η μεταφορά αέριας μάζας διαμέσου του οριακού στρώματος είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία ενώ η διαδικασία των χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια είναι αργή, ενώ από την εξίσωση (4) προκύπτει ότι $C_s = C_G$. Αν $k_s \gg h_G$ τότε:

$$\nu = \frac{C_T}{N} h_G \cdot Y \quad (9)$$

Αυτή είναι η περίπτωση όπου η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τη διάχυση αέριας μάζας στην επιφάνεια διαμέσου του οριακού στρώματος, καθώς οι επιφανειακές χημικές αντιδράσεις γίνονται γρήγορα σε σχέση με το ρυθμό μεταφοράς αέριας μάζας προς την επιφάνεια.

Γενικά στη χημική εναπόθεση ατμών υπάρχουν δύο οριακές περιπτώσεις, η μία καθορίζεται από τις χημικές αντιδράσεις και η άλλη από τη διάχυση της αέριας μάζας. Ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου και στα δύο συστήματα είναι γραμμικός με το χρόνο γιατί και τα δύο συστήματα έχουν σταθερούς ρυθμούς ανάπτυξης. Οι δύο διαδικασίες κυριαρχούν σε διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων k_s είναι μορφής Arrhenius, δηλαδή:

$$k_s = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (10)$$

όπου k_0 η αρχική τιμή, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και K η σταθερά του Boltzmann. Αντίθετα ο συντελεστής μεταφοράς μάζας h_G είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα 1.1 αναπαρίσταται γραφικά η ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας. Όταν τα k_s, h_G

συνδυαστούν (εξίσωση 7), αυτό με τη μικρότερη τιμή κυριαρχεί και προκύπτει η τελική ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

Διάγραμμα 1.1: Γραφική παράσταση του ρυθμού εναπόθεσης συναρτήσει του $1/T$ στη χημική εναπόθεση ατμών

1.6 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί του CVD

Το CVD έχει πολλά πλεονεκτήματα που το καθιστούν σε πολλές περιπτώσεις ως την καταλληλότερη τεχνική για εναπόθεση υλικών. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του CVD είναι:

- Η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή ακόμη και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων. Λόγω της ενισχυμένης διάχυσης, η εφαρμογή του δεν περιορίζεται μόνο για εναποθέσεις σε επίπεδα υποστρώματα όπως πολλές διεργασίες PVD. Λεπτά υμένια μπορούν να εναποτεθούν σε υποστρώματα με «δύσκολες» γεωμετρίες όπως πορώδη υλικά, τρισδιάστατες γεωμετρίες κλπ.
- Ο ρυθμός εναπόθεσης είναι υψηλός κάτι που έχει ως αποτέλεσμα να παρασκευάζονται υμένια ίδιου πάχους σε μικρότερους χρόνους σε σχέση με το PVD. Αυτό καθιστά το CVD οικονομικά ανταγωνιστικό και καταλληλότερη τεχνική σε περιπτώσεις όπου απαιτείται αυξημένος ρυθμός παρασκευής. Ο εξοπλισμός για το CVD δεν είναι υποχρεωτικά υπερυψηλού κενού και μπορεί να τροποποιηθεί για διαφορετικές χρήσεις. Η ευελιξία του συστήματος είναι τέτοια που επιτρέπει αλλαγές κατά την εναπόθεση, έτσι γίνεται εφικτή η

εναπόθεση περισσότερων από ένα στοιχεία ή ενώσεις (layers)

- Εξαιρετική πρόσφυση μεταξύ υποστρώματος υμενίου
- Δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών
- Ο έλεγχος της ομοιομορφίας του πάχους και των ιδιοτήτων των υμενίων

Εκτός από πλεονεκτήματα, το CVD έχει και κάποια μειονεκτήματα. Το βασικότερο είναι ότι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης ($> 600^{\circ}\text{C}$) μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες ορισμένων υποστρωμάτων καθώς και θερμική καταπόνησή τους, με αποτέλεσμα να καθίστανται ακατάλληλα για τις συγκεκριμένες εφαρμογές. Παρ'όλα αυτά η ανάπτυξη διαφορετικών τύπων CVD με πλάσμα (PE-CVD) αλλά και του μεταλλοργανικού CVD (MOCVD), που αναλύονται στη συνέχεια, παρακάμπτει εν μέρει αυτόν τον περιορισμό. Ακόμα ένα μειονέκτημα είναι η απαίτηση σε πρόδρομες ενώσεις με υψηλή τάση ατμών, οι οποίες είναι συχνά επικίνδυνες και κάποιες φορές τοξικές. Επιπλέον, λόγω του περιορισμένου αριθμού πρόδρομων υλικών δεν είναι δυνατή η εναπόθεση οποιουδήποτε υλικού. Τα παραπροϊόντα του CVD είναι συχνά τοξικά και διαβρωτικά και πρέπει να εξουδετερώνονται, μια διαδικασία δαπανηρή που σε ορισμένες περιπτώσεις αυξάνει το συνολικό λειτουργικό κόστος της διεργασίας αλλά και του εξοπλισμού.

1.7 Εφαρμογές του CVD

Το CVD είναι μια ευέλικτη και δυναμική τεχνολογία που συνεχώς επεκτείνεται και βελτιώνεται όπως αποδεικνύεται από τις πρόσφατες εξελίξεις στο MO-CVD και στο PE-CVD. Με την ανάπτυξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας όλο και περισσότερα υλικά εναποτίθενται με CVD και η επιτυχημένη εφαρμογή του σε διάφορους τομείς έχει οδηγήσει στη δοκιμαστική χρήση του και σε νέες τεχνολογίες. Ένας βασικός τομέας εφαρμογής του CVD, που έχει αναπτυχθεί ραγδαία την τελευταία εικοσαετία, είναι η μικροηλεκτρονική κυρίως μέσω της εναπόθεσης ημιαγωγών. Η τεχνολογία του CVD είναι ιδιαίτερα σημαντική στην παρασκευή ημιαγωγικών υλικών και είναι μακράν ο πιο σημαντικός τομέας που βρίσκει εφαρμογή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα τρία τέταρτα της συνολικής παραγωγής υλικών με

CVD προορίζεται γι' αυτή τη τεχνολογία.

Άλλοι τομείς όπου η τεχνική CVD βρίσκει εφαρμογές είναι η βιομηχανία προστατευτικών και μεταλλουργικών επιστρώσεων, η οποία περιλαμβάνει εναποθέσεις υμενίων πάνω σε εργαλεία κοπής για να τα καταστήσουν ανθεκτικότερα στη χρήση και την διάβρωση. Ένα μεγάλο μέρος των εταιρειών που ασχολούνται με την ανάπτυξη λεπτών υμενίων χρησιμοποιούν τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών με σκοπό την εναπόθεση υμενίων πάνω σε επιφάνειες υλικών για την προστασία τους από τη φθορά και τη διάβρωση. Η δυνατότητα ελέγχου της μικροδομής και της χημικής σύστασης του εναποτιθέμενου υλικού που παρέχει η συγκεκριμένη τεχνική, την καθιστούν ιδιαίτερα σημαντική για εφαρμογές όπως είναι η εναπόθεση επικαλύψεων, ο σχηματισμός σύνθετων υλικών, συνθετικών διαμαντιών, καταλυτών, πολυκρυσταλλικών ή και άμορφων υλικών καθώς επίσης και διάφορα διηλεκτρικά με πολύ υψηλή ή πολύ χαμηλή διηλεκτρική σταθερά. [Freeman J, 1995].

Οι εφαρμογές του CVD μπορούν ακόμα να ταξινομηθούν ανάλογα με τη μορφή του προϊόντος όπως υμένια, σκόνες, ίνες και σύνθετα υλικά. Μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές του CVD είναι:

- Εναπόθεση μικροκρυσταλλικού υδρογονομένου πυριτίου ($\mu\text{cSi:H}$) για φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων με την τεχνική του PE-CVD
- Diamond Like Carbon (DLC) υμένια με την τεχνική του PE-CVD
- Επίστρωση καρβιδίων και νιτριδίων τιτανίου πάνω σε κοπτικά εργαλεία
- Ιρίδιο, με την τεχνική του MO-CVD, που είναι πολύ ανθεκτικό στην διάβρωση
- Επιμετάλλωση ημιαγωγών με χαλκό

1.8 Διαφορετικοί τύποι CVD

Η ανάγκη για εναπόθεση επιστρωμάτων διαφορετικών ιδιοτήτων σε μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων, έχει οδηγήσει στις μέρες μας σε αρκετές παραλλαγές της τεχνικής του CVD. Οι βασικότερες από αυτές είναι:

- **AP-CVD (Atmospheric Pressure CVD).** Η διαδικασία της εναπόθεσης γίνεται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (Πίνακας 1.1).

- **AL-CVD (Atomic Layer CVD).** Χαρακτηριστικό της AL-CVD είναι η ύπαρξη δυο πρόδρομων ενώσεων, οι οποίες εισάγονται εναλλάξ εντός του αντιδραστήρα. Η μια από τις δύο πρόδρομες ενώσεις θα ροφηθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, χωρίς όμως να μπορεί να αντιδράσει για την παρασκευή του επιθυμητού υμενίου απουσία του δεύτερου υλικού. Λόγω των πολύ μικρών ποσοτήτων που εισάγονται σε κάθε κύκλο υπάρχει δυνατότητα σχηματισμού υπέρλεπτων υμενίων. Επιπλέον, με τη συγκεκριμένη διαδικασία εναπόθεσης επιτυγχάνεται ακριβής έλεγχος του πάχους και των ιδιοτήτων του υμενίου μέσω του αριθμού των κύκλων (επαναλήψεων εισαγωγής) των πρόδρομων υλικών. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται για την εναπόθεση οξειδίων (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO), νιτριδίων (TiN , WN , NbN) και σουλφιδίων (ZnS).
- **AA-CVD (Aerosol Assisted CVD).** Σε αυτή την διαδικασία τα πρόδρομα υλικά μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω υγρού / αερίου ψεκασμού. Το ενεργό αεροζόλ παράγεται συνήθως με τη βοήθεια υπερήχων. Η AA-CVD είναι κατάλληλη στην περίπτωση μη πτητικών πρόδρομων υλικών.
- **RT-CVD (Rapid Thermal CVD).** Χαρακτηριστικό γνώρισμα της διαδικασίας αυτής είναι η θέρμανση του υποστρώματος με τη χρήση θερμαντικών λαμπτήρων ή ακόμη και με αλλά μέσα. Η θέρμανση μόνο του υποστρώματος αντί του αερίου ή των τοιχωμάτων του δοχείου αντίδρασης συντελεί στη μείωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων αέριας φάσης, που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό σωματιδίων και ανεπιθύμητων προϊόντων. Η μέθοδος έχει αρκετές ομοιότητες με αυτήν του PE-CVD με τη μόνη διαφορά ότι το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το υλικό δεν βρίσκεται στη περιοχή της εκκένωσης του πλάσματος. Αυτό επιτρέπει τη λειτουργία της μεθόδου σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- **MO-CVD (Metal Organic CVD).** Βασίζεται σε οργανο-μεταλλικές πρόδρομες ενώσεις και λαμβάνει χώρα συνήθως υπό πίεση χαμηλότερη της ατμοσφαιρικής. Στην περίπτωση που γίνεται σε υπερυψηλό κενό καλείται Metal Organic Molecular Beam Epitaxy (Οργανομεταλλική επιταξία μοριακής δέσμης MOMBE).

- **PE-CVD (Plasma Enhanced CVD).** Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τη δημιουργία πλάσματος ως το μέσο βελτίωσης του ρυθμού της χημικής αντίδρασης μεταξύ των πρόδρομων ενώσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες (Πίνακας 1.1). Με την εφαρμογή εναλλασσόμενου πεδίου υψηλής συχνότητας δημιουργείται το πλάσμα, το οποίο ιονίζει τα άτομα/μόρια του αερίου και παράγει ιόντα και ηλεκτρόνια. Η PECVD χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό σε διεργασίες εναπόθεσης όπου υπάρχουν υψηλές απαιτήσεις καθαρότητας του προϊόντος και περιορισμοί στη θέρμανση των υποστρωμάτων [Tavares J, 2008].

CVD Process	Advantages	Disadvantages	Applications	Typical Range (Press/Temp)
PECVD	Lower Substrate Temps, Faster Deposition Rate, Good Adhesion, Good Step Coverage, Low Pinhole Density	Chemical and Particulate Contamination, Limited Capacity	Low-Temp insulators over metals, passivation	2-5 Torr 300- 400 C
APCVD	Simple, High Deposition Rate, Low Temp	Poor Step Coverage, Particle Contamination, Mass-Transport controlled	Doped and undoped Low-temp Oxides	100-10kPa 350- 400 C
LPCVD	Excellent Purity and Uniformity, Conformable Step Coverage, Large Wafer Capacity	High Temperature and Low Deposition Rate, Surface-reaction Controlled	Doped and undoped High-Temperature Oxides, Silicon Nitrides, PolySi	100 Pa 550-600C

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικά διαφορετικών τύπων CVD

1.8.1 Χημική εναπόθεση ατμών μέσω οργανομεταλλικών ενώσεων (MOCVD)

Η οργανομεταλλική χημική εναπόθεση ατμών (MOCVD) είναι μία χημική μέθοδος εναπόθεσης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λεπτών πολυκρυσταλλικών υμενίων. Είναι μια από τις υποκατηγορίες του CVD, η οποία εμφανίστηκε την δεκαετία του '60 και χρησιμοποιήθηκε εκείνη την εποχή για την παρασκευή φωσφορικού ινδίου. [Wiberg E; Wiberg N; Holleman AF (2001)]

"Inorganic chemistry" San Diego, Calif. : Berlin : Academic Press, W. de Gruyter. ISBN 0123526515]. Τα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν έδειξαν ότι βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται στους ημιαγωγούς μπορούν να εναποτεθούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αυτήν την τεχνική σε σύγκριση με το παραδοσιακό CVD, ενώ ταυτόχρονα μπορούν να επιτευχθούν η επιθυμητή χημική σύσταση και δομή. Η πολυπλοκότητα των διατάξεων που απαιτούνται για το MOCVD ταυτόχρονα με την καθαρότητα των πρόδρομων ενώσεων έχουν βελτιωθεί σε μεγάλο βαθμό κάτι που έχει ως αποτέλεσμα το MOCVD να χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα τις τελευταίες δεκαετίες για την παραγωγή διαφόρων υλικών που προορίζονται για χρήση στους τομείς των ημιαγωγών αλλά και της οπτοηλεκτρονικής [Zilco JL 1988; Burgraaf P 1993]. Ο όρος οργανο-μεταλλική εναπόθεση ατμών έχει καθιερωθεί σε πολλές περιπτώσεις παρόλο που πολλές πρόδρομες ενώσεις δεν ανήκουν στην κατηγορία των οργανομεταλλικών ενώσεων, δεν περιέχουν δηλαδή στο μόριό τους άτομα άνθρακα.

Είναι διεργασία υψηλής πολυπλοκότητας και χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάπτυξη πολυστρωματικών κρυσταλλικών ημιαγωγών και οξειδίων [Aixtron, 2011]. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων γίνεται μέσω χημικής αντίδρασης και όχι μέσω φυσικής εναπόθεσης σε πιέσεις της τάξεως των 10^{-3} mbar έως μερικά mbar. Στο MOCVD τα εξαιρετικής καθαρότητας αέρια εισάγονται σε μικροποσότητες στον αντιδραστήρα υπό μορφή ατμού, κι αφού διασπαστούν είτε στην αέρια φάση είτε στην επιφάνεια σχηματίζουν ένα πολύ λεπτό στρώμα ατόμων πάνω στο υπόστρωμα. Η πίεση των ατμών της οργανομεταλλικής πρόδρομης ένωσης είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος στο MOCVD, εφόσον καθορίζει τη συγκέντρωση του πρόδρομου στοιχείου επηρεάζοντας έτσι την κινητική διάσπασης αλλά και το ρυθμό εναπόθεσης. Η απαιτούμενη θερμοκρασία πυρόλυσης των πρόδρομων ενώσεων ποικίλει ανάλογα με την ισχύ του χημικού δεσμού στην οργανομεταλλική ένωση. Όσο περισσότερα άτομα άνθρακα συνδέονται στο κεντρικό μεταλλικό άτομο, τόσο πιο ασθενής ο δεσμός [Hyung-Seok H, 2005]. Η επιφάνεια όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση των οργανικών ή των οργανομεταλλικών συστατικών που περιέχουν τα απαιτούμενα χημικά στοιχεία, δημιουργεί τις συνθήκες για το σχηματισμό μικροκρυσταλλιτών των επιθυμητών υλικών κι έτσι αρχίζει η φάση

ανάπτυξης του υμενίου. Η τεχνική αυτή προτιμάται για το σχηματισμό επιστρωμάτων που περιέχουν θερμοδυναμικά μετασταθή κράματα (CoCr, InP, GaInAs).

Στο MOCVD οι περισσότερες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 800°C ενώ η πίεση κυμαίνεται από μερικά mbar έως λίγα bar. Ένας τυπικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται για εναπόθεση υλικών με την τεχνική του MOCVD φαίνεται στην εικόνα 1.5. Πιο συγκεκριμένα υπάρχει ένα δοχείο που περιέχει το υγρό διάλυμα των πρόδρομων ενώσεων κι ένας θερμαινόμενος θάλαμος όπου το υγρό διάλυμα οδηγείται ώστε να εξατμιστεί. Μετά την εξάτμιση του διαλύματος, με τη βοήθεια ενός ή περισσότερων φερόντων αερίων, οδηγούνται οι ατμοί των πρόδρομων ενώσεων εντός του θαλάμου όπου γίνεται η εναπόθεση του υλικού. Στο θάλαμο υπάρχει η θερμαινόμενη θέση του υποστρώματος καθώς επίσης και πάνω στο σώμα του αντιδραστήρα υπάρχει έξοδος όπου συνδέονται οι αντλίες για την άντληση των απαερίων της διεργασίας.

Εικόνα 1.5 : Τυπικός αντιδραστήρας MOCVD

Εξαιτίας των μεγάλων απαιτήσεων που έχει η βιομηχανία των ημιαγωγών, που είναι κι ο βασικότερος τομέας που βρίσκει εφαρμογή το MOCVD, σε σύσταση και δομή των παραχθέντων υμενίων ο εξοπλισμός κι η καθαρότητα των πρόδρομων ενώσεων πρέπει να είναι σε πολύ υψηλά επίπεδα. Αυτός ο εξοπλισμός καθώς επίσης και οι πρόδρομες ενώσεις είναι εμπορικά διαθέσιμα αλλά το κόστος τους

είναι αρκετά υψηλό κάτι που ανεβάζει και το κόστος παραγωγής των υλικών. Γι' αυτόν τον λόγο το MOCVD προτιμάται να χρησιμοποιείται για την εναπόθεση υλικών, όπου είναι απαραίτητη η υψηλή καθαρότητα και η ποιότητα. Με την τεχνική του MOCVD έχει παρασκευαστεί ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Yttria Stabilized Zirconia – YSZ) από οργανομεταλλικές ενώσεις ζirkονίου κι ύττριου, στους 735°C [Sugiyama K, 1988; Balog M, 1979].

1.8.1.1 Πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα κι εφαρμογές του MOCVD

Τα βασικότερα **πλεονεκτήματα** της συγκεκριμένης τεχνικής είναι:

- Πολύ υψηλή ποιότητα κι ομοιομορφία των αναπτυσσόμενων υμενίων καθώς επίσης και σχετικά υψηλός ρυθμός εναπόθεσης χωρίς να απαιτείται εξαιρετικά υψηλό κενό
- Μεγάλη ευελιξία, διότι υπάρχει η δυνατότητα να εναποτεθούν πολλά διαφορετικά είδη επιστρωμάτων στο ίδιο σύστημα

Ενώ τα σημαντικότερα **μειονεκτήματά** της είναι:

- Ακριβές πρόδρομες ενώσεις λόγω της υψηλής καθαρότητάς τους
- Τα απαέρια των διεργασιών στην πλειονότητά τους είναι πολύ τοξικά

Οι βασικότερες **εφαρμογές** του MOCVD στις μέρες μας είναι οι ακόλουθες:

- Οπτοηλεκτρονικές διατάξεις (LEDs, LDs)
- Ηλεκτρονικές συσκευές (HEMTs, MODFETs, HBTs, Schottky rectifier)
- Φωτοανιχνευτές, φωτοβολταϊκές κυψέλες, υπεραγωγοί, μέταλλα καθώς κι οξειδία

Οι πιο συνηθισμένες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις για την τεχνική του MOCVD είναι τα αλκοξείδια και οι δικετόνες. Αυτό συμβαίνει γιατί παρέχουν την απαραίτητη υψηλή καθαρότητα που απαιτείται για τη συγκεκριμένη τεχνική σε συνδυασμό με την σταθερότητά τους στη θερμική επεξεργασία.

MOCVD Precursors for Assorted Metals and Electroceramic Metal Oxides			
Metals ^a	Alkoxides	β -Diketonates ^c	Alkyls
Ag		Ag(acac)	
Al			AlMe ₃ , AlEt ₃
Au		Me ₂ Au(hfac)	
Cu	Cu(OBu) ₄	Cu(hfac) ₂ , Cu(acac) ₂	
Pt		Pt(acac) ₂	C ₅ H ₅ Pt(Me) ₃
Metal oxides ^b			
TiO ₂	Ti(OR) ₄ [b]		
ZrO ₂	Zr(OR) ₄	Zr(acac) ₄ , Zr(thd) ₄	
Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅	Ta(OEt) ₅ [c], Nb(OEt) ₅		
(Ba, Sr)TiO ₃	Ti(OR) ₄ , Ti(OPr) ₂ (thd) ₂	Ba(thd) ₂ , Ba(hfac) ₂ , Sr(thd) ₂	
Pb(Zr, Ti)O ₃ , (Pb, La)(Zr, Ti)O ₃	Zr(OR) ₄ , Ti(OR) ₄ , Ti(OR) ₂ (thd) ₂	Pb(thd) ₂ , Pb(fod) ₂ , Zr(thd) ₄ , La(thd) ₃	PbEt ₄ , (neopentoxo)PbEt ₃
Pb(Mg)NbO ₃	Nb(OEt) ₅	Pb(thd) ₂ , Mg(thd) ₂ , Nb(thd) ₄	
(Ni, Zn)Fe ₂ O ₄		Ni(thd) ₂ , Ni(acac) ₂ , Zn(thd) ₂ , Zn(acac) ₂ , Fe(thd) ₃ , Fe(acac) ₃	
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}		Y(thd) ₃ , Ba(thd) ₂ , Ba(hfac) ₂ , Cu(thd) ₂ , Cu(hfac) ₂	

^aAbbreviations for β -diketonate ligands: acac: 2,4-pentanedionate; thd: 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate; hfac: 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionate; fod: 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyloctane-4,6-dionate.
^bR = (C_mH_{2m+1}), Me = methyl, Et = ethyl, Pr = propyl, Bu = butyl.

Πίνακας 1.2 : Πρόδρομες ενώσεις σε διεργασίες MOCVD

1.8.2 Χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (PECVD)

Στη χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (Plasma Enhanced CVD – PECVD), οι αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την εναπόθεση του υλικού γίνονται στην αέρια φάση με τη βοήθεια πλάσματος, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα η θερμοκρασία του υποστρώματος να είναι αρκετά χαμηλότερη από την περίπτωση της απλής χημικής εναπόθεσης με ατμούς. Το PECVD αναπτύχθηκε αρχικά την δεκαετία του '60 για εφαρμογές σε ημιαγωγούς και κυρίως για την εναπόθεση νιτριδίων του πυριτίου. Ο αριθμός των εφαρμογών έχει αυξηθεί σε μεγάλο βαθμό

από τότε και μπορεί να θεωρηθεί από τις βασικές διεργασίες θερμικού CVD.

Πλάσμα καλείται το αέριο μίγμα ιονισμένων μορίων και ελευθέρων ηλεκτρονίων οφείλει την ονομασία του στον Langmuir [A. von Engel, 1983] που το ξεχώρισε σε μια ιδιαίτερη κατάσταση της ύλης το 1923. Θεωρείται η 4^η κατάσταση της ύλης, εμφανίζει συλλογική συμπεριφορά κι είναι μακροσκοπικά ουδέτερο [Chapman B, 1980]. Για την ανάπτυξη και συντήρηση ηλεκτρικής εκκένωσης απαιτείται η ανάπτυξη ηλεκτρικού πεδίου, είτε επαγωγικά είτε χωρητικά, με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ή συνεχούς δυναμικού. Στην περίπτωση του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (inductively coupled plasma - ICP) το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο δημιουργείται με εφαρμογή δυναμικού στο πεδίο ραδιοσυχνοτήτων σε ένα ελικοειδές πηνίο. Στην περίπτωση του χωρητικά συζευγμένου πλάσματος (capacitively coupled plasma – CCP) το ηλεκτροστατικό πεδίο αναπτύσσεται μεταξύ δύο παράλληλων ηλεκτροδίων όπου στο ένα εφαρμόζεται δυναμικό στο πεδίο των ραδιοσυχνοτήτων ενώ το άλλο συγκρατείται γειωμένο.

Με την έναρξη της εκκένωσης τα κύρια φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κι έχουν τελικά ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη των υμενίων μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες [Kushner MJ, 1988; Gogolides E, 1995]:

- Στις φυσικές διεργασίες
- Στη χημεία αέριας φάσης και τη μεταφορά μάζας των ειδών στον αντιδραστήρα και
- Στην αλληλεπίδραση του πλάσματος με επιφάνειες

Αρκετά πλήρεις περιγραφές διεργασιών χημικής εναπόθεσης με πλάσμα μπορούν να βρεθούν στις αναφορές [Αμανατίδης Ε, 2001; Βούλγαρης Χ, 2007; Rossnagel SM, 1989; Bruno G, 1995].

Στις ηλεκτρικές εκκενώσεις το πρόδρομο αέριο μπορεί να ιονιστεί ή να διασπαστεί προς ελεύθερες ρίζες ή να διεγερθεί δονητικά, περιστροφικά ή ηλεκτρονιακά. Τα προϊόντα αυτών των διεργασιών είναι ελεύθερα ηλεκτρόνια, άτομα και μόρια που μπορούν στη συνέχεια να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις στην αέρια φάση ή σε επιφανειακές αντιδράσεις οδηγώντας σε εναπόθεση ή σε εγχάραξη (etching) λεπτών υμενίων. Επιπλέον η ενέργεια που μεταφέρεται από το πλάσμα στο υπόστρωμα μπορεί να προκαλέσει τη θέρμανση του υποστρώματος ή

την ενίσχυση των επιφανειακών αντιδράσεων. Στην εικόνα 1.6 φαίνεται ο επαγωγικά συζευγμένος αντιδραστήρας (αριστερά), στον οποίο διακρίνεται το ελικοειδές πηνίο που είναι υπεύθυνο για τη δημιουργία του πεδίου και κατά συνέπεια του πλάσματος, καθώς επίσης και ο χωρητικά συζευγμένος αντιδραστήρας (δεξιά), στον οποίο φαίνονται τα δύο παράλληλα ηλεκτρόδια, το ένα γειωμένο και το άλλο πολωμένο.

Εικόνα 1.6: Αριστερά: αντιδραστήρας ICP και δεξιά: αντιδραστήρας CCP

1.8.2.1 Πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα κι εφαρμογές του PECVD

Τα βασικότερα **πλεονεκτήματα** της συγκεκριμένης τεχνικής είναι:

- Χαμηλή θερμοκρασία εναπόθεσης που επιτρέπει τη χρήση μεγάλου φάσματος υλικών για υπόστρωμα, ακόμα και αυτά που είναι ευαίσθητα στην θερμική καταπόνηση π.χ. πολυμερή.
- Μικρές πιθανότητες αστοχιών (cracks) του εναποτιθέμενου υλικού λόγω των μικρότερων μηχανικών καταπονήσεων (mechanical stress) που δέχεται το υμένιο.

- Μπορούν να εναποθετηθούν υλικά με καλές διηλεκτρικές ιδιότητες κάτι που είναι πολύ σημαντικό για την βιομηχανία τρανζίστορ

Τα βασικότερα **μειονεκτήματα** της συγκεκριμένης τεχνικής είναι:

- Τοξικά παραπροϊόντα
- Υψηλό κόστος εξοπλισμού

Οι βασικότερες **εφαρμογές** του PECVD στις μέρες μας είναι:

- Εναπόθεση άμορφου, κρυσταλλικού ή μικροκρυσταλλικού πυριτίου για φωτοβολταϊκά κελιά
- Υμένια Diamond Like Carbon (DLC) όπως φαίνεται στην εικόνα 1.7 πάνω σε εξαρτήματα ρολογιών.
- Υμένια που προσδίδουν αντιανακλαστικές και αντιχαρακτικές ιδιότητες σε οπτικά

Εικόνα 1.7: DLC υμένιο σε εξαρτήματα ρολογιών για διακοσμητικούς λόγους

1.9 Άλλες τεχνικές εναπόθεσης

Στις μέρες μας υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων εκτός από αυτές που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Ανάμεσά τους οι πιο διαδεδομένες είναι οι:

- Εναπόθεση μέσω περιστροφής (spin coating)
- Εναπόθεση μέσω ψεκασμού (Spray Pyrolysis)
- Εναπόθεση μέσω κολλοειδούς γέλης (sol-gel)

1.9.1 Εναπόθεση μέσω περιστροφής (*spin coating*)

Η εναπόθεση μέσω περιστροφής είναι η συνιστώμενη μέθοδος για τη σύνθεση λεπτών, ομοιόμορφων υμενίων σε επίπεδα υποστρώματα. Η μέθοδος μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα επιμέρους στάδια όπως φαίνεται στην εικόνα 1.8. Αρχικά, μεγάλος όγκος διαλύματος που περιέχει τις πρόδρομες ενώσεις, διαλύτη τους και άλλες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ώστε το τελικό διάλυμα να έχει σχετικά μεγάλο ιξώδες, τοποθετείται πάνω στο υπόστρωμα. Στη συνέχεια το υπόστρωμα περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα που μπορεί να φτάσει και τις 5000 στροφές το λεπτό αναλόγως το ιξώδες, προκειμένου να απλωθεί το ρευστό λόγω της φυγοκέντρου δύναμης. Η περιστροφή συνεχίζεται για κάποιο χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του οποίου ο πτητικός διαλύτης εξατμίζεται και επιτυγχάνεται το επιθυμητό πάχος υμενίου. Εξαιρετική περιγραφή των βασικών αρχών που εμπλέκονται στη διαδικασία εναπόθεσης με περιστροφή δίνεται σε ανασκόπηση από τους Bornside, Macosko και Scriven [Bornside DE, 1987].

Εικόνα 1.8: Στάδια εναπόθεσης με spin coating

Η τεχνική spin coating επιτρέπει την εναπόθεση ομοιόμορφων υμενίων υψηλής ποιότητας με πάχος από λίγα νανόμετρα (nm) έως αρκετά μικρόμετρα (μm). Το πάχος των δειγμάτων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος και μπορεί να ελεγχθεί από τη διάρκεια της διαδικασίας απόθεσης, από το ιξώδες του διαλύματος και την ταχύτητα περιστροφής όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1.2 που ακολουθεί.

Διαγράμματα 1.2: Εξάρτηση πάχους υμενίου συναρτήσει ταχύτητας περιστροφής και χρόνου στην τεχνική spin coating

Στη μέθοδο αυτή, τα υμένια εναποτίθενται σε θερμοκρασία δωματίου, και ακολουθεί ανόπτσή τους σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο εξάτμισης του διαλύτη προκειμένου να ξηραθούν και να απαλλαχθούν από τυχόν υπολείμματα. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος και καθαρότητα του υμενίου.

Το βασικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η απλότητα της, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω, εξαρτάται μόνο από την ταχύτητα περιστροφής και την διάρκειά της καθώς επίσης κι από το ιξώδες του πρόδρομου διαλύματος.

Από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της τεχνικής είναι ότι δε μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε μεγάλα και βαριά υποστρώματα λόγω έλλειψης ικανής ταχύτητας περιστροφής καθώς επίσης και διότι το μεγαλύτερο μέρος του υλικού που αρχικά τοποθετείται πάνω στο υπόστρωμα απομακρύνεται κατά τη διαδικασία της περιστροφής. Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο, ότι μόλις το 2-5% της ποσότητας που αρχικά τοποθετείται παραμένει στο υπόστρωμα [Haaland P, 1995] ενώ το υπόλοιπο 95-98% φυγοκεντρείται κι απομακρύνεται στο δοχείο περιστροφής. Το κόστος της διαχείρισης των αποβλήτων της διεργασίας αυξάνει το κόστος εναπόθεσης κάτι που κάνει δύσκολη την οικονομική βιωσιμότητα της συγκεκριμένης τεχνικής για διάφορες εφαρμογές [Snodgrass T, 1994].

1.9.2 Εναπόθεση μέσω ψεκασμού (*spray pyrolysis*)

Η εναπόθεση μέσω ψεκασμού είναι μια τεχνική γνωστή για την απλότητά της και τη δυνατότητα εναπόθεσης σε μεγάλες επιφάνειες με μικρό κόστος. Στη τεχνική *spray pyrolysis* [Patil PS, 1999; Benny J, 1999; Perednis D, 2005], όπως φαίνεται στην εικόνα 1.9, ένα πρόδρομο διάλυμα προωθείται με την μορφή εκνεφώματος, σε πολύ λεπτά σταγονίδια, ώστε να φθάσει στο θερμό υπόστρωμα όπου θα γίνει η εναπόθεση. Τα συστατικά του διαλύματος αντιδρούν επάνω στο υπόστρωμα με την καταλυτική βοήθεια της θερμοκρασίας, σχηματίζοντας την επιθυμητή χημική ένωση. Τα χημικά αντιδραστήρια επιλέγονται έτσι ώστε τα τελικά προϊόντα, εκτός από την επιθυμητή ένωση, να είναι πτητικά στη θερμοκρασία της εναπόθεσης.

Εικόνα 1.9: Μηχανισμός εναπόθεσης με την τεχνική του ψεκασμού

Ένα τυπικό σύστημα εναπόθεσης ψεκασμού αποτελείται κυρίως από το ακροφύσιο ψεκασμού όπως φαίνεται στην εικόνα 1.10, το πρόδρομο διάλυμα, το θερμοστοιχείο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του υποστρώματος και την πηγή της θερμοκρασίας. Συχνά, η ροή του πρόδρομου διαλύματος στην επιφάνεια γίνεται υπό κλίση, ρυθμίζοντας είτε τη θέση του υποστρώματος, είτε του ακροφυσίου, ή και των δύο. Μερικές φορές το σύστημα ψεκασμού τοποθετείται σε έναν κινούμενο διάδρομο έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εναπόθεση σε μεγαλύτερες επιφάνειες.

Οι ιδιότητες των εναποτιθέμενων δειγμάτων εξαρτώνται από την αναλογία ανιόντων / κατιόντων, το ρυθμό ψεκασμού, τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων,

την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, το μέγεθος των σταγονιδίων και τέλος το ρυθμό ψύξης μετά την εναπόθεση. Το πάχος των δειγμάτων εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου ψεκασμού και του υποστρώματος, τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων, τη συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος και τον όγκο του διαλύματος που ψεκάζεται.

Εικόνα 1.10: Σχηματικό διάγραμμα και φωτογραφία διεργασίας εναπόθεσης με την τεχνική του ψεκασμού

Λόγω της απλότητας της διάταξης της spray pyrolysis και της δυνατότητας εναπόθεσης σε μεγάλη κλίμακα, αποτελεί έναν ελκυστικό τρόπο για το σχηματισμό λεπτών υμενίων και νανοδομών ευγενών μετάλλων, οξειδίων μετάλλων, σπινελίων και υπεραγώγιμων ενώσεων.

1.9.3 Εναπόθεση μέσω κολλοειδούς γέλης (sol gel)

Η εναπόθεση με κολλοειδή γέλη (sol-gel) είναι μια από τις πιο ευρέως διαδεδομένες τεχνικές για την παραγωγή λεπτών υμενίων. Αυτό αποδεικνύεται και από τις 35.000 δημοσιεύσεις σε περιοδικά και συνέδρια με αναφορά στην συγκεκριμένη τεχνική μόνο την δεκαετία του '90 [Brinker CJ, 1990; GW Scherer 1990; Hench L, 1990; Klein L, 1994]. Τα επιμέρους στάδια της εν' λόγω τεχνικής είναι έξι: Η ανάμιξη, η ζελατινοποίηση (πήκτωση), η γήρανση, η ξήρανση, η αφυδάτωση κι η συμπύκνωση.

Κατά το στάδιο της ανάμιξης, το υγρό κολλοειδές σύστημα (sol) σχηματίζεται μέσω της ανάμιξης των σωματιδίων με το διαλύτη, χωρίς να καταβυθίζονται λόγω διαχωρισμού φάσεων. Κατά το στάδιο της ζελατινοποίησης, το ιώδες του συστήματος οδηγεί στη δημιουργία του τελικού επιστρώματος. Η πυκνότητα του

κολλοειδούς συστήματος αυξάνεται, με αποτέλεσμα ένα σωματίδιο της γέλης, να αντιστοιχεί σε ένα μέρος του μακρομορίου της, επομένως σταδιακά δημιουργείται ένα δίκτυο κολλοειδών σωματιδίων. Το σημείο αυτό είναι δύσκολο να καθοριστεί ενώ ο χρόνος που απαιτείται για να είναι εφικτή η αντιστοιχία ονομάζεται χρόνος ζελατινοποίησης. Στο στάδιο της γήρανσης πραγματοποιείται ο διαχωρισμός φάσεων στερεού - υγρού, το δίκτυο γίνεται όλο και συνεκτικότερο αφού συνεχίζονται οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και το μέγεθος των πόρων μειώνεται. Στο στάδιο της ξήρανσης πραγματοποιείται η απομάκρυνση του υγρού με εξάτμιση και μειώνεται ο όγκος της γέλης. Τέλος, στο στάδιο της αφυδάτωσης και συμπύκνωσης σχηματίζεται το σταθερό πορώδες στερεό με αυξημένες μηχανικές αντοχές.

Από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι ότι λαμβάνονται επιστρώματα μεγάλης καθαρότητας, με πολύ καλή ομοιογένεια σε μικρά πάχη (επιπέδου nm). Οι θερμοκρασίες των υποστρωμάτων είναι χαμηλές, οπότε μπορεί να πραγματοποιηθεί επίστρωση σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα. Βασικά πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι ότι δεν είναι διεργασία υψηλού κόστους, δεν απαιτείται η χρήση εξειδικευμένου εξοπλισμού, τα επιστρώματα λαμβάνονται εύκολα και σε μεγάλα πάχη και υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της δομής της εναπόθεσης. Το σημαντικότερο μειονέκτημα της εναπόθεσης με κολλοειδής γέλη είναι ο μεγάλος χρόνος παραγωγής των λεπτών υμενίων.

1.10 Ζιρκόνια σταθεροποιημένη με ύττρια

Το καθαρό διοξείδιο του ζιρκονίου υφίσταται μία φάση μετασχηματισμών σε ατμοσφαιρική πίεση, από μονοκλινές (σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου) σε τετραγωνικό (σταθερό έως τους 1173°C) και μετά σε κυβικό (σταθερό έως τους 2370°C), σύμφωνα με το σχήμα [Fargues D, 1989]:

μονοκλινές (1173 °C) ↔ τετραγωνικό (2370 °C) ↔ κυβικό (2690 °C) ↔ τήγμα

Η τετραγωνική μορφή είναι μια μεταβατική μορφή ανάμεσα στις δύο άλλες. Οι μεταβάσεις είναι μαρτενσιτικής φύσεως κι αντιστρεπτές με τη μείωση της θερμοκρασίας. Παρ' όλα αυτά οι μεταβάσεις αυτές οδηγούν σε μεγάλες μεταβολές

του όγκου και καταστρέφουν το κεραμικό υλικό κατά την ψύξη [Suzuki K, 1996].

Η σταθεροποίηση της κυβικής μορφής της ζirkονίας σε ευρύτερο φάσμα θερμοκρασιών επιτυγχάνεται με υποκατάσταση στο κρυσταλλικό πλέγμα ορισμένων ιόντων ζirkονίου (Zr^{4+}) με ελαφρώς μεγαλύτερα ιόντα όπως του υτρίου (Y^{3+}). Η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (yttria stabilized zirconia - YSZ) είναι ένα κεραμικό οξείδιο του ζirkονίου, στο οποίο η κυβική κρυσταλλική δομή του οξειδίου του ζirkονίου γίνεται σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου, με την προσθήκη οξειδίου του υτρίου. Το διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) είναι κοινώς γνωστό με την ονομασία "ζirkονία" ενώ το τριοξείδιο του υτρίου (Y_2O_3) ως "ύττρια". Στην εικόνα 1.11 φαίνονται οι κυβικές δομές της ύττριας (Y_2O_3), της ζirkονίας (ZrO_2) καθώς και της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ).

Εικόνα 1.11: Η ζirkονία με προσθήκη ύττριας δίνει τη χαρακτηριστική κυβική δομή της Ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ)

Η σύνθεση της ζirkονίας σταθεροποιημένης με 8% mol ύττριας έχει επικρατήσει καθώς προσφέρει την απαιτούμενη δομική σταθερότητα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος [Fargues D, 1989; Stuckless J, 1997; Müller U, 1988] και ταυτόχρονα την μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα [Dresser M, 1974; Tass Z, 1994; De Jesus J, 1996] συγκριτικά με διαφορετικές περιεκτικότητες σε ύττρια. Η βέλτιστη συγκέντρωση σε ιόν πρόσμειξης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες όπως η θερμοκρασία παρασκευής, οι ατέλειες και ακαθαρσίες στα υλικά [Zafeiratos S, 2001 & 2003; Song Z, 1998; Müller K, 1979], κινητικούς περιορισμούς στις μεταβάσεις φάσης [Benninghoven A, 1978], συσσωμάτωση των ιόντων πρόσμειξης [Katsaounis A, 2004 & 2008] και μεταβολές στον προσανατολισμό των ορίων τριών φάσεων [Tsiplakides D, 1997; He J, 1988].

Το διάγραμμα φάσεων Y_2O_3 - ZrO_2 (διάγραμμα 1.3) παρουσιάζει τις κρυσταλλικές

φάσεις του μίγματος ύττριας - ζirkόνιας συναρτήσει της θερμοκρασίας για ποσοστό έως 20% ύττριας σε ζirkόνια.

Διάγραμμα 1.3: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος $\text{YO}_{1.5}$ - ZrO_2 για χαμηλή περιεκτικότητα σε ύττρια

1.11 Εφαρμογές της ζirkόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια

Η ζirkόνια σταθεροποιημένη με ύττρια λόγω ορισμένων ιδιοτήτων της βρίσκει πολλές χρήσεις στις μέρες μας. Οι βασικότερες από αυτές είναι οι παρακάτω:

- Λόγω της σκληρότητας, του χρώματός της και τη χημική της αδράνειας στην οδοντοτεχνία και στην κοσμηματοποιία
- Ως πυρίμαχο στους κινητήρες αερίωθησης (jet engines)
- Ως επίστρωση για την προστασία από τη θερμική καταπόνηση σε

αεροστροβίλους (thermal barrier coating – TBC) όπως φαίνεται στην εικόνα 1.12 με το χαρακτηριστικό λευκό χρώμα

Εικόνα 1.12: Λεπίδα αεροστροβίλου επικαλυμμένη με YSZ, χαρακτηριστικό το λευκό χρώμα στο πτερύγιο

- Ως υλικό για μη μεταλλικές λάμες μαχαιριών (εταιρείες Boker και Kyocera)
- Ως ηλεκτροκεραμικό όπου λόγω της αγωγιμότητάς του σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε οξυγόνο των καυσαερίων αλλά και για τη μέτρηση του pH του ζεστού νερού
- Ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κυψελίδες καυσίμου (solid oxide fuel cell - SOFC) λόγω της αυξανόμενης με τη θερμοκρασία ιοντικής του αγωγιμότητάς. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1.4 η ιοντική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και παίρνει τη μέγιστη τιμή της για περιεκτικότητα 8% ύττριας σε ζirkόνια.

Διάγραμμα 1.4: Ιοντική αγωγιμότητα συναρτήσει του ποσοστού ύττριας σε διάφορες θερμοκρασίες.

1.11.1 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs)

Κυψελίδες καυσίμου καλούνται οι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απ' ευθείας σε ηλεκτρική. Στην εικόνα 1.13 βλέπουμε δύο διαφορετικούς τύπους κυψελίδων, αριστερά κυκλικής γεωμετρίας και δεξιά επίπεδης γεωμετρίας. Προκειμένου να επιτευχθεί επαρκής αγωγιμότητα ιόντων, ο SOFC και η YSZ πρέπει να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (800°C-1000°C). Ο βαθμός απόδοσής τους για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ξεπερνά το 60% ενώ αν σε αυτό συνυπολογίσουμε και την παραγωγή θερμότητας τότε ο βαθμός απόδοσης ξεπερνά το 90%. Μια κυψελίδα καυσίμου αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη, που είναι σε επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, η λειτουργία του φαίνεται στην εικόνα 1.14 και περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

Εικόνα 1.13: Δύο τύποι κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC). Αριστερά κυκλικής γεωμετρίας και δεξιά επίπεδης γεωμετρίας

Σε αυτά τα ηλεκτρόδια τροφοδοτούνται αέρια έτσι ώστε να πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και αντίδραση αναγωγής στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Από τις δύο αυτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταναλώνεται στο εξωτερικό κύκλωμα. Πιο αναλυτικά:

Στο καθοδικό ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται το οξειδωτικό μέσο που είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας. Εκεί λαμβάνει χώρα αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα προς ιόντα οξυγόνου (O^{2-}), τα οποία περνούν μέσα από τη μάζα του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο με τη βοήθεια άσκησης δυναμικού στα άκρα της διάταξης.

Στο ανοδικό ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται το καύσιμο, που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μίγμα υδρογόνου και μονοξείδιο του άνθρακα (CO) ή μεθανίου (CH_4). Γίνεται αντίδραση με τα ιόντα του οξυγόνου που έχουν περάσει μέσα από τον στερεό ηλεκτρολύτη για παραγωγή νερού και διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση στα δύο ηλεκτρόδια είναι:

Εικόνα 1.14: Αναπαράσταση λειτουργίας SOFC

Η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια έχει κάποιες πολύ σημαντικές ιδιότητες που την καθιστούν το καταλληλότερο υλικό για χρήση ως ηλεκτρολύτη στις κυψελίδες καυσίμου. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι: (α) Η αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας μέσω της αύξησης των ελευθέρων θέσεων ιόντων οξυγόνου και (β) η αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της YSZ. Για να είναι ένα υλικό ‘καθαρός’ αγωγός ιόντων οξυγόνου (δηλαδή η αγωγιμότητα να οφείλεται μόνο στη μετακίνηση ιόντων οξυγόνου) θα πρέπει η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα να είναι αμελητέα συγκριτικά με την ιοντική αγωγιμότητα. Αυτό είναι δύσκολο να επιτευχθεί γιατί ακόμη και για μικρές συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα είναι υψηλή εξαιτίας της μεγάλης ευκινησίας των ηλεκτρονίων έναντι των ιόντων οξυγόνου. Οι περισσότεροι αγωγοί ιόντων οξυγόνου εμφανίζουν ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ενώ λίγοι είναι εκείνοι που μπορούν να θεωρηθούν ως ‘καθαροί’ αγωγοί ιόντων οξυγόνου. Άρα σημαντικό είναι η YSZ που παρασκευάζεται να έχει το μικρότερο δυνατό ποσοστό ατελειών. Επίσης, σημαντικά πλεονεκτήματα της YSZ απαραίτητα για την εφαρμογή της σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, είναι η σταθερότητα σε οξειδωτικό κι αναγωγικό περιβάλλον σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, η χημική της αδράνεια, ενώ το πολύ μικρό πορώδες της εμποδίζει την ανάμιξη του καυσίμου με το οξειδωτικό μέσο.

1.12 Σύνοψη Εργασίας

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύσσονται μέθοδοι χημικής εναπόθεσης ατμών ενισχυμένη με πλάσμα από οργανομεταλλικές πρόδρομες ενώσεις υτρίου και ζirkονίου, ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια. Η προσπάθεια εστιάσθηκε στην εναπόθεση κρυσταλλικών υλικών σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικούς αντιδραστήρες πλάσματος οι οποίοι περιγράφονται εκτενώς με τα επιμέρους τμήματά τους στο κεφάλαιο που ακολουθεί (Κεφ.2). Ελέγχθηκαν οι παράμετροι της διεργασίας όπως η πίεση, η παρεχόμενη ισχύς και η παροχή των πρόδρομων ενώσεων ως προς το πώς επηρεάζουν τη δομή και τη σύσταση του υμενίου (Κεφ.3).

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές εναπόθεσης μέσω περιστροφής καθώς επίσης και μέσω ψεκασμού υμενίων ζirkονίου και υτρίου, από οργανομεταλλικές πρόδρομες ενώσεις υτρίου και ζirkονίου. Τις εναποθέσεις αυτές ακολούθησε επεξεργασία με πλάσμα οξυγόνου-αργού, σε αντιδραστήρα πλάσματος χωρητικά συζευγμένο, ελέγχοντας τις επιμέρους παραμέτρους της διεργασίας, ώστε να επιτευχθεί η κυβική κρυσταλλική δομή της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας με πλάσμα συγκρίθηκαν με την υμένια που παράγονται με την τεχνική της θερμικής ανόπτησης σε υψηλές θερμοκρασίες (Κεφ. 4).

Για το ποσοτικό αλλά και ποιοτικό χαρακτηρισμό των παραχθέντων υμενίων χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις τεχνικές όπως η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (XPS), η φασματοσκοπία RAMAN, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) που αναλύονται και περιγράφονται εκτενώς στο 2^ο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 2

**Πειραματικές διατάξεις και
τεχνικές χαρακτηρισμού λεπτών
υμενίων**

2.1. Πρόδρομες ενώσεις και προετοιμασία διαλυμάτων τους

Για την εναπόθεση ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι πρόδρομων ενώσεων για το ζirkόνιο και ύτριο αντίστοιχα. Στα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν δύο μεταλλοργανικές ενώσεις, το ζirkόνιο τετράκις 2,2,6,6-τετραμεθυλ-3,5-επταδιένιο CAS Number: 18865-74-2 και το ύτριο τρις 2,2,6,6-τετραμεθυλ-3,5-επταδιένιο με CAS Number: 15632-39-0 αντίστοιχα ($Zr(thd)_4$ και $Y(thd)_3$) που οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων φαίνονται στην εικόνα 2.1 και αντιδρούν σύμφωνα με την γενική αντίδραση (II.1) για την παρασκευή ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια [Varanasi VG, 2008]

ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις ισοπροποξειδίου του ζirkονίου CAS Number: 2171-98-4 και ισοπροποξειδίου του υτρίου CAS Number: 2171-12-5 ως πρόδρομες ενώσεις ζirkονίου και υτρίου αντίστοιχα και οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων φαίνονται στην εικόνα 2.2. Όλες οι ενώσεις ήταν σε στερεή μορφή.

Εικόνα 2.1: Συντακτικοί και μοριακοί τύποι $Zr(thd)_4$ & $Y(thd)_3$ αριστερά και δεξιά αντίστοιχα

Εικόνα 2.2: Συντακτικοί και μοριακοί τύποι ισοπροποξειδίου του ζirkονίου και ισοπροποξειδίου του υτρίου
αριστερά και δεξιά αντίστοιχα

Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάζονται από αλκοόλες με την αντικατάσταση του υδροξυλίου από κάποιο μέταλλο. Χρησιμοποιούνται ευρέως στις μέρες μας για εναπόθεση υμενίων, αλλά και καταλυτών [Bradley DC, 2001; Turova NY, 2002]. Οι συγκεκριμένες ενώσεις επιλέχθηκαν μετά από σειρά δοκιμών που έγιναν στο εργαστήριο. Τα πειράματα έδειξαν ότι οι υδατοδιαλυτές ενώσεις αλλά κι άλλες μεταλλοργανικές ενώσεις του ζirkονίου και του υτρίου που δοκιμάστηκαν ήταν πολύ ασταθείς κι οδηγούσαν στον σχηματισμό οξειδίων, κάτι που έκανε αδύνατο τον έλεγχο της μεταξύ τους αναλογίας. Έτσι, οι συγκεκριμένες ενώσεις επιλέχθηκαν βάσει της σταθερότητάς τους στη θέρμανση, που χαρακτηρίζει τις ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα των αλκοξειδίων και απεικονίζεται στα διαγράμματα 2.1, όπου φαίνεται η μεταβολή του βάρους (TG) και η διαφορά του ενεργειακού περιεχομένου (DSG) του προς μελέτη υλικού, αλλά και λόγω της υψηλής τους καθαρότητας (>99,9%).

Διάγραμμα 2.1: Διαγράμματα TG-DSC για τις πρόδρομες ενώσεις ζirkονίου αριστερά και υτρίου δεξιά.

Πάνω επταδιένια και κάτω ισοπροποξείδια του ζirkονίου και υτρίου

Για την προετοιμασία των διαλυμάτων των πρώτων πρόδρομων ενώσεων ζirkονίου και υτρίου, ζυγίστηκαν συγκεκριμένες ποσότητες από τις δύο ενώσεις, ώστε η μεταξύ τους αναλογία να είναι 4%, 8% και 16% mol ύτρίου σε ζirkόνιο. Έπειτα, προστέθηκαν κατάλληλες ποσότητες οργανικού διαλύτη μεθυλοβενζολίου, γνωστό με την ονομασία τολουόλιο και μοριακό τύπο $C_6H_5-CH_3$, ώστε να δημιουργηθούν υγρά διαλύματα συγκέντρωσης 0,1M, 0,01M και 0,001M σε ζirkόνιο. Η όλη διαδικασία ζύγισης, ανάμειξης και ομογενοποίησης του διαλύματος έγινε εντός απαγωγού, διότι το τολουόλιο είναι πολύ εύφλεκτο και τοξικό. Το τολουόλιο είναι άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού $110,6^{\circ}C$, πυκνότητα $866,9 \text{ kg/m}^3$ και ιξώδες 0,590 cP σε θερμοκρασία $20^{\circ}C$. Επιλέχθηκε λόγω του χαμηλού κόστους του και της ευκολίας εύρεσής του, μιας κι είναι ένας κοινός διαλύτης που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία χρωμάτων [Dual cure, low-solvent silicone pressure sensitive adhesives - Patent 6387487]. Επιπλέον, έχει χαμηλό σημείο βρασμού, μικρό ιξώδες, ενώ οι πρόδρομες ενώσεις παρουσίαζαν υψηλή διαλυτότητα διευκολύνοντας την παρασκευή των επιθυμητών σε συγκέντρωση διαλυμάτων.

Εικόνα 2.3: Τρισδιάστατη απεικόνιση μορίου τολουολίου

Για την προετοιμασία των διαλυμάτων των δεύτερων πρόδρομων ενώσεων ζυγίστηκαν εκ νέου συγκεκριμένες ποσότητες, ώστε η μεταξύ τους αναλογία να είναι 4%, 8% και 16% mol υπτρίου σε ζιρκόνιο. Αυτή τη φορά χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης απιονισμένο νερό και προστέθηκε ποσότητα 1,2 προπανοδιόλης (C_3H_8O) για την αύξηση του ιξώδους του διαλύματος.

2.2. Σύστημα εξάτμισης και ψεκασμού πρόδρομων ενώσεων

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, στις τεχνικές MOCVD και PECVD για να εξατμιστούν τα διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές και διατάξεις κατάλληλες για αυτόν το σκοπό. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ένας εκνεφωτής - ατμοποιητής της Kemstream με ονομασία Atokit CF100.

Στην εικόνα 2.4 που ακολουθεί γίνεται αναλυτική περιγραφή του ατμοποιητή. Στο πάνω μέρος υπάρχουν δύο είσοδοι για το διάλυμα και το φέρον αέριο. Για το μεν υγρό διάλυμα η είσοδος είναι 1/8in, ενώ για το φέρον αέριο 1/4in. Στη συνέχεια βρίσκεται ο θάλαμος ανάμιξης του φέροντος αερίου με το υγρό διάλυμα και η κεφαλή ψεκασμού. Ο συγκεκριμένος τύπος ατμοποιητή δουλεύει με υπερήχους και έχει το μεγάλο πλεονέκτημα σε σχέση με άλλες τεχνικές εξάτμισης, να δημιουργεί ομοιόμορφα μικρά σταγονίδια της τάξης των 10μm, κάτι που κάνει την εξάτμιση του διαλύματος πολύ ευκολότερη και γρηγορότερη. Στο κάτω μέρος υπάρχει θερμαινόμενη πλάκα CF100 η οποία φτάνει τους 400°C κι έχει την δυνατότητα θερμανθεί με ράμπα ανόδου της θερμοκρασίας με ρυθμό 5°C/min. Για να μπορεί ο

χρήστης να λειτουργήσει το συγκεκριμένο ατμοποιητή υπάρχει κατάλληλο λογισμικό σε περιβάλλον Microsoft Windows. Μεταξύ κεφαλής ατμοποίησης και Η/Υ μεσολαβεί συσκευή διαχείρισης (controller) της κεφαλής. Η συγκεκριμένη συσκευή παρέχει τη δυνατότητα σύνδεσης περισσότερων από μίας κεφαλής καθώς επίσης και κατάλληλων ροομέτρων (mass flow meters) με έναν ή και περισσότερους αντιδραστήρες, ώστε να μπορούν να λειτουργούν και να ελέγχονται ταυτόχρονα.

Εικόνα 2.4: Κεφαλή ψεκασμού και ατμοποίησης του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων

Μεταξύ ατμοποιητή και αντιδραστήρα παρεμβάλλεται ένα μεταλλικό κυλινδρικό θερμαινόμενο δοχείο το οποίο μπορεί να θερμανθεί μέχρι τους 400°C και βοηθά στην καλύτερη ανάμιξη και εξάτμιση των ατμών πριν εισέλθουν στην περιοχή αντίδρασης.

Εκτός από το πλεονέκτημα της ομοιόμορφης δημιουργίας μικρών σταγονιδίων, ο συγκεκριμένος τύπος ατμοποιητή διασφαλίζει σταθερή πίεση εντός του αντιδραστήρα καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Επιπλέον, δεν παρεμβαίνει στην αναλογία του διαλύματος όπως αυτή έχει ρυθμιστεί προηγουμένως. Μπορεί να λειτουργήσει σε μεγάλο εύρος τιμών πίεσης, από 10^{-3} mbar έως λίγα mbar, και

τέλος παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στην παροχή του διαλύματος εντός του αντιδραστήρα. Η επιθυμητή παροχή ρυθμίζεται μέσω δύο παραμέτρων, τη διάρκεια και τη συχνότητα ανοίγματος της κεφαλής ψεκασμού (T_{ON} σε msec και ν σε Hz) μέσω του κατάλληλου λογισμικού που αναφέρθηκε παραπάνω.

Εικόνα 2.5: Αρχή λειτουργίας ατμοποιητή Kemstream Atokit CF100

Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.5 η αρχή λειτουργίας του ατμοποιητή είναι αρκετά απλή. Αφού παρασκευαστεί το υγρό διάλυμα των πρόδρομων ενώσεων τοποθετείται σε κατάλληλα κατασκευασμένο δοχείο (precursor tank) ώστε να είναι αεροστεγές και να αντέχει σε υψηλές πιέσεις, της τάξης των 7bar. Το δοχείο είναι κατάλληλα συνδεδεμένο με την κεφαλή του ατμοποιητή με μεταλλική γραμμή 1/8in, η οποία καταλήγει προς τη μεριά του δοχείου εντός της μάζας του υγρού, ενώ στο “καπάκι” του δοχείου είναι συγκολλημένη άλλη μεταλλική γραμμή 1/4in που συνδέεται με τη φιάλη του αερίου πίεσης (pressurization gas). Το συγκεκριμένο αέριο χρησιμεύει για να οδηγεί το υγρό μέσω της γραμμής στον ατμοποιητή λόγω της πίεσης του. Στην είσοδο του φέροντος αερίου πάνω στην κεφαλή του ατμοποιητή συνδέεται γραμμή 1/4in που είναι η παροχή του αερίου που επιθυμεί ο χρήστης να χρησιμοποιήσει ως φέρον αέριο ενώ παράλληλα μεταξύ κεφαλής και φιάλης παρεμβάλλεται ένα ροόμετρο για να μπορεί να ελέγχεται η παροχή

[Kemstream Advanced Vaporizers].

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, για να ρυθμιστεί η παροχή των ατμών του διαλύματος εντός του αντιδραστήρα καθώς επίσης και του φέροντος αερίου, ο χρήστης μπορεί να μεταβάλλει το χρόνο και τη συχνότητα ανοίγματος της κεφαλής. Ο κατασκευαστής παρέχει διαγράμματα ώστε οι χρήστες να μπορούν να υπολογίσουν τις παροχές, για δεδομένες τιμές χρόνου ανοίγματος και συχνότητας της κεφαλής, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 2.2.

Διάγραμμα 2.2: Διάγραμμα υπολογισμού αριστερά παροχής υγρού διαλύματος και δεξιά φέροντος αερίου συναρτήσει της συχνότητας και το χρόνου ανοίγματος της κεφαλής του ατμοποιητή

2.3. Σύστημα άντλησης και δημιουργίας κενού

Το σύστημα κενού αποτελείται από δύο αντλίες πρωτογενούς κενού, μία περιστροφική και μία roots που αντλούν σε σειρά, την απαραίτητη συνδεσμολογία και τα στοιχεία ρύθμισης και μέτρησης της πίεσης. Για περιστροφική αντλία χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Trivac-D65-BCS της εταιρείας Oerlikon Leybold Vacuum, με ταχύτητα άντλησης τα $65\text{m}^3/\text{h}$, ενώ για roots αντλία το μοντέλο R-151-B της εταιρείας Alcatel, η οποία έχει ως ρόλο την αύξηση της ταχύτητας άντλησης και φτάνει τα $150\text{m}^3/\text{h}$. Το ονομαστικό κενό που μπορεί να επιτευχθεί από τη συνέργεια των δύο αντλιών συνδεδεμένων όπως φαίνεται στην εικόνα 2.6,

σύμφωνα με τους κατασκευαστές είναι της τάξης του 1×10^{-3} mbar. Η μέτρηση της πίεσης στην κεφαλή της περιστροφικής αντλίας γίνεται με αισθητήρα pirani, μοντέλο PI2 της εταιρείας Alcatel, με περιοχή μέτρησης από 1 atm μέχρι 10^{-4} mbar, ενώ η μέτρηση της πίεσης στον αντιδραστήρα γίνεται με αισθητήρα Penning, μοντέλο CF 2P της εταιρείας Alcatel, με περιοχή μέτρησης από 10^{-2} έως 10^{-7} mbar. Η μέτρηση της πίεσης στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας γίνεται με χωρητικό μανόμετρο τύπου Baratron, μοντέλο 626A της εταιρείας MKS. Η ρύθμιση της πίεσης γίνεται μέσω ηλεκτρονικής βαλβίδας στραγγαλισμού (throttle valve).

Εικόνα 2.6: Τυπική διάταξη συστήματος κενού σε σειρά
Πάνω: αντλία τύπου Roots
Κάτω: περιστροφικού τύπου

2.4. Σύστημα τροφοδοσίας της ραδιοσυχνότητας και προσαρμοστής εμπέδησης

Το σύστημα της ηλεκτρικής τροφοδοσίας αποτελείται από τη γεννήτρια ραδιοσυχνότητας, έναν προσαρμοστή σύνθετης αντίστασης και δύο ομοαξονικά καλώδια. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές γεννήτριες σταθερής τάσης, με συχνότητες 13.56 ή 27.12 MHz. Η γεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε για τα 13.56MHz είναι το μοντέλο ACG-5 της εταιρείας ENI Power System, ενώ το μοντέλο Cesar Generator 276 της εταιρείας Dressler

χρησιμοποιήθηκε για τη συχνότητα των 27.12MHz. Η πρώτη είναι αερόψυκτη, ενώ η δεύτερη υδρόψυκτη. Κι οι δύο γεννήτριες είχαν εύρος ισχύος έως 600 Watts και φαίνονται στην εικόνα 2.7 που ακολουθεί.

Εικόνα 2.7: Αριστερά γεννήτρια 13.56MHz και δεξιά γεννήτρια 27.12MHz

Ο προσαρμοστής σύνθετης αντίστασης είναι ένα φίλτρο τύπου L (L type matching network) που αποτελείται από δύο μεταβλητούς πυκνωτές της εταιρείας COMET κι ένα σταθερό πηνίο. Ο προσαρμοστής σύνθετης αντίστασης χρησιμεύει στην εξίσωση της αντίστασης εξόδου της γεννήτριας (50Ω) με τη σύνθετη αντίσταση του κυκλώματος αντιδραστήρα - εκκένωσης κι η οποία γενικά εξαρτάται από τη γεωμετρία του αντιδραστήρα, την πίεση, την ισχύ και τη σύσταση του αερίου. Η χρήση του προσαρμοστή εμπέδησης είναι απαραίτητη για την επίτευξη μέγιστης μεταφοράς ισχύος από τη γεννήτρια στο RF ηλεκτρόδιο, αλλά και για τη δημιουργία του πλάσματος. Να σημειωθεί πως η ρύθμιση του προσαρμοστή σύνθετης αντίστασης γίνεται με τη βοήθεια του προγράμματος Lookout 5.0 της εταιρείας National Instruments, επιλύοντας το ηλεκτρικό κύκλωμα του διαγράμματος 2.3.

Διάγραμμα 2.3: Διαγραμματική απεικόνιση ηλεκτρικού ισοδύναμου κυκλώματος αντιδραστήρα πλάσματος

2.5. Πειραματικές διατάξεις

Για την εναπόθεση και επεξεργασία των υμενίων στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές διατάξεις οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω. Οι πρώτες δύο διατάξεις αφορούν αντιδραστήρες πλάσματος, επαγωγικά και χωρητικά συζευγμένους αντίστοιχα, ενώ οι επόμενες δύο αφορούν απλούστερες διατάξεις εναπόθεσης, μίας με περιστροφή και μίας με ψεκασμό σε υψηλή θερμοκρασία.

2.5.1 Επαγωγικά συζευγμένος αντιδραστήρας πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – ICP)

Τα πειράματα διενεργήθηκαν σε πρότυπο αντιδραστήρα πλάσματος που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, με δυνατότητα τροφοδοσίας τόσο υγρών πρόδρομων ενώσεων υπό την μορφή ατμών, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο §2.2, όσο και αερίων.

Η εκκένωση δημιουργείται μέσα σε θάλαμο από χαλαζιακό γυαλί, τύπου quartz, σε σχήμα σταυρού διαστάσεων 20x16cm, εσωτερικής διαμέτρου 3.5cm και πάχους γυαλιού 1.5mm. Γύρω από το γυάλινο σταυρό έχει “πλεχτεί” ένα χάλκινο έλασμα πάχους 3cm και μήκους 40cm, που στα άκρα του έχουν συγκολληθεί δύο ομοαξονικά καλώδια RG 8/U, που συνδέονται από τη μία μεριά με ένα σταθερό

πηνίο κι από την άλλη μεριά με τον προσαρμοστή εμπέδησης που αυτός με τη σειρά του είναι ενωμένος με τη γεννήτρια συχνοτήτων. Σε κάθε πλευρά του σταυρού έχουν κολληθεί, με εποξειδική κόλλα δύο συστατικών, ειδικές φλάντζες ώστε να μπορεί ο αντιδραστήρας να λειτουργήσει υπό κενό. Από την κάτω φλάντζα του αντιδραστήρα εισέρχεται η βάση στήριξης του υποστρώματος που είναι κυλινδρική με διάμετρο 2cm, κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα και εδράζεται πάνω σε κατάλληλο feed through το οποίο έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει τη θέση του υποστρώματος εντός του αντιδραστήρα. Τα υποστρώματα είναι τετράγωνα πλευράς 1cm, γι' αυτόν τον λόγο χρησιμοποιείται κατάλληλη μάσκα ώστε να παραμένουν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Η όλη διάταξη βρίσκεται εντός χάλκινου κουτιού που παίζει το ρόλο κλωβού Faraday και έχει ως σκοπό την παγίδευση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ραδιοσυχνότητας και την αποφυγή παρεμβολών με τα υπόλοιπα μετρητικά συστήματα.

Εξωτερικά του αντιδραστήρα, στην περιοχή όπου μπορεί να κινηθεί το υπόστρωμα, είναι τυλιγμένη αντίσταση που μπορεί να ανυψώσει την θερμοκρασία του υποστρώματος εντός του αντιδραστήρα έως τους 250°C. Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με θερμοζεύγος τύπου k (νικελίου 90% - χρωμίου 10%) που εφάπτεται εντός του αντιδραστήρα με τη βάση του υποστρώματος και καταλήγει σε ρυθμιστή θερμοκρασίας της εταιρείας Watlow ώστε να απεικονίζεται και να ελέγχεται η πραγματική θερμοκρασία του υποστρώματος. Το όλο σύστημα είναι προσαρμοσμένο πάνω σε μεταλλικό πλέγμα που βρίσκεται κάθετα βιδωμένο στο έδαφος και στον τοίχο, όπου με κατάλληλους αποστάτες να μπορεί να ρυθμιστεί η καθετότητα. Στην εικόνα 2.8 φαίνεται η διάταξη του επαγωγικά συζευγμένου αντιδραστήρα πλάσματος.

Εικόνα 2.8: Αριστερά διάταξη επαγωγικά συζευγμένου αντιδραστήρα με όλα τα επιμέρους τμήματα και δεξιά λεπτομέρεια του κυρίως μέρους από χαλαζιακό γυαλί

Το σύστημα παροχής αερίων αποτελείται από ανεξάρτητους ρυθμιστές ροής μάζας (mass flow controllers), με ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες για τη ρύθμιση της ροής. Οι ρυθμιστές ροής μάζας που χρησιμοποιήθηκαν, για το αργό και το οξυγόνο αντίστοιχα, είναι της εταιρείας MKS με ανεξάρτητο πίνακα ελέγχου και δυνατότητα ρύθμισης 0-1000 sccm για το αργό και 0-200 sccm για το οξυγόνο (cm^3 ανά λεπτό μετρημένα σε πρότυπες συνθήκες, πίεση 1 atm και θερμοκρασία 0°C). Οι γραμμές μεταφοράς έχουν κατασκευαστεί από ανοξείδωτο σωλήνα με εξωτερική διάμετρο 1/4". Οι σωλήνες καμπυλώθηκαν ανάλογα με τις ανάγκες σε διάφορα σημεία και οι ενώσεις των γραμμών πραγματοποιήθηκαν με συνδέσμους τύπου VCR ή swagelok. Το σύστημα παροχής αερίων-υγρών που υπάρχει στον αντιδραστήρα, επιτυγχάνει την παροχή δύο αερίων και ενός υγρού σε μορφή ατμών: 1) το αργό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αέριο πίεσης του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων όπως αναφέρεται σε προηγούμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου αλλά κι ως

φέρουν αέριο του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων εντός του αντιδραστήρα και 2) το οξυγόνο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν αέριο πλάσματος.

Τέλος, πριν από την είσοδο της αντλίας, τα αέρια διέρχονται με τη βοήθεια εύκαμπτων σωλήνων σε μεταλλικό δοχείο κυλινδρικής συμμετρίας, που ενέχει ρόλο παγίδας για τα απαέρια της διεργασίας, μιας και μια σειρά πυκνών μεταλλικών φίλτρων που βρίσκονται στο εσωτερικό του εξασφαλίζουν τη συμπύκνωση των ατμών εντός της παγίδας και την εν μέρει κατακράτησή τους, ώστε να μην εξέρχονται στην ατμόσφαιρα. Η παγίδα είναι της εταιρείας MV Products, μοντέλο 355040.

Σχήμα 2.9: Σχηματική απεικόνιση επαγωγικά συζευγμένου αντιδραστήρα

2.5.2 Χωρητικά συζευγμένος αντιδραστήρας πλάσματος (Conductively Coupled Plasma – CCP)

Τα πειράματα διενεργήθηκαν σε ένα πρότυπο αντιδραστήρα πλάσματος που σχεδιάστηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και συναρμολογήθηκε στην Ιταλία από την εταιρεία Sistec, με δυνατότητα τροφοδοσίας τόσο υγρών πρόδρομων ενώσεων υπό την μορφή ατμών, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο §2.2, όσο και αερίων και βρίσκεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος.

Η εκκένωση δημιουργείται μέσα σε κυλινδρικό θάλαμο από ανοξείδωτο χάλυβα, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.10. Ο αντιδραστήρας είναι εξοπλισμένος με τρία παράθυρα χαλαζία (quartz), δύο μεγάλα αντιδιαμετρικά, σε σχήμα ορθογωνίου παραλληλόγραμμου, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανακλαστική συμβολομετρία με laser καθώς και για φασματοσκοπικές παρατηρήσεις, κι ένα μικρότερο κυκλικό που χρησιμεύει για την παρατήρηση του θαλάμου κατά τη διάρκεια της εκκένωσης.

Εικόνα 2.10: Αντιδραστήρας χωρητικά συζευγμένος με όλα τα επιμέρους τμήματά του

Εντός του αντιδραστήρα και παράλληλα με το έδαφος βρίσκονται τοποθετημένα ένας επινικελωμένος χάλκινος δίσκος, που χρησιμεύει ως γειωμένο ηλεκτρόδιο κι ένας δίσκος προσαρτημένος στο σύστημα τροφοδοσίας από ανοξείδωτο ατσάλι, που χρησιμεύει ως πολωμένο ηλεκτρόδιο. Το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο στην επάνω πλευρά του αντιδραστήρα είναι τύπου showerhead, παρουσιάζει μικρές συμμετρικές στρογγυλές οπές σε τρία στάδια, από μεγάλες και λίγες σε αριθμό τρύπες προς μικρότερες και περισσότερες, πράγμα που εξασφαλίζει την ομοιόμορφη παροχή των αερίων κατά την εισαγωγή τους στη ζώνη της εκκένωσης. Το πολωμένο ηλεκτρόδιο έχει διάμετρο 22cm, ενώ το γειωμένο ηλεκτρόδιο 19cm και ταυτόχρονα αποτελεί τη βάση στήριξης των υποστρωμάτων.

Το γειωμένο ηλεκτρόδιο βρίσκεται πάνω σε έναν κύλινδρο από ανοξείδωτο ατσάλι που ακουμπάει με το σώμα του αντιδραστήρα ώστε να στηρίζεται. Εντός του κυλίνδρου υπάρχει θερμοζεύγος τύπου K (νικελίου 90% - χρωμίου 10%), που έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο και χρησιμεύει για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του, ενώ είναι συνδεδεμένο με ένα ρυθμιστή θερμοκρασίας της εταιρείας Watlow, ώστε να απεικονίζεται και να ελέγχεται η πραγματική θερμοκρασία του υποστρώματος. Στον ίδιο χώρο βρίσκεται ένα σύστημα τεσσάρων λαμπτήρων αλογόνου τύπου 64657HLX 250W/24V (Εικόνα 2.11) και επιπλέον ειδικό σύστημα τροφοδοσίας ρεύματος με feed through, που χρησιμεύει για τη θέρμανση του γειωμένου ηλεκτροδίου έως τους 600°C. Επιπλέον, υπάρχει κατάλληλη διάταξη από μονωτικά ώστε να μην υπάρχουν πολλές απώλειες προς τα τοιχώματα του κυλίνδρου και κατ' επέκταση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Εικόνα 2.11: Απεικόνιση συστήματος λαμπτήρων για την θέρμανση του υποστρώματος (αριστερά - κάτοψη & δεξιά - πλάγια όψη).

Το γειωμένο ηλεκτρόδιο είναι σταθερό σε αντίθεση με το πολωμένο ηλεκτρόδιο, το οποίο μέσα από ένα σύστημα τεσσάρων κοχλιών με αποστάτες και μιας φλάντζας τύπου bellow, μπορεί να μετακινηθεί, προσαρμόζοντας έτσι την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος έως και 5cm.

Η λειτουργία του αντιδραστήρα πλάσματος είναι αυτόματη και γίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, με τη χρήση του προγράμματος LOOKOUT 5 της εταιρείας National Instruments. Το άνοιγμα και κλείσιμο των βαλβίδων αλλά και του θαλάμου του αντιδραστήρα γίνεται με τη βοήθεια συμπιεσμένου αέρα που διοχετεύεται με τη βοήθεια ενός αεροσυμπιεστή της εταιρείας Trend, με πίεση 6 bar.

Σχήμα 2.12: Σχηματική απεικόνιση χωρητικά συζευγμένου αντιδραστήρα πλάσματος.

Το σύστημα παροχής αερίων αποτελείται από ανεξάρτητους ρυθμιστές ροής μάζας (mass flow controllers), με ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες για τη ρύθμιση της ροής. Οι ρυθμιστές ροής μάζας που χρησιμοποιήθηκαν για το αργό και το οξυγόνο αντίστοιχα είναι το μοντέλο 5850TR/FCIC4B3 της εταιρείας Brooks με δυνατότητα ρύθμισης 0-100 sccm (cm^3 ανά λεπτό μετρημένα σε πρότυπες συνθήκες). Το μοντέλο του τρίτου ρυθμιστή ροής μάζας που χρησιμοποιήθηκε για την παροχή του οξυγόνου ή του ηλίου είναι το 5850TR της εταιρείας Brooks, με δυνατότητα ρύθμισης και για αυτό από 0 μέχρι 100 sccm. Τα ροόμετρα ελέγχονται μέσω του προγράμματος Lookout 5.0. Οι γραμμές μεταφοράς έχουν κατασκευαστεί από

ανοξείδωτο σωλήνα με εξωτερική διάμετρο 1/4". Οι σωλήνες καμπυλώθηκαν ανάλογα σε διάφορα σημεία και οι ενώσεις των γραμμών πραγματοποιήθηκαν με συνδέσμους τύπου VCR ή swagelok. Το σύστημα παροχής αερίων-υγρών που υπάρχει στον αντιδραστήρα, επιτυγχάνει την παροχή τριών αερίων και ενός υγρού: 1) το αργό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αέριο πίεσης του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων όπως είδαμε σε προηγούμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου, 2) το οξυγόνο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν φέρον αέριο του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων και 3) το οξυγόνο ή το ήλιο, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να ελέγχεται η ατμόσφαιρα εντός του αντιδραστήρα.

Τέλος πριν από την είσοδο της αντλίας, τα αέρια περνάνε με τη βοήθεια εύκαμπτων σωλήνων σε μεταλλικό δοχείο κυλινδρικής συμμετρίας, που ενέχει ρόλο παγίδας για τα απαέρια της διεργασίας, μιας και μια σειρά πυκνών μεταλλικών φίλτρων που βρίσκονται στο εσωτερικό του εξασφαλίζουν τη συμπίκνωση των ατμών εντός της παγίδας και την εν μέρει κατακράτησή τους ώστε να μην εξέρχονται στην ατμόσφαιρα. Η παγίδα είναι της εταιρείας MV Products, μοντέλο 355040.

2.5.3 Διάταξη εναπόθεσης με περιστροφή (*spin coating*)

Για τις εναποθέσεις με την τεχνική της εναπόθεσης με περιστροφή χρησιμοποιήθηκε spin coater της Laurell με τύπο WS-650-23. Στην εικόνα 2.13 φαίνεται η συσκευή με τα επιμέρους τμήματά της. Το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να περιστρέψει κυκλικά υποστρώματα διαμέτρου έως 150mm ή τετράγωνα υποστρώματα πλευράς 127mm, έως τις 12000 στροφές/λεπτό.

Εικόνα 2.13: Spin coater Laurell WS-650-23

Στο πάνω μέρος του δοχείου του spin coater υπάρχει κατάλληλη υποδοχή για να μπορεί ο χρήστης να προσαρμόσει σύριγγα για την τοποθέτηση του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων στο κέντρο του υποστρώματος. Η εταιρεία προσφέρει σαν επιπλέον αξεσουάρ το αυτοματοποιημένο σύστημα παροχής του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων, κάτι που δεν υπήρχε στην παρούσα εργασία. Εκτός από το θάλαμο στον οποίο γίνεται η περιστροφή και η εναπόθεση, η διάταξη αποτελείται από μία περιστροφική αντλία κενού ξηρού τύπου κι ένα τροφοδοτικό ρεύματος. Εντός του θαλάμου υπάρχει προσαρμογέας με φλάντζα κενού, σε διάφορα μεγέθη ανάλογα με το μέγεθος του υποστρώματος. Πάνω στον προσαρμογέα τοποθετείται το υπόστρωμα όπου με τη βοήθεια της φλάντζας και της αντλίας κενού παραμένει σταθερό σε υψηλές στροφές με συνεχή άντληση καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Στο πίσω μέρος του spin coater υπάρχει κατάλληλα κατασκευασμένο δοχείο όπου παγιδεύονται τα υγρά απόβλητα της διεργασίας που

απομακρύνονται με την περιστροφή. Η παραπάνω διάταξη παρουσιάζεται στην εικόνα 2.14.

Εικόνα 2.14: Αριστερά προσαρμογέας υποστρωμάτων και δεξιά διαγραμματική απεικόνιση δοχείου παγίδευσης αποβλήτων

Τέλος, υπάρχει ηλεκτρονικός πίνακας ελέγχου πολύ εύκολος στη χρήση, όπου ο χρήστης μπορεί να δημιουργήσει προγράμματα περιστροφής με διάφορα βήματα περιστροφής και να τα αποθηκεύσει στη μνήμη του μηχανήματος. Αυτό που μπορεί να ορισθεί μέσω του πίνακα ελέγχου είναι η ταχύτητα περιστροφής, η επιτάχυνση κι ο χρόνος περιστροφής, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος υμενίου.

2.5.4. Διάταξη εναπόθεσης με σπρέι (spray pyrolysis)

Για την εναπόθεση με σπρέι χρησιμοποιήθηκε μια απλή διάταξη με ένα μαγνητικό αναδευτήρα της Heidolph (Εικόνα 2.15), αντί θερμαινόμενης πλάκας (hot plate) που χρησίμευε στην ομοιόμορφη θέρμανση των υποστρωμάτων έως τους 350°C. Πάνω του τοποθετούνταν τα υποστρώματα ώστε να φτάσουν στην επιθυμητή θερμοκρασία και στη συνέχεια με σύριγγα ψεκαζόταν το διάλυμα των πρόδρομων ενώσεων έως ότου επιτευχθεί ομοιομορφία και κατάλληλο πάχος υμενίου.

Εικόνα 2.15: Μαγνητικός αναδευτήρας της Heidolph που πάνω του τοποθετούνταν τα υποστρώματα

2.6. Τεχνικές χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

Για τον χαρακτηρισμό των υμενίων που εναποτέθηκαν κατά τη διάρκεια της διατριβής χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού. Για τον χαρακτηρισμό της σύστασης και της κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της περίθλασης με ακτίνες X (X-Ray Diffraction - XRD), η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Microscopy - XPS) καθώς και η φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy). Για τον χαρακτηρισμό της δομής των υμενίων καθώς επίσης και της αναλογίας των συστατικών τους χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) συνδυασμένη με φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX) καθώς επίσης και μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy). Όλες οι μετρήσεις χαρακτηρισμού έγιναν εντός του Πανεπιστημίου Πατρών και του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας – Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ITE – IEXMH). Στην συνέχεια αναλύονται λεπτομερώς οι τεχνικές χαρακτηρισμού.

2.6.1. Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray diffraction)

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι μια απλή, πρακτική και μη καταστρεπτική μέθοδος για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δομής κρυσταλλικών στερεών και κόνεων αλλά και για ποσοτικές μετρήσεις σύνθετων κρυσταλλικών υλικών. Βασίζεται στο ότι το φάσμα περίθλασης των ακτίνων Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως, εάν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του πρότυπου δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη. Στα υμένια που παρασκευάστηκαν με τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή οι απειράριθμοι μικροκρυσταλλίτες προσανατολίζονται προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι, όταν μια δέσμη ακτίνων Χ διέλθει διαμέσου του υλικού, αναμένεται ότι σημαντικός αριθμός σωματιδίων θα προσανατολιστούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg για ανάκλαση, από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων [Buhrke V, 1997].

Η ταυτοποίηση από το φάσμα περίθλασης βασίζεται στον προσδιορισμό της γωνίας σε μονάδες 2θ και της έντασης της κορυφής ανάκλασης. Η απόσταση d υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Bragg από το γνωστό μήκος κύματος της πηγής και τη μετρούμενη γωνία. Οι εντάσεις των κορυφών εξαρτώνται από τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών του δείγματος. Η ταυτοποίηση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα, το οποίο διαθέτει βάση δεδομένων φασμάτων περίθλασης μεγάλου αριθμού ενώσεων. Οι βιβλιοθήκες αυτών των λογισμικών περιλαμβάνουν τιμές αποστάσεως d και τιμές σχετικών εντάσεων των κορυφών των ανακλάσεων.

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος περίπου 100pm, η οποία παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας Χ και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση. Όταν οι ακτίνες Χ σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, συμβαίνει συμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων, επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι του ίδιου

μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Η συμβολή μπορεί να είναι ενισχυτική ή καταστρεπτική. Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας ακριβώς γιατί οι κρύσταλλοι δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες Χ.

Σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα η διάταξη των ατόμων είναι περιοδική. Όταν ακτίνες Χ προσπίπτουν πάνω σε παράλληλα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, κάποιες από αυτές περιθλώνται από το πρώτο επίπεδο, κάποιες από το δεύτερο και κάποιες από τα χαμηλότερα επίπεδα. Από τις ακτίνες που εξέρχονται από το δείγμα ανιχνεύονται μόνο αυτές που βρίσκονται σε φάση, δηλαδή αυτές που συμβάλλουν ενισχυτικά, παράγοντας δέσμη περίθλασης ισχυρότερη από την αρχική, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.16. Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή των περιθλώμενων ακτίνων είναι η διαφορά διαδρομής τους στο εσωτερικό του κρυστάλλου να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο, n , του μήκους κύματος των ακτίνων.

Εικόνα 2.16: Περίθλαση ακτίνων Χ από ένα κρυσταλλικό πλέγμα

Οι ακτίνες X_1 και X_2 , μήκους κύματος λ , προσπίπτουν στο δείγμα υπό γωνία θ . Η X_1 ανακλάται στο σημείο B_1 και η X_2 στο B_2 , υπό γωνία θ και οι δύο. Οι δύο ακτίνες που εξέρχονται από το πλέγμα βρίσκονται στην ίδια διεύθυνση $X_{1,2}$ και δίνουν φαινόμενα περίθλασης με αύξηση της εντάσεως τους καθώς βρίσκονται σε φάση. Η ακτίνα $X_{1,2}$ έχει μήκος κύματος που είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του λ . Συμβολή υπάρχει όταν:

$$B_1 \cdot B_2 - B_2 \cdot B_3 = n \cdot \lambda \rightarrow B_1 \cdot B_2 - B_1 \cdot B_2 \cdot \cos 2\theta = n \cdot \lambda \rightarrow B_1 \cdot B_2 \cdot (1 - \cos 2\theta) = n \cdot \lambda \rightarrow \frac{d}{\sin \theta} \cdot (1 - \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = n \cdot \lambda \rightarrow \frac{d}{\sin \theta} \cdot (\sin^2 \theta + \sin^2 \theta) = n \cdot \lambda \rightarrow n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

όπου λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση, θ η γωνία περίθλασης και n ένας ακέραιος αριθμός που δείχνει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

Η εξίσωση (2) είναι γνωστή σαν εξίσωση του Bragg [Klug H, 1954] και δηλώνει ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των επιπέδων ενός πλέγματος για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Απαιτούνται εκφράσεις που να συνδέουν τη γωνία θ με τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του στερεού. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα, έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d μεταξύ δυο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller (hkl) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλογραφικό σύστημα [Culity B, 1959]. Για το απλό κυβικό σύστημα η σχέση έχει τη μορφή:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Ανάλογες, αλλά πιο περίπλοκες, σχέσεις ισχύουν για τα άλλα κρυσταλλικά συστήματα. Για ένα στερεό που κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα ισχύει:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

και με τον τρόπο αυτό κάθε επίπεδο στο πλέγμα που χαρακτηρίζεται από τους δικούς του δείκτες Miller (hkl) δίνει χαρακτηριστική ανάκλαση σε συγκεκριμένη γωνία θ .

Εικόνα 2.17: Διάταξη περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ

Η ακτινοβολία αφού περάσει από το μονοχρωμάτορα εστιασμού καθίσταται πλήρως μονοχρωματική και ευθυγραμμισμένη. Καθώς η ευθυγραμμισμένη ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα, το οποίο περιστρέφεται με τη βοήθεια του γωνιομέτρου, δημιουργούνται διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης θ . Με τον τρόπο αυτό οι ακτίνες Χ δε ακτινοβολούν το δείγμα μόνο υπό μία γωνία, αλλά το σαρώνουν στο φάσμα γωνιών που επιλέγεται. Μετά την περίθλασή τους από τους κρυσταλλίτες του δείγματος, οι ακτίνες εστιάζονται στον ευθυγραμμιστή εξόδου, ο οποίος βρίσκεται σε γωνία θ γύρω από τον άξονα του περιθλασίμετρου. Έτσι, η απόκλιση της προσπίπτουσας σε σχέση με την περιθλώμενη είναι συνολικά 2θ . Ο ανιχνευτής, με ταυτόχρονη στροφή κατά γωνία 2θ , συλλέγει τις διάφορες περιθλάσεις, αφού πρώτα περάσουν από φίλτρο Ni. Μια τυπική διάταξη περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ φαίνεται στην εικόνα 2.17. Το φίλτρο χρησιμοποιείται για τη λήψη καλύτερων κορυφών των ανακλάσεων στα φάσματα. Όταν το άνοιγμα του φίλτρου είναι μικρό τότε κορυφές μικρής έντασης είναι πιθανό να πέσουν κάτω από το όριο ανίχνευσης, ενώ αν το άνοιγμα είναι μεγάλο τότε ενισχύεται ο λόγος θόρυβου προς σήμα και μειώνεται η ποιότητα του φάσματος. Ο ανιχνευτής μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα και τα αποτελέσματα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό δίνοντας το φάσμα περίθλασης του δείγματος που αναλύεται.

Το περιθλασίμετρο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Philips (μοντέλο PW 1830/40). Η ακτινοβολία Χ παραγόταν από λυχνία Coolidge (Cu K α), η οποία

λειτουργεί στα 40 kV και στα 30mA και χρησιμοποιείται η ακτινοβολία Kα του Cu με μήκος κύματος $\lambda=1.542\text{\AA}$.

2.6.2. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy)

Η βασική αρχή της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων στηρίζεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων από ένα υλικό όταν αυτό εκτεθεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένης περιοχής μήκους κύματος (ή αντίστοιχα ενέργειας φωτονίων $h\cdot\nu$, με h τη σταθερά του Planck). Το φαινόμενο αυτό αρχικά ονομάσθηκε φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Σήμερα όμως χρησιμοποιούνται περισσότερο οι όροι φωτοϊονισμός ή φωτοεκπομπή. Εφ' όσον ένα στερεό δείγμα εκτεθεί σε μονοχρωματική (σταθερής ενέργειας) ακτινοβολία φωτονίων συχνότητας ν , η όλη διαδικασία περιγράφεται από τη γνωστή σχέση του Einstein [Briggs D, 1977]:

$$h\nu = I_k + E_k \quad (4)$$

Όπου I_k η ενέργεια ιονισμού (ή ενέργεια σύνδεσης) ενός ηλεκτρονίου της στοιβάδας k του ατόμου του δείγματος και E_k η κινητική ενέργεια με την οποία εκπέμπεται το ηλεκτρόνιο αυτό συνέπεια της διέγερσης από τα προσπίπτοντα φωτόνια ενέργειας $h\cdot\nu$.

Ο πειραματικός προσδιορισμός της κατανομής $n(E)$ με ανάλυση των κινητικών ενεργειών των φωτοηλεκτρονίων συνιστά τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων, και το γράφημα $n(E)$ συναρτήσει της ενέργειας E ονομάζεται φάσμα φωτοηλεκτρονίων (photoelectron spectrum). Ένα τέτοιο χαρακτηριστικό φάσμα φαίνεται στο σχήμα 2.18.

Σχήμα 2.18: Σχηματική αναπαράσταση φάσματος XPS

Η συνήθης μορφή πηγής ακτίνων Χ για χρήση στην τεχνική XPS είναι αυτή που παράγει χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής από έναν στόχο (ή άνοδο) βομβαρδιζόμενο από υψηλής κινητικής ενέργειας ηλεκτρόνια. Οι χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής εξαρτώνται μόνο από τις ενεργειακές στάθμες των ατόμων του υλικού της ανόδου, αφού προκύπτουν μέσω ηλεκτρονικών μεταβάσεων στα εσωτερικά τροχιακά των ατόμων του. Επιπλέον, παράγεται κι ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας, το οποίο εξαρτάται από την αρχική ενέργεια των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στην άνοδο.

Είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική για το δείγμα και γενικά στην τεχνική XPS χρησιμοποιούνται μικρής ενέργειας ακτίνες Χ, οπότε το βάθος ανάλυσης είναι μερικές δεκάδες Å, κάτι που καθιστά τη συγκεκριμένη τεχνική κατάλληλη για τη μελέτη επιφανειών. Η ακτινοβολία που παράγεται από κατάλληλη πηγή είναι σχεδόν μονοχρωματική. Η δέσμη φωτονίων που παράγεται, διερχόμενη μέσω ενός υπέρλεπτου υμενίου (20nm) από αλουμίνιο ή βηρύλλιο, που διαχωρίζει την άνοδο από τον υπόλοιπο χώρο, προσπίπτει στην επιφάνεια του προς μελέτη δείγματος, προκαλώντας εξαγωγή φωτοηλεκτρονίων από αυτό.

Σχήμα 2.19: Διάταξη συστήματος XPS

Τα φωτοηλεκτρόνια στη συνέχεια συλλέγονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.19, από έναν ενεργειακό αναλύτη που τα διαχωρίζει με κριτήριο την κινητική τους ενέργεια. Κατόπιν η δέσμη των φωτοηλεκτρονίων εστιάζεται σε έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων, πολλαπλασιαστή ηλεκτρικού σήματος, όπου τελικά παράγεται ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της έντασης της προσπίπτουσας δέσμης των ηλεκτρονίων. Το σήμα αυτό ψηφιοποιείται και μεταβιβάζεται σε Η/Υ, όπου προκύπτουν και καταγράφονται τα αντίστοιχα γραφήματα του πλήθους των φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας (φάσμα XPS) μέσω εξειδικευμένου λογισμικού. Τα όργανα παραγωγής και μέτρησης των ηλεκτρονίων είναι εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (Ultra High Vacuum - UHV).

Το φάσμα XPS δίνει τον αριθμό των φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας ή κατ' επέκταση της ενέργειας σύνδεσής τους μέσα στο άτομο. Το πώς προκύπτει και υπολογίζεται πρακτικά η ενέργεια σύνδεσης από την μετρούμενη κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων, φαίνεται στο σχήμα 2.20 που ακολουθεί, όπου το δείγμα βρίσκεται σε ηλεκτρική επαφή με τον αναλύτη με σκοπό να εξισορροπείται το ενεργειακό επίπεδο Fermi στα δύο υλικά. Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί, η κινητική ενέργεια E_k του ηλεκτρονίου που εξέρχεται από την

επιφάνεια του δείγματος θα είναι :

$$E_k = h\nu - E_B - e\Phi_s \quad (5)$$

Σχήμα 2.20: Ενεργειακό διάγραμμα για στερεό δείγμα και ενεργειακό αναλύτη, στην τεχνική XPS

όπου $e\Phi_s$ το έργο εξόδου των ηλεκτρονίων της επιφάνειας του στερεού δείγματος, με επίπεδο αναφοράς πάντα το επίπεδο Fermi και E_B η ενέργεια σύνδεσης. Για να είναι μετρήσιμα τα φωτοηλεκτρόνια που πλησιάζουν τον αναλύτη, θα πρέπει να ξεπεράσουν το δυναμικό επαφής δείγματος - αναλύτη, που ορίζεται ως η διαφορά των έργων εξόδου των δύο υλικών, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Για πρακτικούς λόγους και ευκολότερο υπολογισμό των ενεργειών, εφαρμόζεται συνήθως στον ενεργειακό αναλύτη ένα δυναμικό $V = -\Phi_{sp}$, ώστε η τελικά μετρούμενη κινητική ενέργεια να σχετίζεται με την ενέργεια σύνδεσης ως εξής:

$$E_B = h\nu - E_k \quad (6)$$

Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει μια κατανομή πλήθους φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται από το στερεό δείγμα και συλλέγονται από τον αναλύτη για μία σειρά κινητικών ενεργειών που τα χαρακτηρίζουν. Επομένως στην τελική απεικόνιση στον Η/Υ προκύπτει ένα φάσμα ευρείας σάρωσης (wide scan) της μορφής που φαίνεται στο σχήμα 2.21. Σε αυτό μπορεί να διακρίνει κανείς τα τοπικά μέγιστα που παρουσιάζει μια τέτοια κατανομή και που αφορούν φωτοηλεκτρόνια με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια ή κατ' επέκταση ενέργεια σύνδεσης.

Σχήμα 2.21: Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης για διάφορα στοιχεία

2.6.3. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια ακόμα τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της δομής των υμενίων. Τα κύρια πλεονεκτήματά της είναι ότι είναι μια γρήγορη τεχνική, για την εφαρμογή της οποίας δεν απαιτείται προετοιμασία των δειγμάτων, ενώ παράλληλα κατά τη μέτρησή τους τα προς χαρακτηρισμό υμένια δεν καταστρέφονται ή αλλοιώνονται. Το φαινόμενο σκέδασης Raman είχε αρχικά προβλεφθεί θεωρητικά από τον A.G. Smekal (1923) και από τους Kramers και Heisenberg (1925). Την ονομασία του όμως την οφείλει στον Ινδό φυσικό Sir C.V. Raman, ο οποίος στα πλαίσια συστηματικών ερευνών του σχετικά με τη μοριακή σκέδαση φωτός, το απέδειξε πειραματικά (1928). Για αυτή τη μελέτη τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Φυσικής (1930).

Η φασματοσκοπία Raman ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας, όταν το φως σκεδάζεται από μόρια. Το μέγεθος της μεταβολής αυτής αναφέρεται ως συχνότητα Raman και το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ενός σκεδάζοντος είδους αποτελούν το φάσμα Raman του είδους αυτού. Μια μεταβολή συχνότητας $\Delta\nu$ είναι ισοδύναμη με μια ενεργειακή μεταβολή $\Delta E/h$. Για καθαρά πρακτικούς λόγους συνηθίζεται τα παρατηρούμενα αποτελέσματα να εκφράζονται σε κυματαριθμούς αντί συχνοτήτων. Η συχνότητα ν εκφράζει τον

αριθμό των δονήσεων ενός είδους στη μονάδα του χρόνου. Η αντίστοιχη ποσότητα σε κυματαριθμούς εκφράζει τον αριθμό των κυμάτων ανά cm και σχετίζεται με τη συχνότητα μέσω της εξίσωσης $\approx \nu/c$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός.

Η σκέδαση φωτονίων σε ένα στερεό μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους:

- Ελαστική σκέδαση, ή σκέδαση Rayleigh, όπου το σκεδαζόμενο φως έχει το ίδιο μήκος κύματος (λ) με την προσπίπτουσα δέσμη: $\lambda_1 = \lambda_2$. Αυτός ο τρόπος σκέδασης είναι ο πιο πιθανός.
- Ανελαστική σκέδαση, ή σκέδαση Raman, όπου το σκεδαζόμενο φως έχει διαφορετικό μήκος κύματος από το προσπίπτον: $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Τέτοια σκέδαση παρατηρείται σε πολύ μικρό κλάσμα ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-7}) του συνολικά σκεδαζόμενου φωτός.

Το φαινόμενο Raman είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δονητικής και/ή της περιστροφικής κίνησης των μορίων ή ατόμων ενός κρύσταλλου με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή με τα φωτόνια. Τα προσπίπτοντα φωτόνια αλληλεπιδρούν με την ύλη με τέτοιο τρόπο ώστε η ενέργεια κερδίζεται ή χάνεται, με αποτέλεσμα τα σκεδαζόμενα φωτόνια να μεταβάλλουν τη συχνότητα τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών Stokes και anti-Stokes γύρω από την κορυφή Rayleigh, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.22. Οι κορυφές anti-Stokes είναι ασθενέστερες και πιο ευαίσθητες στη θερμοκρασία. Η διαφορά της ενέργειας ανάμεσα στα εισερχόμενα και εξερχόμενα φωτόνια αντιστοιχεί στην ενέργεια των δονήσεων του επεξεργαζόμενου υλικού.

Η μετατόπιση της συχνότητας η οποία παρατηρείται από τη σκέδαση Raman είναι χαρακτηριστική των χημικών δεσμών του υλικού και μας δίνει πληροφορίες για τη δομή του καθώς και για άλλες φυσικές ιδιότητες του, όπως μηχανικές τάσεις ή τη θερμοκρασία του υλικού. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι η φασματοσκοπία Raman είναι πολύ ευαίσθητη στο μήκος, στην ισχύ και στη διάταξη των δεσμών στο υλικό και λιγότερο ευαίσθητη στη χημική του σύσταση.

Σχήμα 2.22: Απεικόνιση φασμάτων Raman, διακρίνονται οι κορυφές Stokes και anti-Stokes η κορυφή Rayleigh. Η κλίμακα έχει αντιστραφεί έτσι ώστε η πιο έντονη κορυφή Stokes να αντιστοιχεί σε θετική ενέργεια

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας. Σε παλαιότερες εποχές χρησιμοποιούνταν λάμπες υδραργύρου, αλλά σήμερα οι φθηνές πηγές ακτινών λέιζερ προκάλεσαν ριζικές αλλαγές στη μέθοδο Raman. Οι πηγές ακτινών λέιζερ δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να εστιασθεί σε ένα μικρό δείγμα και περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια σε πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων. Παλαιότερα απαιτούνταν μεγαλύτερες επιφάνειες δείγματος και η μέθοδος καταγραφής του φάσματος διαρκούσε αρκετά.

Η λάμπα υδραργύρου χρησιμοποιείται μόνο για αέρια δείγματα ουσιών. Το δείγμα της ουσίας διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και τοποθετείται σε λεπτούς δειγματοληπτικούς σωλήνες που είναι σφραγισμένοι στο ένα άκρο. Η ακτινοβολία των ακτινών λέιζερ προσπίπτει κατά μήκος του σωλήνα. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια είναι επίσης κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες λέιζερ. Επίσης υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα των ακτίνων λέιζερ, όπως ότι λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του

δείγματος. Με τον τρόπο αυτό η διάχυση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά και μπορεί κανείς να μελετήσει το φάσμα Raman μέχρι και την περιοχή των 20cm^{-1} , περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου (infrared – IR). Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή τον ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης, όπως στο φασματόμετρο IR. Η ακτινοβολία, στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν, να ερμηνευθούν και να εκτυπωθούν (εικόνα 2.23). Με το φάσμα Raman λαμβάνονται σχεδόν οι ίδιες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων όπως και στις φασματοσκοπικές μεθόδους IR και μικροκυμάτων, με μόνο μειονέκτημα τη φτωχή διακριτική ικανότητα των φασματικών γραμμών. Τα φασματόμετρα Raman έχουν πλέον πολλές πρακτικές εφαρμογές στη βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών, στη γεωλογία για την ανίχνευση των μεταβατικών φάσεων των ορυκτών, στις επιστήμες υγείας για αναλύσεις DNA/RNA και στη βιομηχανία των ημιαγωγών για τον χαρακτηρισμό της δομής και της καθαρότητας τους.

Εικόνα 2.23: Αριστερά η διαγραμματική της διάταξης Raman και δεξιά συσκευή φασματοσκοπίας Raman

Η ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε ήταν μήκους κύματος 441.6nm από ένα αερόψυκτο λέιζερ ηλίου – καδμίου (HeCd) της εταιρείας Kimmon Electric Co, και τα φάσματα ελήφθησαν με τον φασματογράφο υπεριώδους ορατού (UV-Vis) Labram HR-800 της εταιρείας Jobin Yvon.

2.6.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy) & φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς ακτίνων X (Energy dispersive X-ray spectroscopy)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των κρυσταλλικών στερεών σωματιδίων. Επιπλέον δίνει λεπτομέρειες για την επιφάνεια των στερεών και ποιοτική ανάλυση των στοιχείων που την αποτελούν. Στο μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων, η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών, τα οποία χρησιμοποιούνται για μελέτες επιφανειών και για στοιχειακή ανάλυση [Watt IM, 1985; Yacobi BG, 1994] όπως φαίνεται στην εικόνα 2.24. Τα πιο συνηθισμένα είναι:

- Τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM, και
- Η εκπομπή ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητά του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και έτσι η κινητική του ενέργεια παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μια δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και ποικίλει από 0-180°. Μερικά από τα ηλεκτρόνια τελικά χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό. Ωστόσο, η πλειονότητά τους υφίσταται πολυάριθμες ελαστικές συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται τελικά από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Back-scattered Electrons, BS).

Εικόνα 2.24: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ δέσμης ηλεκτρονίων και δείγματος

Η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη και είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν τη διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η ένταση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από την τοπογραφία του δείγματος, τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που το αποτελούν και την ένταση της δέσμης των ηλεκτρονίων. Οι ελαστικές συγκρούσεις αυξάνονται σε υλικά τα οποία περιέχουν υψηλούς ατομικούς αριθμούς και όταν η ένταση της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι χαμηλή. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και έχουν προκύψει από διείδυση της προσπίπτουσας δέσμης σε βάθος μερικών μm .

Μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την επιφάνεια του στερεού και ηλεκτρόνια ενέργειας μικρότερης των 50keV . Τα ηλεκτρόνια αυτά ονομάζονται δευτερογενή (Secondary Electrons, SE), προέρχονται από ανελαστικές αλληλεπιδράσεις και είναι λιγότερα από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Εξαιτίας της χαμηλής τους ενέργειας παράγονται από βάθος μερικών νανομέτρων και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η ένταση των δευτερογενών ηλεκτρονίων εξαρτάται από την γωνία της προσπίπτουσας δέσμης με την επιφάνεια του δείγματος.

Εικόνα 2.25: Εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων (BS) και δευτερογενών (SE) ηλεκτρονίων από την προσπίπτουσα δέσμη

Χαρακτηριστικές ακτίνες X παράγονται κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το δείγμα, όταν διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε επίπεδα χαμηλότερης ενέργειας των ατομικών τροχιακών τους. Αν η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι αρκετά υψηλή τότε είναι δυνατή η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από κάποιο εσωτερικό φλοιό του ατόμου. Η σύγκρουση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διεγερμένου ιόντος, το οποίο έχει χάσει ηλεκτρόνιο από εσωτερικό τροχιακό. Επειδή μια τέτοια δομή είναι ασταθής, άλλο ηλεκτρόνιο από εξωτερικό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας μεταπίπτει και συμπληρώνει το κενό τροχιακό υπό την εκπομπή ενός φωτονίου. Το φωτόνιο αυτό αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική εκπομπή στην περιοχή των ακτίνων X. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X έχουν προέλθει από τη διεύδυση της δέσμης των ηλεκτρονίων σε πολύ μεγαλύτερο βάθος πεδίου.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από την πηγή ηλεκτρονίων, το μαγνητικό σύστημα εστίασης, το θάλαμο δείγματος εφοδιασμένο με το κατάλληλο σύστημα κενού και τους ανιχνευτές.

Την πηγή των ηλεκτρονίων αποτελεί ένα λεπτό σχήματος V νήμα από μέταλλο το οποίο διαρρέεται από ρεύμα, θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (2700K) και

εκπέμπει ηλεκτρόνια. Για να ελευθερωθεί ένα ηλεκτρόνιο θα πρέπει να πάρει ενέργεια μεγαλύτερη από το έργο εξόδου του μετάλλου. Το μέταλλο που χρησιμοποιείται κυρίως είναι το βολφράμιο, γιατί παρουσιάζει χαμηλό έργο εξόδου και η δέσμη που παράγεται χαρακτηρίζεται από σταθερότητα. Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης εκπομπής πεδίου (field emission) η εκπομπή δε δημιουργείται από θερμική ενέργεια αλλά μέσω του φαινομένου σήραγγος. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια λόγω της μεγάλης διαφοράς δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ καθόδου (νήμα βολφραμίου) και ανόδου (μεταλλική πλάκα) επιταχύνονται μέσω οπής προς την άνοδο. Η διάμετρος της οπής και επομένως και της παραγόμενης δέσμης ηλεκτρονίων είναι 10-50μm, ενώ τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τάση που φτάνει τα 40 keV. Η διάμετρος της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι εξαιρετικής σημασίας για τη διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Η διάμετρος της δέσμης μειώνεται με το μαγνητικό σύστημα εστίασης, το οποίο αποτελείται από ζεύγη μαγνητών ευθυγραμμισμένα μεταξύ της πηγής ηλεκτρονίων και δείγματος, τα οποία λειτουργούν ως συγκεντρωτικοί και αντικειμενικοί φακοί. Τα ζεύγη μαγνητών που αποτελούν τον συγκεντρωτικό φακό είναι υπεύθυνα για τη διάδοση της δέσμης των ηλεκτρονίων που φτάνει στο ζεύγος μαγνητών που αποτελούν τον αντικειμενικό φακό. Το σύστημα του αντικειμενικού φακού βρίσκεται ακριβώς πριν από το δείγμα και είναι υπεύθυνο για τη μείωση της διαμέτρου της δέσμης στα 5-200nm και για την εκτροπή της δέσμης προκειμένου να σαρώσει περιοχή του δείγματος.

Η σάρωση επιτυγχάνεται με δυο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση x και το άλλο στη διεύθυνση y . Έτσι με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων η δέσμη των ηλεκτρονίων κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στη συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Με την ολοκλήρωση το άλλο ζεύγος πηνίων εκτρέπει κατακόρυφα τη δέσμη για διάστημα ίσο με τη διάμετρό της και επαναλαμβάνεται η κατά μήκος κίνηση της δέσμης από το πρώτο ζεύγος πηνίων. Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με τη δέσμη των ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος.

Εικόνα 2.26: Αρχή λειτουργίας μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)

Το δείγμα είναι τοποθετημένο στο θάλαμο δείγματος, η ατμόσφαιρα του οποίου ελέγχεται από το σύστημα κενού. Χρησιμοποιείται κενό για να αποφεύγονται οι ανελαστικές σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα και η οξείδωση των μαγνητών καθώς και να διατηρείται το σύστημα καθαρό. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική βάση που επιτρέπει τη μετακίνηση, την επίκλιση και την περιστροφή του δείγματος, για ελευθερία στην επιλογή της περιοχής που θα σαρωθεί. Τα δείγματα απαιτείται να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας, για να αποφευχθεί η ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων και η πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσής του. Η τεχνική που χρησιμοποιείται για την λήψη εικόνων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μη αγώγιμων δειγμάτων είναι η επικάλυψή τους με λεπτό μεταλλικό φιλμ. Τα υλικά που κυρίως χρησιμοποιούνται είναι ο χρυσός, ο άνθρακας και ο λευκόχρυσος και το φιλμ εναποτίθεται με εξάχνωση ή sputtering. Λόγω αυτού το SEM είναι μια καταστρεπτική μέθοδος χαρακτηρισμού.

Όταν τα ηλεκτρόνια διεισδύσουν στο δείγμα θα λάβουν χώρα οι αλληλεπιδράσεις που περιγράφηκαν παραπάνω. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης, κατάλληλοι ανιχνευτές συλλέγουν τα ηλεκτρόνια και λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας. Το σήμα αποθηκεύεται στον

υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα. Στην εικόνα με υψηλή λάμψη απεικονίζονται οι περιοχές που δίνουν ισχυρό σήμα στον ανιχνευτή, ενώ σκοτεινές οι περιοχές με ασθενές σήμα. Η προβαλλόμενη εικόνα έχει μια σαφή τρισδιάστατη ποιότητα, επειδή τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης εστιάζουν σε μεγάλο βάθος. Τα οπισθοσκεδάζοντα ηλεκτρόνια συλλέγονται από ανιχνευτή διόδου ημιαγωγού, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια από σπινθηριστή και φωτοπολλαπλασιαστή και οι χαρακτηριστικές ακτίνες Χ από φασματομετρα διασποράς ενέργειας (EDS). Πίνακες περιέχουν τις χαρακτηριστικές ενέργειες όλων των στοιχείων και χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κορυφών του φάσματος των ακτίνων Χ.

Οι μικροφωτογραφίες των δειγμάτων ελήφθησαν με ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης JEOL JSM 5200, HITACHI S-3500N και LEO VP-35 FEM. Τα πρώτα δύο ήταν εφοδιασμένα με ανιχνευτή χαρακτηριστικών ακτίνων Χ και λογισμικό σύστημα στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων.

2.6.5. Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic force microscopy)

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων εφευρέθηκε το 1986 και αποτελεί ένα υψηλής ανάλυσης μικροσκόπιο σάρωσης ακίδας. Η ανάλυση των μικροσκοπιών ατομικών δυνάμεων είναι της τάξης μερικών nm, ενώ υπό προϋποθέσεις μπορεί να γίνει εφικτή η διάκριση μεμονωμένων ατόμων τόσο σε αγώγιμες, όσο και σε μονωτικές επιφάνειες.

Η λειτουργία των μικροσκοπιών ατομικών δυνάμεων βασίζεται στη συνεχή καταγραφή της αλληλεπίδρασης της επιφάνειας με μια ακίδα (tip), η οποία στηρίζεται σε έναν βραχίονα. Ο βραχίονας είναι κατασκευασμένος από πυρίτιο ή νιτρίδιο του πυριτίου κι έχει μεγάλη ικανότητα κύρτωσης. Καθώς το tip προσεγγίζει την επιφάνεια, οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ αυτού και της επιφάνειας προκαλούν μετατόπιση του βραχίονα βάσει του νόμου του Hooke. Ανάλογα με την απόσταση tip - δείγματος η φύση των δυνάμεων είναι διαφορετική. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.27 που ακολουθεί, όταν το tip είναι σε επαφή με την επιφάνεια, υπερσχύουν ελαστικές δυνάμεις οι οποίες περιγράφονται από τη θεωρία του Hertz. Όσο το tip απομακρύνεται από την επιφάνεια, και στο βαθμό που αυτό

πραγματοποιείται στην ατμόσφαιρα, υπερισχύουν τριχοειδείς δυνάμεις, ενώ σε ακόμα μεγαλύτερη απόσταση οι επικρατούσες δυνάμεις είναι οι Van der Waals. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσία ηλεκτρικών ή μαγνητικών πεδίων, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ ακίδας-επιφάνειας είναι διακριτές σε ακόμα μεγαλύτερη απόσταση.

Σχήμα 2.27: Διάγραμμα δυνάμεων συναρτήσει της απόστασης ακίδας επιφάνειας.

Η μετατόπιση του βραχίονα παρακολουθείται μέσω ενός συστήματος που περιλαμβάνει μια δέσμη λέιζερ και μια βαθμονομημένη φωτοδίοδο όπως φαίνεται στην εικόνα 2.28. Αρχικά, πριν την προσέγγιση του tip στην επιφάνεια, η δέσμη του λέιζερ κατευθύνεται στην ελεύθερη επιφάνεια του βραχίονα και η ανακλώμενη δέσμη συλλέγεται από τη φωτοδίοδο. Η συνεχής καταγραφή της θέσης του στίγματος (spot) στη φωτοδίοδο κατά τη σάρωση της επιφάνειας από το tip επιτρέπει τελικά τη χαρτογράφηση της επιφάνειας.

Εικόνα 2.28: Σύστημα καταγραφής AFM

Οι τεχνικές σάρωσης της επιφάνειας διακρίνονται αφενός μεν σε στατικές ή δυναμικές, αφετέρου δε με κριτήριο την επαφή ή μη της ακίδας με την επιφάνεια (contact, non-contact, semi-contact). Κατά τη στατική σάρωση ο βραχίονας (cantilever) σύρεται κατά μήκος της επιφάνειας και η εκτροπή του αποτυπώνει τη μορφολογία της επιφάνειας, ενώ στις δυναμικές τεχνικές ο βραχίονας ταλαντώνεται πάνω από την επιφάνεια και η τοπογραφία προκύπτει από την καταγραφή της μεταβολής της συχνότητας, του πλάτους ή της φάσης ταλάντωσης. Στις εξ' επαφής τεχνικές (contact modes) το tip είναι σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια, ενώ στις τεχνικές non-contact και semi-contact το tip είτε δεν έρχεται ποτέ σε επαφή με την επιφάνεια είτε η επαφή αυτή πραγματοποιείται περιοδικά.

Οι μετρήσεις AFM έγιναν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών. Στην εικόνα 2.29 που ακολουθεί φαίνεται το μικροσκόπιο NTEGRA Prima της εταιρείας NT MDT. Η τεχνική σάρωσης που ακολουθήθηκε ήταν semi-contact.

Εικόνα 2.29: Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων NTEGRA Prima της εταιρείας NT MDT.

Κεφάλαιο 3

**Πειραματικό μέρος -
εναποθέσεις με πλάσμα**

Η μοναδική εργασία που έχει δημοσιευθεί σχετικά με την εναπόθεση ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια με τη τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών με πλάσμα, ήταν το 1991 όταν η ομάδα των H. Holzschuh και H. Suhr του Πανεπιστημίου του Tübingen της Γερμανίας, κατάφερε να εναποθέσει υμένα κυβικής ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια πάνω σε υποστρώματα χαλαζιακού γυαλιού, πυριτίου, νικελίου και ανοξείδωτο χάλυβα, από μεταλλοργανικές ενώσεις ζirkονίου και υτρίου (β-δικετόνες). Στα πειράματα που έγιναν, η θερμοκρασία των υποστρωμάτων κυμάνθηκε από 400-600°C και η αναλογία ύττριας σε ζirkονία ήταν από 3,5-80% [Suhr H, 1991]. Στη συγκεκριμένη εργασία η δημιουργία των ατμών επετεύχθη απευθείας με εξάχνωση των στερεών πρόδρομων ενώσεων από δύο διαφορετικά μεταλλικά θερμαινόμενα δοχεία. Πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία για την πρόδρομη ένωση του υτρίου κυμάνθηκε από 100-140°C, ενώ για την πρόδρομη ένωση του ζirkονίου από 130-200°C. Για τη δημιουργία του πλάσματος χρησιμοποιήθηκε μίγμα αργού-οξυγόνου 10cm³/min και 60cm³/min αντίστοιχα, ραδιοσυχνότητα 13.56MHz, ενώ επρόκειτο για χωρητικά συζευγμένο αντιδραστήρα παραλλήλων πλακών. Ο ρυθμός εναπόθεσης κυμάνθηκε μεταξύ 0,3-0,8μm/h και τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ποιοτικά με τη τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Από τότε πολλές εργασίες έχουν δημοσιευθεί για την εναπόθεση ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια με την τεχνική του πλάσμα σπρέι (Plasma Spray Deposition) που πρόκειται για μια τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών με τη βοήθεια πλάσματος. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται κυρίως για την εναπόθεση της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια πάνω σε υλικά με σκοπό να προστατευτούν από τη θερμική καταπόνηση (Thermal Barrier Coating) [Li JF, 2005; Vaidya A, 2008].

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αναζωπύρωση του ενδιαφέροντος για ανάπτυξη τεχνικών με τη βοήθεια κυρίως πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης για την εναπόθεση ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια από πολλά Πανεπιστήμια και ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο [Liang B, 2006; Zhou H, 2007; Zhang X, 2013].

3.1. Διεργασία εναπόθεσης με επαγωγικά συζευγμένο αντιδραστήρα πλάσματος

Ο επαγωγικά συζευγμένος αντιδραστήρας πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε για τις εναποθέσεις με τα επιμέρους τμήματά του περιγράφηκαν εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Το πρώτο στάδιο των εναποθέσεων περιλαμβάνει τον καθαρισμό των προς εναπόθεση υποστρωμάτων. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τριών διαφορετικών τύπων: χαλαζιακό γυαλί, ανοξείδωτος χάλυβας και πελέτες ζirkόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια 8% κομμένα σε κατάλληλο μέγεθος, ώστε να χωράνε στη βάση των υποστρωμάτων του αντιδραστήρα (Εικόνα 3.1). Το μέγιστο μέγεθος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα είναι 1.5cm διαγώνιο ή ακτίνα για τετράγωνη ή κυκλική γεωμετρία αντίστοιχα.

Εικόνα 3.1: Υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στις εναποθέσεις

Αρχικά τα υποστρώματα πλένονταν απαλά στο χέρι με νερό βρύσης και κατάλληλο απορρυπαντικό, ώστε να αποφευχθεί η επιφανειακή τους καταπόνηση και η εμφάνιση χαραγών. Στη συνέχεια ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό και στεγνώνονταν με πιστόλι θερμού αέρα. Έπειτα τοποθετούνταν εντός ποτηριού ζέσεως που περιείχε ποσότητα διαλύματος αλκοόλης, ώστε να είναι εμβαπτισμένα στο διάλυμα. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετούνταν με τη σειρά του εντός λουτρού υπερήχων, όπου παρέμενε για τουλάχιστον 15 λεπτά. Για τον καθαρισμό χρησιμοποιήθηκε λουτρό υπερήχων της εταιρείας Branson με τύπο 1200 (Εικόνα 3.2). Τέλος, το ποτήρι ζέσεως απομακρυνόταν από το λουτρό υπερήχων και τα

υποστρώματα απομακρύνονταν από το διάλυμα της αλκοόλης με μεταλλική λαβίδα και στεγνώνονταν με τη χρήση πιστολιού θερμού αέρα. Έπειτα τοποθετούνταν εντός ξηραντήρα έως ότου χρησιμοποιηθούν, ώστε να αποφευχθεί η εκ νέου επιμόλυνσή τους λόγω σκόνης, υγρασίας και τυχόν άλλων ακαθαρσιών στην επιφάνειά τους.

Εικόνα 3.2: Λουτρό υπερήχων Branson 1200

Ένα ή δύο υποστρώματα τοποθετούνταν εντός του αντιδραστήρα στις κατάλληλες θέσεις όπως θα δειχθεί παρακάτω. Για την τοποθέτηση των υποστρωμάτων εντός του αντιδραστήρα έπρεπε να ανοιχτούν δύο φλάντζες. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η διαδικασία ο αντιδραστήρας έπρεπε να είναι σε ατμοσφαιρική πίεση, κάτι που επιτυγχανόταν με την παροχή αργού μέσω του κατάλληλου ρυθμιστή ροής. Αφού τοποθετούνταν τα υποστρώματα οι ανοιχτές φλάντζες έκλειναν κι ο αντιδραστήρας αντλούταν έως πίεση 2×10^{-3} mbar. Στη συνέχεια αφού σταματούσε η άντληση πραγματοποιούταν έλεγχος για τυχόν διαρροή που διαρκούσε μία ώρα. Αν η πίεση εντός του αντιδραστήρα παρέμενε σταθερή στα σημεία όπου μετριόταν με τα κατάλληλα όργανα, ο αντιδραστήρας

ήταν έτοιμος για να ξεκινήσει η διαδικασία της εναπόθεσης. Αν όχι, έπρεπε να εντοπιστεί το σημείο διαρροής, να επισκευαστεί και να επαναληφθεί η ίδια διαδικασία έως ότου ο αντιδραστήρας ήταν στεγανός. Στη συνέχεια ελέγχονταν τα επιμέρους τμήματα του αντιδραστήρα για τυχόν βλάβες ή προβλήματα. Βασικό μέλημα ήταν ο έλεγχος της ποσότητας του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων κι επιπλέον αν κάποιο σημείο των γραμμών παροχής ήταν μπλοκαρισμένο λόγω συμπυκνώσεων. Αν όλοι οι παραπάνω έλεγχοι ολοκληρώνονταν επιτυχώς μπορούσε να ξεκινήσει η διαδικασία εναπόθεσης.

Η διαδικασία εναπόθεσης ξεκινούσε με την παροχή των αερίων, χωρίς τους ατμούς των πρόδρομων ενώσεων, και ταυτόχρονη θέρμανση, έως την επιθυμητή θερμοκρασία, του υποστρώματος με την εξωτερική αντίσταση που υπήρχε τυλιγμένη στον αντιδραστήρα. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γινόταν με το θερμοζεύγος τύπου k που υπήρχε μέσα στον αντιδραστήρα και ήταν σε επαφή με τη βάση στήριξης του υποστρώματος. Παράλληλα ξεκινούσε η θέρμανση της φλάντζας και του δοχείου εξάτμισης του ατμοποιητή, η οποία ήταν σχετικά χρονοβόρα διαδικασία. Η άντληση του αντιδραστήρα γινόταν καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας από το σύστημα αντλιών που περιγράφηκε στο 2^ο κεφάλαιο. Μετά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος και του ατμοποιητή, των παροχών των αερίων και της πίεσης εντός του αντιδραστήρα, ξεκινούσε η δεύτερη φάση της διεργασίας, το κυρίως μέρος της εναπόθεσης.

Το πρώτο βήμα ήταν η παροχή της επιθυμητής ποσότητας και σύστασης των πρόδρομων ενώσεων εντός του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ακολουθούσε η έναρξη του πλάσματος με την παροχή ισχύος από τη γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων. Οι μεταβλητοί πυκνωτές του ρυθμιστή εμπέδησης μεταβάλλονταν ώστε η παροχή της ισχύος εντός του αντιδραστήρα να γίνει μέγιστη, κάτι που είχε ως αποτέλεσμα την έναρξη του πλάσματος. Η θέση των πυκνωτών δεν ήταν προκαθορισμένη μιας και η εμπέδηση του πλάσματος επηρεάζεται από τη σύσταση του αερίου αλλά και την πίεση εντός του θαλάμου της διεργασίας. Μετά την έναρξη της εκκένωσης η διεργασία διαρκούσε έως την επίτευξη ικανοποιητικού πάχους υμενίου πάνω στο υπόστρωμα.

Ο τερματισμός της εναπόθεσης του υμενίου πραγματοποιούνταν με σβήσιμο της

εκκένωσης μέσω της διακοπής παροχής ισχύος από τη γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων και ταυτόχρονα της διακοπής παροχής ατμών από το υγρό διάλυμα των πρόδρομων ενώσεων. Στη συνέχεια ακολουθούσε διακοπή της θέρμανσης, ώστε να επανέλθουν τα θερμά μέρη του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και να μην υπάρχει κίνδυνος τραυματισμού, καθώς επίσης και για να μπορούν να απομακρυνθούν τα υποστρώματα από τον αντιδραστήρα. Την ταχύτερη ψύξη της διάταξης βοηθούσε και η συνέχιση παροχή αργού. Αφού ψύχονταν τα μέρη του αντιδραστήρα και κυρίως τα υποστρώματα, διακοπτόταν η λειτουργία των αντλιών κενού, ενώ η παροχή αερίων συνέχιζε έως η πίεση εντός του θαλάμου να φτάσει την ατμοσφαιρική. Τέλος, ο αντιδραστήρας ανοιγόταν και παραλαμβάνονταν τα υποστρώματα με τα εναποτιθέμενα υμένια.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν για την επίδρασή που έχουν στη μορφολογία, τη δομή και τη χημική σύσταση των υμενίων ήταν: (α) η διάρκεια της διεργασίας εναπόθεσης (t), (β) οι παροχές των αερίων (F_{Ar} , F_O) και του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων (v , T_{on}), (γ) η παρεχόμενη ισχύς (P) και (δ) η συνολική πίεση της διεργασίας ($P_{ολ}$). Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας 3.1 με τις τιμές των παραμέτρων που μελετήθηκαν.

t (min)	F_{Ar} (sccm)	F_O (sccm)	v (Hz)	T_{on} (msec)	P (W/cm ³)	$P_{ολ}$ (mbar)
30 – 240	0 – 300	0 – 200	1 - 5	1 - 10	0,15 – 0,70	0,1 – 1

Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές για κάθε επιμέρους παράμετρο που μελετήθηκε

Σε όλα τα πειράματα που έγιναν σε αυτή τη διάταξη η αναλογία των πρόδρομων ενώσεων παρέμεινε σταθερή κι ίση με 8 % ύτριο σε ζιρκόνιο (Y to Z %). Η συγκέντρωση (C) του υγρού διαλύματος σε ζιρκόνιο ήταν 1M και ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε τολουόλιο. Η θερμοκρασία εξάτμισης ($T_{εξ}$) του διαλύματος ήταν 250°C, ενώ η θερμοκρασία του υποστρώματος ($T_{υπ}$) 150°C. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας 3.2 με τις τιμές των παραμέτρων που μελετήθηκαν.

$T_{\text{εξ}}$ (°C)	$T_{\text{υπ}}$ (°C)	C (M)	Y to Zr (%)
250	150	1	8

Πίνακας 3.2: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των σταθερών κατά τη διεργασία της εναπόθεσης

3.2. Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

Οι θέσεις των υποστρωμάτων όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ήταν προκαθορισμένες και φαίνονται στην εικόνα 3.3. Στη θέση “α” το υπόστρωμα βρισκόταν εντός της ζώνης πλάσματος, ενώ στη θέση “β” εκτός της ζώνης πλάσματος.

Εικόνα 3.3: Αντιδραστήρας επαγωγικά συζευγμένος σε λειτουργία, όπου εντοπίζονται οι δύο θέσεις των υποστρωμάτων

Στα πρώτα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μελετήθηκε η επίδραση που έχουν στο υμένιο οι παροχές των αερίων και των ατμών του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων. Το εύρος των παροχών των αερίων φαίνεται και στον πίνακα 3.3, και βάσει αυτών η σύσταση του αέριου μίγματος οξυγόνου – αργού μεταβλήθηκε από 100 % αργό έως 100 % οξυγόνο. Οι πρώτες μετρήσεις που έγιναν στα υμένια έδειξαν ότι το τελικό προϊόν είχε μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα, που προερχόταν είτε από τον άνθρακα του διαλύτη των πρόδρομων ενώσεων είτε

από τον άνθρακα που περιέχεται στα μόρια των ίδιων των οργανομεταλλικών πρόδρομων ενώσεων.

Η παρουσία άνθρακα στο υμένιο δεν είναι επιθυμητή γι' αυτό έπρεπε να απομακρυνθεί. Για να γίνει αυτό κατά τη διάρκεια της διεργασίας εναπόθεσης, υπήρχαν δύο εναλλακτικοί τρόποι. Ο ένας ήταν η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος κι ο άλλος η προσθήκη οξυγόνου που θα αντιδρούσε με τον άνθρακα στην αέρια φάση ή/και στην επιφάνεια. Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος είχε περιορισμούς λόγω της κατασκευής του αντιδραστήρα κάτι που δεν άφηνε πολλά περιθώρια για τη μέγιστη θερμοκρασία του υποστρώματος. Έτσι, η χρήση οξυγόνου κρίθηκε αναγκαία για να βοηθήσει στην απομάκρυνση μέρους ή και όλου του άνθρακα που προαναφέρθηκε. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της αντίδρασης στην αέρια φάση είτε του ατομικού οξυγόνου είτε των μετασταθών του μοριακού οξυγόνου που έχουν προέλθει από την αντίδραση των ηλεκτρονίων με το μοριακό οξυγόνο. Παραδείγματα των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν είναι:

Οι αντιδράσεις που είναι πιθανό να συμβούν στη αέρια φάση και να οδηγούν στην απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου της οργανικής ένωσης κατηγοριοποιούνται:

(α) στην ομολυτική και ετερολυτική διάσπαση με ηλεκτρόνια του δεσμού C-O του O που συνδέεται με το μέταλλο (III.1 και III.2)

(β) στην αντίδραση του ατομικού οξυγόνου με την οργανομεταλλική ένωση προς σχηματισμό σταθερής δικετόνης και ελεύθερης ρίζας ή ανιόντος της οργανομεταλλικής (III.3 και III.5) και

(γ) στην αντίδραση της ελεύθερης ρίζας ή ανιόντος της οργανομεταλλικής με μοριακό οξυγόνο προς επιπλέον απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου ως

δικετόνη (αντίδραση III.4).

Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν ένα ιδανικό χημικό σύστημα που οδηγεί σε σχηματισμό καθαρού οξειδίου του ζirkονίου και δικετόνης. Στη πράξη λόγω μη εκλεκτικότητας των αντιδράσεων στο πλάσμα ένας πολύ μεγάλος αριθμός αντιδράσεων και οργανικών και οργανομεταλλικών προϊόντων λαμβάνουν χώρα.

Η παρουσία οξυγόνου όντως βοήθησε προς αυτήν την κατεύθυνση, χωρίς όμως να μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως ο άνθρακας από τη σύσταση του υμενίου, όπως φαίνεται και στο φάσμα XPS που ακολουθεί (Διάγραμμα 3.1) όπου διακρίνονται οι κορυφές των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο υμένιο με τη μέθοδο του XPS. Η ποσότητα του οξυγόνου στο υμένιο είναι αυξημένη με έντονη την παρουσία του άνθρακα. Η στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ ζirkονίου και υτρίου από το αρχικό διάλυμα πρόδρομων ενώσεων δε μεταβάλλεται.

Διάγραμμα 3.1: Φάσμα XPS όπου φαίνεται η παρουσία άνθρακα στο εναποτιθέμενο υμένιο

Η προσθήκη οξυγόνου βοήθησε στη μερική απομάκρυνση του άνθρακα αλλά παράλληλα μείωσε και το ρυθμό εναπόθεσης του υμενίου κάτι που οφείλεται στη

διαδικασία της εγχάραξης (etching) και της απομάκρυνσης του οργανικού περιεχομένου που λαμβάνει χώρα παρουσία οξυγόνου. Επίσης, αύξησε την ανομοιομορφία του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4 ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας SEM που ακολουθεί. Η αντίδραση μεταξύ του ήδη εναποτεθειμένου υλικού και των ιόντων, μετασταθών ή ριζών του οξυγόνου, που παράγονται στην αέρια φάση με τη βοήθεια του πλάσματος, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του συνολικού υλικού που εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα στη μονάδα του χρόνου, μείωση δηλαδή του ρυθμού εναπόθεσης [Cardinaud C, 2000]. Από την άλλη μεριά, η παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας οξυγόνου στην αέρια φάση είχε ευεργετική δράση στη δημιουργία οξειδίων του υτρίου και ζirkονίου κάτι που ήταν επιθυμητό.

Εικόνα 3.4: Εικόνα SEM όπου φαίνεται η επίδραση της αύξησης της ισχύος στην δομή του υμενίου

Ο χαμηλότερος ρυθμός εναπόθεσης μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με την αύξηση της παρεχόμενης ισχύος είτε με την αύξηση της πίεσης. Η αύξηση της ισχύος παρουσία οξυγόνου αυξάνει την εγχάραξη της επιφάνειας αλλά ταυτόχρονα και τη δημιουργία ιόντων, ριζών ή μορίων στην αέρια φάση, που είναι υπεύθυνα

για την ανάπτυξη του υμενίου. Αυτοί οι δύο παράλληλοι μηχανισμοί έχουν ανταγωνιστική δράση όσον αφορά το ρυθμό εναπόθεσης του υλικού. Η άλλη παράμετρος που ευνοεί το ρυθμό εναπόθεσης είναι η πίεση, όπου συνήθως μεγαλύτερη πίεση οδηγεί σε μεγαλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των πρόδρομων ενώσεων στον αντιδραστήρα, αλλά και του ρυθμού των αντιδράσεων στην αέρια φάση. [Wunder V, 2002].

Στη πράξη, η αύξηση της ισχύος και της πίεσης της διεργασίας δεν οδήγησε σε πολύ διαφορετική δομή των υμενίων. Η σημαντικότερη διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε αφορούσε τη μεταβολή της σύστασης του υμενίου, όπου με την αύξηση της ισχύος παρατηρήθηκε μείωση της αναλογίας μεταξύ υτρίου και ζirkονίου από την αρχική σύσταση του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων που είχε παρασκευαστεί με συγκεκριμένη αναλογία. Στο ραβδόγραμμα 3.1 που ακολουθεί φαίνεται ότι με την αύξηση της ισχύος ευνοείται η απομάκρυνση του άνθρακα από το υμένιο, ενώ η αναλογία του οξυγόνου δεν επηρεάζεται σημαντικά στις δύο περιπτώσεις.

Ραβδόγραμμα 3.1: Στοιχειακές αναλογίες στο εναποτιθέμενο υμένιο

Αυτό που παρατηρήθηκε από τα πειράματα που έγιναν στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα ήταν ότι η θέση του υποστρώματος έπαιζε το σημαντικότερο ρόλο στη μορφολογία του υμενίου χωρίς η παρεχόμενη ισχύς να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το τελικό αποτέλεσμα. Στην θέση “α” λαμβάνονταν υμένια με υψηλό πορώδες και μεγάλη τραχύτητα (εικόνα 3.5), ενώ στην θέση “β” λαμβάνονταν υμένια με πυκνότερη δομή κι εμφανή σχηματισμό κρυστάλλων (εικόνα 3.6).

Εικόνα 3.5: Εικόνα SEM όπου φαίνεται η επίδραση στην δομή του υμενίου στην θέση “α” που είναι ανεξάρτητη της ισχύος που παρέχεται για τη δημιουργία του πλάσματος

Εικόνα 3.6: Εικόνα SEM όπου φαίνεται η επίδραση στην δομή του υμενίου στην θέση “β” που είναι ανεξάρτητη της ισχύος που παρέχεται για τη δημιουργία του πλάσματος

Από τις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας εξάγεται το συμπέρασμα ότι στη θέση “α”, όπου το υπόστρωμα βρισκόταν στη διεύθυνση της παροχής των αερίων, η μορφολογία του υμενίου επηρεάζεται από τη συναγωγή, ενώ στην περίπτωση της θέσης “β”, όπου το υπόστρωμα βρισκόταν εκτός της διεύθυνσης της παροχής των αερίων, η διάχυση ευνοεί τη δημιουργία πυκνότερων κρυσταλλικών δομών.

Οι περιορισμοί που υπήρχαν λόγω της κατασκευής του συγκεκριμένου επαγωγικά συζευγμένου αντιδραστήρα πλάσματος, δεν επέτρεπαν την περαιτέρω μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την εναπόθεση υμενίων ζιρκόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια. Τα βασικότερα προβλήματα εντοπίζονται στο ότι: 1) οι μικροί ρυθμοί εναπόθεσης που επιτεύχθηκαν δεν επέτρεπαν τη μελέτη της σύστασης του υμενίου με μεθόδους όπως η περίθλαση ακτίνων Χ, η οποία είναι η πιο ενδεδειγμένη τεχνική για το χαρακτηρισμό οξειδίων και θα έδινε σαφή αποτελέσματα σχετικά με τη δομή του παραχθέντος υλικού, αλλά απαιτεί μεγαλύτερου πάχους υμένια και 2) όσες προσπάθειες κι αν έγιναν ώστε να εξαλειφθεί πλήρως ο οργανικός χαρακτήρας του υμενίου απέτυχαν μιας και η επιτρεπτή μέγιστη θερμοκρασία εναπόθεσης σε συνδυασμό με τη χρήση οξυγόνου στο μίγμα των αερίων δεν αποδείχθηκαν αρκετές για να εμποδίσουν την ταυτόχρονη εναπόθεση άνθρακα.

Παρ' όλες τις δυσκολίες που αντιμετωπίστηκαν βγήκαν κάποια ασφαλή συμπεράσματα για το ποια έπρεπε να είναι τα επόμενα βήματα για τη συνέχεια της παρούσας μελέτης. Το βασικότερο ήταν η ανάγκη για εναπόθεση κατάλληλου πάχους υμενίου το οποίο δε θα έχει οργανικό χαρακτήρα, ώστε να μπορούν να γίνουν επιπλέον μετρήσεις για τον καλύτερο και πληρέστερο χαρακτηρισμό των υμενίων, με τεχνικές όπως η μικροσκοπία Raman κι η περίθλαση ακτίνων Χ. Για την παρασκευή υλικού με όσο το δυνατόν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, έγινε κατανοητό ότι η θερμοκρασία του υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο και έπρεπε να αυξηθεί σε επίπεδα που να μην ευνοείται η εναπόθεση του άνθρακα, που προέρχεται είτε από το διαλύτη των στερεών πρόδρομων ενώσεων είτε από τον άνθρακα που υπάρχει στο μόριο των οργανομεταλλικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπρόσθετα, έγινε φανερό ότι η χρήση οξυγόνου στο μίγμα των αερίων οδηγούσε προς την κατεύθυνση της εξάλειψης του οργανικού χαρακτήρα των υμενίων. Επιπλέον, για την αύξηση του πάχους του υμενίου ζιρκόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια έπρεπε να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες παρεχόμενης ισχύος και πίεσης, που αυξάνουν το ρυθμό εναπόθεσης, χωρίς ταυτόχρονα να επηρεάζουν τη μορφολογία και την ομοιομορφία του παραχθέντος υμενίου πάνω στο υπόστρωμα.

Για τους ανωτέρω λόγους και για τον καλύτερο έλεγχο της όλης διεργασίας κρίθηκε αναγκαίο, για τη συνέχεια της μελέτης, να μεταφερθούν τα πειράματα σε αντιδραστήρα χωρητικά συζευγμένου πλάσματος, που υπήρχε στο εργαστήριο τεχνολογίας πλάσματος και περιγράφεται αναλυτικά στο 2^ο κεφάλαιο. Το νέο αυτό σύστημα είναι ευκολότερο κι ακριβέστερο στη χρήση, δίνει τη δυνατότητα καλύτερου και πληρέστερου ελέγχου της διεργασίας, ενώ παράλληλα μπορούσε να τροποποιηθεί για να καλύψει τις ανάγκες των πειραμάτων που θα ακολουθούσαν. Ένα ακόμα από τα πλεονεκτήματά του ήταν η δυνατότητα χρήσης μεγαλύτερων και περισσότερων υποστρωμάτων κατά την ίδια διεργασία εναπόθεσης, κάτι που θα βοηθούσε στον παράλληλο και γρηγορότερο χαρακτηρισμό του παραχθέντος υλικού με διαφορετικές τεχνικές.

3.3. Διεργασία εναπόθεσης με χωρητικά συζευγμένο αντιδραστήρα πλάσματος

Ο χωρητικά συζευγμένος αντιδραστήρας πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε για τις εναποθέσεις, μαζί με τα επιμέρους τμήματά του περιγράφηκαν εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Το πρώτο στάδιο ήταν ο καθαρισμός των προς εναπόθεση υποστρωμάτων. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τριών διαφορετικών τύπων: χαλαζιακό γυαλί, ανοξείδωτος χάλυβας, πλακίδια πυριτίου και πελέτες ζirkόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια 8% σε διαφορετικά μεγέθη (Εικόνα 3.7). Για τη διαδικασία καθαρισμού και προετοιμασίας των υποστρωμάτων πριν τη διεργασία εναπόθεσης έγινε εκτενής αναφορά σε προηγούμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου.

Εικόνα 3.7: Υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στις εναποθέσεις

Εντός του θαλάμου της διεργασίας τοποθετούνταν αρκετός αριθμός δειγμάτων, ώστε να επαρκούν για να γίνουν οι διάφορες μετρήσεις για το χαρακτηρισμό του υμενίου που παρήχθη. Στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα, η απαραίτητη διακοπή του κενού για την τοποθέτηση των υποστρωμάτων γινόταν με πνευματικό άνοιγμα της άνω φλάντζας με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα σε πίεση μεγαλύτερη από 6 bar. Αφού τοποθετούνταν τα υποστρώματα ο αντιδραστήρας σφραγιζόταν και ακολουθούσε άντληση έως τη πίεση 2×10^{-3} mbar. Στη συνέχεια αφού σταματούσε η άντληση πραγματοποιούνταν έλεγχος για τυχόν διαρροές που διαρκούσε περί τη μία ώρα. Αν η πίεση εντός του αντιδραστήρα παρέμενε σταθερή στα σημεία όπου μετριόταν με τα κατάλληλα όργανα, ο αντιδραστήρας ήταν έτοιμος για να ξεκινήσει η διαδικασία της εναπόθεσης. Βασικό μέλημα ήταν ο έλεγχος της ποσότητας του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων καθώς επίσης και αν κάποιο σημείο των γραμμών παροχής ήταν μπλοκαρισμένο λόγω συμπυκνώσεων. Οι παραπάνω έλεγχοι γίνονταν κάθε φορά πριν την έναρξη της διεργασίας εναπόθεσης. Εάν όλοι οι παραπάνω έλεγχοι ολοκληρώνονταν επιτυχώς μπορούσε να ξεκινήσει η διαδικασία εναπόθεσης.

Η διαδικασία εναπόθεσης ξεκινούσε με την παροχή των αερίων, χωρίς τους ατμούς των πρόδρομων ενώσεων, και την ταυτόχρονη θέρμανση, έως την επιθυμητή θερμοκρασία, του υποστρώματος με το σύστημα των λαμπτήρων που υπήρχε κάτω από τη βάση στήριξης των υποστρωμάτων. Ταυτόχρονα με τη θέρμανση των υποστρωμάτων και για να αποφευχθεί τυχόν υπερθέρμανση του σώματος του αντιδραστήρα, η κάτω φλάντζα, η οποία βρισκόταν κοντά στο σημείο θέρμανσης, ψυχόταν με νερό. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας του υποστρώματος

γινόταν με ένα θερμοζεύγος τύπου k που υπήρχε μέσα στον αντιδραστήρα και εφάπτονταν με τη βάση στήριξης των υποστρωμάτων. Παράλληλα ξεκινούσε η θέρμανση της φλάντζας και του δοχείου εξάτμισης του ατμοποιητή, η οποία ήταν μια σχετικά χρονοβόρα διαδικασία. Η άντληση του αντιδραστήρα γινόταν καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας από το σύστημα αντλιών που περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Αφού η θερμοκρασία του υποστρώματος και του ατμοποιητή, οι παροχές των αερίων κι η πίεση εντός του αντιδραστήρα είχαν σταθεροποιηθεί ξεκινούσε η δεύτερη φάση της διεργασίας, το κυρίως μέρος της εναπόθεσης.

Το πρώτο βήμα ήταν η παροχή της επιθυμητής ποσότητας και σύστασης πρόδρομων ενώσεων εντός του αντιδραστήρα. Η έναρξη του πλάσματος επιτυγχάνεται με την παροχή ισχύος από τη γεννήτρια ραδιοσυχνότητας (13.56 και 27.12 MHz) (Εικόνα 3.8).

Εικόνα 3.8: Εκκένωση αίγλης ραδιοσυχνότητας στον χωρητικά συζευγμένο αντιδραστήρα πλάσματος. Φαίνεται η χαρακτηριστική μπλε απόχρωση του πλάσματος που οφείλεται στην αποδιέγερση ηλεκτρονίων ενώσεων του άνθρακα

Μετά την έλευση προκαθορισμένου χρόνου σταματούσε η παροχή ισχύος εντός του θαλάμου από τη γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων, σβήνοντας την εκκένωση, και ταυτόχρονα σταματούσε η παροχή ατμών των πρόδρομων ενώσεων. Στη συνέχεια διακοπτόταν η θέρμανση, ώστε να επανέρθουν τα θερμά μέρη του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος τραυματισμού, αλλά και να μπορούν να απομακρυνθούν τα υποστρώματα από τον αντιδραστήρα με ασφάλεια. Κατά την διαδικασία ψύξης της διάταξης έως την θερμοκρασία περιβάλλοντος, βοηθούσε η συνέχιση παροχής αερίου. Μετά την ψύξη του αντιδραστήρα και των υποστρωμάτων, διακοπτόταν η λειτουργία των αντλιών κενού, ενώ η παροχή αερίων συνέχιζε έως η πίεση εντός του θαλάμου να φτάσει την ατμοσφαιρική. Τέλος, ο αντιδραστήρας ανοιγόταν και παραλαμβάνονταν τα υποστρώματα με τα εναποτιθέμενα υμένια.

Οι παράμετροι που ερευνήθηκαν για την επίδρασή τους στη μορφολογία, τη δομή και τη χημική σύσταση των υμενίων ήταν η συγκέντρωση του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων (C), η θερμοκρασία του υποστρώματος (T), οι παροχές των αερίων (F_{Ar} , F_O) και του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων (ν , T_{on}), η παρεχόμενη ισχύς (P), η συνολική πίεση ($P_{ολ}$) και η διάρκεια της διεργασίας εναπόθεσης (t). Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας 3.3 με τις τιμές των παραμέτρων που μελετήθηκαν.

C(M)	T (°C)	F_{Ar} (sccm)	F_O (sccm)	ν (Hz)	T_{on} (msec)	P (W/cm ³)	$P_{ολ}$ (mbar)	t (min)
0,025 – 1	150 - 350	0 – 300	0 – 200	0,1 - 5	1 - 5	0,04- 0,4	0.1 – 1	30 - 240

Πίνακας 3.3: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές για κάθε επιμέρους παράμετρο που μελετήθηκε

3.4. Προσομοίωση ροής στον αντιδραστήρα πλάσματος

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν στα πειράματα στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα ήταν η ανομοιομορφή εναπόθεση του υμενίου πάνω στα υποστρώματα. Αυτό οφειλόταν κατά κύριο λόγο στο ότι το πολωμένο ηλεκτρόδιο ήταν τύπου showerhead και στο τελευταίο του στάδιο είχε τρύπες

διαμέτρου 0.8mm όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί που απεικονίζει την κάτοψη του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου.

Εικόνα 3.9: Αποτύπωμα πολωμένου ηλεκτροδίου τύπου showerhead όπου διακρίνονται οι τρύπες διαμέτρου 0.8mm

Έγινε σαφές από τα πρώτα κιόλας πειράματα ότι οι οπές του ηλεκτροδίου ήταν μικρής διαμέτρου και κάποιες από αυτές έφρασαν γρήγορα, λόγω υψηλού ρυθμού εναπόθεσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η ομοιόμορφη κατανομή των ατμών του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων στη ζώνη του πλάσματος. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη εναπόθεση του υλικού. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο λογισμικό για την προσομοίωση της διεργασίας. Το λογισμικό υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD - computational fluid dynamics) είναι μια σουίτα της εταιρείας ESI που αποτελείται από τρία διαφορετικά υποπρογράμματα, ένα για το σχεδιασμό της γεωμετρίας του αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η εναπόθεση (GEOM), ένα για την επίλυση της διεργασίας (ACE+) κι ένα για τη γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων μετά την επίλυσή τους (VIEW).

Εικόνα 3.10: Γεωμετρία χωρητικά συζευγμένου αντιδραστήρα με τα επιμέρους τμήματα σχεδιασμένο στη ESI Geom

Στη συγκεκριμένη περίπτωση σχεδιάστηκε ο μισός αντιδραστήρας και θεωρήθηκε το επίπεδο (YZ) ως επίπεδο συμμετρίας. Αυτή είναι μια συνηθισμένη τακτική που ακολουθείται σε τέτοιου είδους προβλήματα και γίνεται συχνά για λόγους εξοικονόμησης χρόνου επίλυσης, μιας και τέτοια προβλήματα απαιτούν υπολογιστές με μεγάλη υπολογιστική ισχύ και πολλές ώρες λειτουργίας, ώστε να συγκλίνει το λογισμικό σε λύση του προβλήματος.

Για την επίλυση του προβλήματος της ροής ο χρήστης ανεβάζει τη σχεδιασμένη γεωμετρία του αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.15, και επιπλέον πρέπει να εισάγει τις ροές των διαφορετικών αερίων. Κάποια από τα πιο συνηθισμένα αέρια υπάρχουν ήδη στη βάση δεδομένων της σουίτας, οπότε οι απαιτούμενες ιδιότητές τους ανακαλούνται αυτόματα από το λογισμικό, ενώ για τα υπόλοιπα αέρια που δεν υπάρχουν στη βάση δεδομένων, πρέπει να εισαχθούν από το χρήστη

μαζί με τις ιδιότητές τους ανοίγοντας μια νέα καρτέλα για κάθε αέριο ξεχωριστά ή μία καρτέλα που περιλαμβάνει όλα τα αέρια ως μίγμα. Έπειτα ορίζονται οι υπόλοιπες παράμετροι όπως η πίεση στην έξοδο του αντιδραστήρα, η θερμοκρασία των τοιχωμάτων και του υποστρώματος και φυσικά οι ροές των αερίων σε sccm καθώς επίσης κι οι οριακές συνθήκες της διεργασίας. Για την επίλυση του προβλήματος ροής, επιλύονται το ισοζύγιο μάζας και οι εξισώσεις Navier-Stokes για την ορμή. Πιο συγκεκριμένα επιλύεται η εξίσωση συνέχειας

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho \vec{V}) = 0 \rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

Ο όρος $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ συμβολίζει το ρυθμό μεταβολής της πυκνότητας (μάζα ανά μονάδα

όγκου) ενώ ο όρος $\nabla \bullet (\rho \vec{V})$ περιγράφει την καθαρή ροή μάζας πέρα από τα όρια του όγκου ελέγχου και ονομάζεται όρος συναγωγής. Οι εξισώσεις Navier-Stokes για την ορμή που επιλύονται στην γενική τους μορφή είναι:

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) = -\nabla p + \nabla \cdot T + f \quad (2)$$

Όπου v είναι η ταχύτητα ροής, ρ είναι η πυκνότητα του υγρού, p η πίεση, T είναι η διαφορική συνιστώσα του συνολικού τανυστή στρες και το f αντιπροσωπεύει τις δυνάμεις ανά μονάδα όγκου που ενεργούν πάνω στο υγρό. Πιο συγκεκριμένο για καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων:

$$\text{άξονας } X : \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho \vec{V} u) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \nabla \bullet (\mu \nabla u) + S_{Mx} \quad (3)$$

$$\text{άξονας } Y : \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho \vec{V} v) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \nabla \bullet (\mu \nabla v) + S_{My} \quad (4)$$

$$\text{άξονας } Z : \frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho \vec{V} w) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \nabla \bullet (\mu \nabla w) + S_{Mz} \quad (5)$$

Η σύγκλιση του προβλήματος οδηγεί στον υπολογισμό των ταχυτήτων και τη συγκέντρωση των ειδών σε ολόκληρο τον όγκο επίλυσης. Τα αποτελέσματα αποθηκεύονται σε ξεχωριστό αρχείο για να χρησιμοποιηθούν στο κατάλληλο υποπρόγραμμα της σουίτας και να οπτικοποιηθούν όπως φαίνεται στην εικόνα 3.11 που ακολουθεί.

Εικόνα 3.11: Απεικόνιση του προφίλ της ταχύτητας όπως αυτή προέκυψε από την επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος από το ACE+ κι απεικονίστηκε από το VIEW

Για την αντιμετώπιση της ανομοιόμορφης ροής που υπήρχε εντός του αντιδραστήρα και προκαλούσε την ανομοιόμορφη εναπόθεση, αποφασίσθηκε να αλλάξει ο τρόπος εισαγωγής των ατμών του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων εντός του αντιδραστήρα. Για την εύρεση της καταλληλότερης λύσης χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό υπολογιστικής ρευστομηχανικής που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Μετά από σειρά προσομοιώσεων που έγιναν και λαμβάνοντας υπόψη κάποιους σχεδιαστικούς περιορισμούς του αντιδραστήρα, προτιμήθηκε η λύση της χρήσης ενός δαχτυλιδιού κατάλληλης γεωμετρίας που θα συνδεόταν στην εξωτερική φλάντζα του αντιδραστήρα κι από κει με τον ατμοποιητή του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων. Έτσι, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένα δαχτυλίδι από ανοξείδωτη γραμμή διατομής 1/4'' με ασύμμετρη διατομή οπών όπως φαίνεται στην εικόνα 3.12, όπου απεικονίζεται το μισό δαχτυλίδι με επιλυμένο το πρόβλημα της ροής των αερίων. Συνολικά υπήρχαν πέντε οπές ανά τεταρτημόριο που η πρώτη είχε διάμετρο 0.7mm, οι επόμενες δύο διάμετρο 0.8mm κι οι επόμενες δύο 0.9mm.

Με αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε σχετικά ομοιόμορφη παροχή ατμών πρόδρομων ενώσεων εντός της ζώνης του πλάσματος όπως φαίνεται στο ραβδόγραμμα 3.2, όπου φαίνεται η παροχή του διαλύματος σε kg/min σε κάθε είσοδο.

Ραβδόγραμμα 3.2: Υπολογισμός της παροχής ατμών διαλύματος πρόδρομων ενώσεων από κάθε τρύπα από το κέντρο προς τα έξω σε gr/min

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αποδεικνύουν ότι η ταχύτητα (Εικόνα 3.13 δεξιά) και η πίεση στο χώρο πάνω από το υπόστρωμα (Εικόνα 3.13 αριστερά) όπου

λαμβάνει χώρα η εναπόθεση είναι κατάλληλες ώστε να διασφαλιστεί όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη εναπόθεση του παραχθέντος υμενίου τουλάχιστον από τη πλευρά της κατανομής των πρόδρομων ενώσεων.

Εικόνα 3.13: Απεικόνιση της επίλυσης της προσομοίωσης του προβλήματος ροής του δαχτυλιδιού που κατασκευάστηκε ακριβώς πάνω από το σημείο εναπόθεσης (αριστερά) και στο επίπεδο του δαχτυλιδιού (δεξιά)

3.5. Αποτελέσματα

Η παράμετρος που μελετήθηκε πρώτη σε αυτόν τον αντιδραστήρα ήταν η παροχή του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της παροχής αυξάνει το ρυθμό εναπόθεσης του υμενίου όταν η παρεχόμενη ισχύς είναι αρκετή ώστε να αυξήσει το ρυθμό διάσπασης των πρόδρομων ενώσεων άρα και ρυθμό παραγωγής ιόντων και ριζών που είναι υπεύθυνες για την ανάπτυξη του υμενίου. Για το ρυθμό εναπόθεσης έγινε εκτίμηση με τη μέθοδο της ζύγισης, γνωρίζοντας τις διαστάσεις του υποστρώματος και μετρώντας το βάρος πριν και μετά την εναπόθεση σε ζυγό ακριβείας. Για την εκτίμηση του πάχους θεωρήθηκε η πυκνότητα του εναποτεθειμένου υμενίου ίση με 6 g/cm^3 , όση δηλαδή είναι η πυκνότητα της ζirkόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια. Αυτή η εκτίμηση για την

πυκνότητα του υμενίου μάλλον οδηγεί σε υποτίμηση του ρυθμού εναπόθεσης καθώς τα εναποτιθέμενα υμένια δεν είναι καθαρή YSZ, ενώ εμφανίζουν και αυξημένο πορώδες με αποτέλεσμα και η πυκνότητά τους να αναμένεται χαμηλότερη. Ωστόσο, μπορεί να μας δώσει μια εκτίμηση του ρυθμού εναπόθεσης. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται δύο σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για να ελεγχθεί η επίδραση της παροχής των πρόδρομων ενώσεων στο ρυθμό εναπόθεσης για δύο διαφορετικές τιμές παρεχόμενης ισχύος.

T υποστ/τος (°C)	ν (Hz)	Ton Toluene (msec)	F Oxygen (sccm)	P (W/cm ³)	P (mbar)	t (min)	Πάχος (μm)
350	1	1	20	0,12	0,115	60	0,86
350	1	2	20	0,12	0,120	60	1,03
350	1	3	20	0,12	0,130	60	1,17
350	1	5	20	0,12	0,135	60	1,29
350	1	1	20	0,16	0,110	60	0,85
350	1	2	20	0,16	0,140	60	1,89
350	1	3	20	0,16	0,125	60	2,57
350	1	5	20	0,16	0,135	60	1,66

Πίνακας 3.4: Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων για την μελέτη της επιρροής στον ρυθμό εναπόθεσης της παροχής των πρόδρομων ενώσεων

Διάγραμμα 3.2: Ρυθμός εναπόθεσης συναρτήσει της παροχής των πρόδρομων ενώσεων

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.3 στην περίπτωση της χαμηλότερης παρεχόμενης ισχύος ο ρυθμός εναπόθεσης αυξάνει συνεχώς έως τη τιμή των 1.3 $\mu\text{m/h}$ για παροχή 5 g/min , ενώ στην περίπτωση της υψηλότερης παρεχόμενης ισχύος ο ρυθμός εμφανίζει μέγιστο στα 3 g/min παροχής διαλύματος και με την περαιτέρω αύξηση της παροχής ο ρυθμός μειώνεται. Έως την παροχή των 3 g/min διαλύματος πρόδρομων ενώσεων ο ρυθμός εναπόθεσης αυξάνει και στις δύο περιπτώσεις, αφού υπάρχουν αρκετά δραστικά στοιχεία που επηρεάζουν την ανάπτυξη του υμενίου τα οποία παράγονται στην αέρια φάση από την διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων. Στην περίπτωση των 0.12 W/cm^3 ο ρυθμός συνεχίζει να αυξάνει και σε μεγαλύτερες παροχές, γεγονός που δείχνει ότι η παρεχόμενη ισχύς είναι αρκετή για να διασπάσει περαιτέρω τις πρόδρομες ενώσεις και να ευνοήσει την αύξηση του ρυθμού. Αντίθετα, στην περίπτωση των 0.16 W/cm^3 , παρατηρείται μείωση του ρυθμού εναπόθεσης με την αύξηση της παροχής του διαλύματος. Η μείωση αυτή οφείλεται στο ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες της διεργασίας ευνοούνται δευτερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και οδηγούν προς τον σχηματισμό μορίων που δεν παίρνουν μέρος στην δημιουργία του επιθυμητού υμενίου.

Στην συνέχεια ελέγχθηκε πως η αύξηση της παρεχόμενης ισχύος επηρεάζει τον ρυθμό εναπόθεσης και συγκρίθηκε με το θεωρητικό ρυθμό εναπόθεσης κάνοντας την υπόθεση ότι όλη η ποσότητα των πρόδρομων ενώσεων διασπάται πλήρως ακι εναποτίθεται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του αντιδραστήρα. Στον πίνακα 3.5 φαίνονται οι παράμετροι των πειραμάτων.

T υποσ/τος ($^{\circ}\text{C}$)	ν (Hz)	Ton Toluene (msec)	F Oxygen (sccm)	P (W/cm^3)	P (mbar)	t (min)	Πάχος (μm)
350	1	5	20	0,12	0,135	60	1,29
350	1	5	20	0,16	0,135	60	1,66
350	1	5	20	0,20	0,130	60	3,03
350	1	5	20	0,24	0,140	60	5,43

Πίνακας 3.5: Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων για την μελέτη της επιρροής στον ρυθμό εναπόθεσης της παρεχόμενης ισχύος

Διάγραμμα 3.3: Ρυθμός εναπόθεσης συναρτήσει της παρεχόμενης ισχύος

Στο διάγραμμα 3.3 με κόκκινο είναι ο θεωρητικός μέγιστος ρυθμός εναπόθεσης, ενώ με μπλε είναι ο μετρούμενος ρυθμός εναπόθεσης. Διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους της διεργασίας η παρεχόμενη ισχύς αυξάνει από 0.12 W/cm³ έως 0.24 W/cm³ με περιοριστικό παράγοντα τη συνολική πίεση της διεργασίας. Παρατηρείται ότι στη μέγιστη παρεχόμενη ισχύ επιτυγχάνεται παρεμφερής ρυθμός εναπόθεσης με το θεωρητικά υπολογισμένο, ενώ στις χαμηλότερες τιμές ισχύος ο ρυθμός εναπόθεσης είναι αισθητά χαμηλότερος. Αυτό υποδεικνύει ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες της διεργασίας και για παρεχόμενη ισχύ 0.24 W/cm³ επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων. Επιπλέον, η εκθετική αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης είναι χαρακτηριστικό φαινόμενο όταν σε διεργασίες πλάσματος επιτυγχάνεται διάσπαση όχι μόνο λόγω ηλεκτρονίων αλλά και λόγω ριζών αλλά και του ατομικού οξυγόνου που έχουν παραχθεί κατά τη διάρκεια της διεργασίας στην αέρια φάση. Η διάσπαση του μοριακού οξυγόνου γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση III.4

Το ατομικό οξυγόνο που παράγεται αντιδρά όπως είδαμε στην αντίδραση III.3 με τη πρόδρομη ένωση δίνοντας ελεύθερες ρίζες της οργανομεταλλικής ένωσης

μορφής $(R_1C = OCHR_1CO)_3ZrO$ που ευνοούν την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης. Επιπλέον, η διάσπαση του μοριακού οξυγόνου οδηγεί σε παραγωγή 2 ατομικών οξυγόνων κάτι που ερμηνεύει ως ένα βαθμό και την εκθετική αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης με την αύξηση της ισχύος.

Στη συνέχεια ελέγχθηκε πως η θερμοκρασία του υποστρώματος επηρεάζει τη δομή και τη μορφολογία των υμενίων. Το εύρος της θερμοκρασίας κυμάνθηκε από 150 έως 350°C και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για την ανάπτυξη του υμενίου απαιτείται όσο το δυνατόν υψηλότερη θερμοκρασία ώστε να μην ευνοείται η εναπόθεση των οργανικών ενώσεων. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνονταν έντονα οργανικά υμένια, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε δημιουργία κρυστάλλων. Στις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων διακρίνονται χαρακτηριστικές δομές σε διαφορετικές θερμοκρασίες εναπόθεσης και πίεσης.

Εικόνα 3.14: Εικόνες SEM και AFM σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση

Εικόνα 3.15: Εικόνες SEM και AFM σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση

Στην εικόνα 3.14 φαίνεται ότι στην περίπτωση όπου η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη (200°C) και η πίεση υψηλότερη (0,300mbar) λαμβάνονται δομές που προσεγγίζουν πολυμερικές αλυσίδες, των οποίων ο σχηματισμός οφείλεται στο διαλύτη των πρόδρομων ενώσεων, ο οποίος πολυμερίζεται στην αέρια φάση, και στην επιφάνεια και ευνοεί τη δημιουργία μεγάλων αλυσίδων άνθρακα. Στη δεύτερη περίπτωση (Εικόνα 3.15) όπου η θερμοκρασία είναι υψηλότερη (350°C) και η πίεση χαμηλότερη (0,150mbar) παρατηρήθηκε η δημιουργία ζιρκόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια που οι κόκκοι της έχουν μέγεθος από μερικές δεκάδες νανόμετρα έως λίγα μικρόμετρα. Επίσης, η υψηλότερη θερμοκρασία δεν ευνοεί την εναπόθεση άνθρακα κι έτσι το τελικό υμένιο περιέχει μικρότερη ποσότητα άνθρακα. Στην εικόνα 3.16 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας και αναφέρονται στα υμένια που παρήχθησαν σε συνθήκες υψηλότερης θερμοκρασίας, χαμηλότερης πίεσης και συγκεκριμένη παρεχόμενη ισχύ, λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο ανάπτυξης του υμενίου, όπου όπως είναι ξεκάθαρο αναπτύσσεται σε στήλες (εικόνα 3.16 δεξιά), ενώ η δομή του είναι πυκνή χωρίς ευδιάκριτο πορώδες (εικόνα 3.16 αριστερά).

Εικόνα 3.16: Εικόνες SEM όπου διακρίνεται ο τρόπος ανάπτυξης κι η δομή του υμενίου

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αύξηση της παροχής του οξυγόνου που, όπως είχε γίνει κατανοητό κι από προηγούμενα πειράματα, ευνοεί την δημιουργία υμενίων απαλλαγμένα από τον άνθρακα. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι η μεγαλύτερη παροχή οξυγόνου παρουσία μικρής ποσότητας κάποιου αδρανούς αερίου σε συνδυασμό με την αύξηση της ισχύος, παρόλο που μειώνει σε μικρό ποσοστό τον ρυθμό εναπόθεσης, ευνοεί την εναπόθεση υμενίων με λιγότερο άνθρακα, αλλά παράλληλα ευνοεί και τη δημιουργία κρυστάλλων με πυκνότερη δομή και αυξημένο μέγεθος κόκκων.

	T (°C)	P (mbar)	P (W/cm ³)	F _O (sccm)
Sample 39	350	0,110	0,16	60
Sample 65	350	0,115	0,12	20

Εικόνα 3.17: Εικόνες SEM όπου διακρίνεται ο τρόπος ανάπτυξης σε συνθήκες υψηλότερης παρεχόμενης ισχύος και μεγαλύτερης παροχής οξυγόνου

Για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των υμενίων που παρήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της φασματοσκοπίας Raman κι η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ. Μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων της διεργασίας στη σύσταση του υμενίου, αλλά και ποιες κρυσταλλικές φάσεις της ζιρκόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια περιέχονται στο τελικό υμένιο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές συνθήκες της διεργασίας που έγιναν οι μετρήσεις.

sample	T υποστ/τος (°C)	F Oxygen (sccm)	P (W/cm ³)	P (mbar)	t (min)
64	350	20	0,24	0,135	60
65	350	20	0,12	0,135	60
70	350	20	0,16	0,125	60
72	350	20	0,16	0,110	60

Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις συνθήκες που παρήχθησαν τα υμένια προς χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία Raman κι XPS

Διάγραμμα 3.4: Φάσμα Raman για διαφορετικά υμένια

Από τα φάσματα Raman που ελήφθησαν (διάγραμμα 3.4) φαίνεται ότι στα υμένια υπάρχει ένα μίγμα μονοκλινικής και κυβικής κρυσταλλικής δομής της ζιρκόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια, κάτι το οποίο είναι σύμφωνο και με την βιβλιογραφία για υμένια που έχουν παρασκευαστεί με την ίδια τεχνική [Suhr H,

1991]. Τα φάσματα αναφοράς ελήφθησαν από εμπορικά δείγματα μονοκλινικής και κυβικής ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια αντίστοιχα. Τα ποσοστά της κάθε κρυσταλλικής δομής εξήχθησαν από τα εμβαδά της αντίστοιχης χαρακτηριστικής κορυφής από το φάσμα Raman και δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές συναρτήσει της ισχύς που παρήχθησαν. Κυμαίνονται από 12-15% για την κυβική κρυσταλλική δομή και από 85-88% για την μονοκλινική, όπως φαίνεται στο ραβδόγραμμα 3.3.

Ραβδόγραμμα 3.3: Ποσοστό μονοκλινικής και κυβικής δομής στο υμένιο συναρτήσει της παρεχόμενης ισχύος

Ραβδόγραμμα 3.4: Ποσοστό μονοκλινικής και κυβικής δομής στο υμένιο συναρτήσει της παροχής πρόδρομων ενώσεων

Σε αντίθεση με την ισχύ που δεν επηρεάζει σημαντικά το μίγμα των κρυσταλλικών δομών στο υμένιο, η παροχή των πρόδρομων ενώσεων παίζει σημαντικό ρόλο στο τελικό ποσοστό. Η κυβική δομή κυμαίνεται από 0% για μικρές παροχές διαλύματος πρόδρομων ενώσεων (1 g/min) έως 15% για μεγαλύτερες παροχές (5 g/min) (Ραβδόγραμμα 3.4).

Τέλος, τα φάσματα XPS έδειξαν ότι δεν απομακρύνεται πλήρως ο άνθρακας από τα υμένια σε οποιοσδήποτε συνθήκες εναπόθεσης, αντιθέτως η αύξηση της παρεχόμενης ισχύος ευνοεί την εναπόθεση με ταυτόχρονη μείωση του οξυγόνου. Ακόμη, με την αύξηση της ισχύος παρατηρήθηκε μείωση της ύπτριας σε σχέση με την ζιρκόνια, όπως φαίνεται στο ραβδόγραμμα 3.5.

Διάγραμμα 3.5: Φάσμα XPS δείγματος που εναποτέθηκε σε ισχύ 0.12W/cm³ κι είναι φανερή η παρουσία άνθρακα στο υμένιο

Ραβδόγραμμα 3.5: Στοιχειακές αναλογίες στο εναποτιθέμενο υμένιο

Λόγω της ατελούς απομάκρυνσης του άνθρακα κατά τη διεργασία εναπόθεσης, τα δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία (annealing) μετά την εναπόθεση, ώστε να ληφθούν υμένια πλήρως απαλλαγμένα από άνθρακα. Για την ανόπτηση χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος φούρνος (Εικόνα 3.18) και τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 450°C όπου και παρέμειναν για 2 ώρες σε ατμόσφαιρα, με ράμπα αύξησης της θερμοκρασίας 20°C/min.

Εικόνα 3.18: Φούρνος ανόπτησης της εταιρείας KEI που επιτρέπει την θέρμανση έως τους 1200°C με ράμπα θέρμανσης 20°C/min σε ατμόσφαιρα

Στο διάγραμμα 3.6 που ακολουθεί με μαύρο χρώμα φαίνεται το φάσμα XRD του υμενίου μετά την εναπόθεση και χωρίς θερμική επεξεργασία, ενώ με κόκκινο το φάσμα XRD για το θερμικά επεξεργασμένο υμένιο. Οι κορυφές που διακρίνονται και στις δύο περιπτώσεις στις $43,5^\circ$ και $50,6^\circ$ είναι οι κρυσταλλικές κορυφές που προέρχονται από το υπόστρωμα και αναφέρονται στις κρυσταλλικές δομές του FeNi που υπάρχει στον ανοξείδωτο χάλυβα, το οποίο είναι το υπόστρωμα στην συγκεκριμένη περίπτωση. Στην περίπτωση του φάσματος του υμενίου που έχει υποστεί τη θερμική επεξεργασία διακρίνονται καθαρά οι κορυφές που προέρχονται από το φάσμα της κρυσταλλικής δομής της ζirkόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια.

Διάγραμμα 3.6: Φάσμα XRD πριν και μετά την ανόπτηση στους 450°C για 2h όπου φαίνονται οι κορυφές της ζirkόνιας σταθεροποιημένης με ύττρια

3.6. Συμπεράσματα

Για την αντιμετώπιση της ανομοιόμορφης εναπόθεσης, που ήταν το πρώτο πρόβλημα που αντιμετωπίστηκε στη συγκεκριμένη τεχνική, και οφειλόταν στο φράξιμο των οπών μικρής διαμέτρου του πολωμένου ηλεκτροδίου τύπου showerhead λόγω των υψηλών ρυθμών εναπόθεσης εντός των τρυπών, επιλέχθηκε η λύση της χρήσης διαφορετικού τρόπου εισαγωγής των πρόδρομων ενώσεων εντός του θαλάμου της διεργασίας. Με κατάλληλο λογισμικό έγιναν προσομοιώσεις της ροής των πρόδρομων ενώσεων στον αντιδραστήρα και τα αποτελέσματα οδήγησαν στο σχεδιασμό και την κατασκευή κατάλληλου δαχτυλιδιού με συνολικά είκοσι οπές διαφορετικών διαμέτρων, που συνδέονταν με τη φλάντζα του αντιδραστήρα και από εκεί με τον ατμοποιητή του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίστηκε ομοιόμορφη πίεση και παροχή των ατμών εντός της ζώνης πλάσματος που με τη σειρά του ενίσχυσε τη διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων και το ρυθμό παραγωγής ελεύθερων ριζών και ιόντων. Αυτό με τη σειρά του ευνόησε το ρυθμό εναπόθεσης του υλικού.

Η αυξημένη παροχή ατμών παρόλο που αύξανε το ρυθμό εναπόθεσης, οδηγούσε ταυτόχρονα σε υμένα με υψηλό οργανικό χαρακτήρα και το σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων στην αέρια φάση και στην επιφάνεια. Η αύξηση της παρεχόμενης ισχύος ενίσχυσε το ρυθμό εναπόθεσης του υμενίου, αλλά ταυτόχρονα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του οργανικού χαρακτήρα των υμενίων καθώς και τη μεταβολή της αρχικής αναλογίας υτρίου και ζirkονίου μεταξύ του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων και του εναποτιθέμενου υμενίου. Τα φάσματα μικροσκοπίας Raman καθώς επίσης και τα φάσματα XPS έδειξαν ότι το ποσοστό των κρυσταλλικών δομών στο τελικό υμένιο δεν επηρεάζεται από την παρεχόμενη ισχύ, κάτι που δε συμβαίνει με την παροχή των πρόδρομων ενώσεων. Μεγαλύτερη παροχή πρόδρομων ενώσεων ευνοεί τη δημιουργία κυβικής ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύτριο έως το ποσοστό του 15%, ενώ στην περίπτωση όπου οι παροχές είναι μικρές το υμένιο αποτελείται 100% από μονοκλινική ζirkονία σταθεροποιημένη με ύτριο.

Συνολικά, λοιπόν, τα πειράματα που διεξήχθησαν στο χωρητικά συζευγμένο αντιδραστήρα και χαρακτηρίστηκαν με διαφορετικές μεθόδους, ως προς τη δομή και τη σύσταση, έδειξαν ότι τα βέλτιστα υμένια ζirkονίας σταθεροποιημένη με ύττρια ελήφθησαν σε συνθήκες όπου η ανάπτυξη του υμενίου ήταν αργή. Για να επιτευχθούν λοιπόν χαμηλότεροι ρυθμοί εναπόθεσης απαιτούνταν χαμηλότερες παροχές πρόδρομων ενώσεων, της τάξης των 3 g/min, καθώς επίσης και χαμηλή παρεχόμενη ισχύς της τάξης των 0.16 W/cm³. Η χαμηλή συνολική πίεση της διεργασίας, σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος, αλλά και την παρουσία οξυγόνου, βοήθησε στη λήψη υμενίων με λιγότερο οργανικό χαρακτήρα, χωρίς ωστόσο να επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση της ποσότητας άνθρακα. Σε αυτές τις συνθήκες, η αναλογία μεταξύ Y και Zr στο τελικό υμένιο διατηρείται ίδια με αυτή του αρχικού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων, διευκολύνοντας έτσι την επίτευξη της επιθυμητής αναλογίας στο τελικό υλικό. Για την πλήρη απομάκρυνση του άνθρακα, η οποία δε μπορούσε να πραγματοποιηθεί κατά τη διεργασία λόγω της μεγάλης ποσότητας που προερχόταν από το διαλύτη των οργανομεταλλικών ενώσεων αλλά και από τις ίδιες τις ενώσεις υτρίου και ζirkονίου, επιλέχθηκε η τεχνική της θερμικής ανόπτησης όπου όταν το δείγμα θερμαινόταν στους 450°C για 2h σε ατμόσφαιρα το υμένιο απαλλάσσονταν από κάθε οργανικό χαρακτήρα. Ο συνδυασμός λοιπόν της χημικής εναπόθεσης με πλάσμα και θερμικής ανόπτησης μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή υμενίων YSZ απηλλαγμένων από οργανικές προσμίξεις και με την επιθυμητή αναλογία Y και Zr.

Κεφάλαιο 4

**Εναποθέσεις με άλλες μεθόδους
και επεξεργασία με πλάσμα**

Μια συνηθισμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λεπτών υμενίων ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια είναι η τεχνική της περιδίνησης (spin coating) ακολουθούμενη από θερμική επεξεργασία των παραχθέντων υμενίων, σε υψηλή θερμοκρασία, με σκοπό την πλήρη κρυστάλλωση του υμενίου. Πολλές εργασίες έχουν δημοσιευθεί σχετικά με το θέμα και οι ενώσεις υτρίου και ζirkονίου που χρησιμοποιούνται καθώς επίσης και τα διαλύματα που παρασκευάζονται, ποικίλουν. Οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες προτιμούν την παρασκευή και χρήση υδατικών διαλυμάτων, από διάφορες πρόδρομες ενώσεις ζirkονίου και υτρίου, λόγω της ευκολίας στην προετοιμασία και στον χειρισμό των διαλυμάτων [Kim SG, (2002); Chen Y (2005); Chen K (2006)].

Για την προετοιμασία των διαλυμάτων εκτός από τις πρόδρομες ενώσεις και το απιονισμένο νερό γίνεται χρήση κάποιας γλυκόλης ώστε να αυξηθεί το ιξώδες του μίγματος και να μπορεί να περιστραφεί χωρίς να απομακρύνεται πλήρως από την επιφάνεια του υποστρώματος. Το επόμενο στάδιο είναι η εναπόθεση του διαλύματος πάνω στο υπόστρωμα με τη χρήση κατάλληλης συσκευής spin coating. Αφού έχει περιστραφεί και εναποτεθεί το υμένιο αφήνεται να στεγνώσει κι έπειτα ξεκινά η θερμική του επεξεργασία. Για την επίτευξη του επιθυμητού πάχους υλικού (~10μm) απαιτούνται περισσότεροι από ένας κύκλος εναπόθεσης και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του διαλύματος σε πρόδρομες ενώσεις, το ιξώδες του διαλύματος καθώς επίσης και το πρόγραμμα της συσκευής περιστροφής που χρησιμοποιείται. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να λάβει χώρα είτε ανάμεσα στα “σπιναρίσματα”, μεταξύ πρώτου και δεύτερου στρώματος εναπόθεσης και ου το καθεξής, είτε μετά το πέρας όλων των στρωμάτων εναπόθεσης με spin coating και αφού πρώτα έχει επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος. Η θερμοκρασία που απαιτείται για την πλήρη κρυστάλλωση του υμενίου ποικίλει αναλόγως το πάχος και τη περιεκτικότητα σε ύττρια. Συνήθως η ελάχιστη απαιτούμενη θερμοκρασία κυμαίνεται από 500-600°C και η μέγιστη στους 1400°C για 8% ύττρια σε ζirkονία [Xu X (2005); Wang J (2006)].

Όσον αφορά την επεξεργασία υμενίων ύττριας και ζirkονίας με πλάσμα χαμηλής πίεσης, με σκοπό την μελέτη της κρυστάλλωσης του υμενίου προς ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια καθώς επίσης και πως το πλάσμα οξυγόνου σε

συνδυασμό με κάποιο αδρανές αέριο επηρεάζει την πλήρη κρυστάλλωση, δεν υπάρχουν διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα. Τέτοια επεξεργασία παρουσιάζεται για πρώτη φορά στη συγκεκριμένη εργασία.

4.1.Διεργασίες εναποθέσεις με *spin coating* και *spray*

Για τις εναποθέσεις που έγιναν με τις τεχνικές του *spin coating* και *spray* χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις το ισοπροποξειδίο του ζirkονίου και το ισοπροποξειδίο του υτρίου. Για την προετοιμασία των διαλυμάτων ζυγίστηκαν συγκεκριμένες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων, ώστε η μεταξύ τους αναλογία να είναι 4%, 8% και 16% mol υτρίου σε ζirkόνιο. Χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό σε περίσσεια και προστέθηκε ποσότητα 1,2 προπανοδιόλης (C_3H_8O) για την αύξηση του ιξώδους του διαλύματος. Οι συγκεκριμένες ενώσεις αντιδρούν με το νερό και δίνουν οξείδια των αντίστοιχων μετάλλων σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο, ότι και στις δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν εναποτίθεται υμένιο που αποτελείται από ύτριο και ζirkόνιο μαζί με μέρος από τον διαλύτη που δεν απομακρύνθηκε, και δεν είναι υμένιο ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύτριο.

Το πρώτο στάδιο των εναποθέσεων περιλαμβάνει τον καθαρισμό των προς εναπόθεση υποστρωμάτων. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τριών διαφορετικών τύπων: ανοξείδωτος χάλυβας, φύλλο τιτάνιο και κοινό κεραμίδι για σκεπές, κομμένα σε κατάλληλο μέγεθος, 2cm x 2cm, ώστε να μπορούν να τοποθετηθούν εντός της συσκευής *spin coating*, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος απομάκρυνσής τους κατά τη διάρκεια της περιστροφής λόγω βάρους. Αφού καθαριστούν και στεγνώσουν τα υποστρώματα με τον τρόπο που έχει περιγραφεί εκτενώς σε προηγούμενο κεφάλαιο, το επόμενο βήμα ήταν η διαδικασία της εναπόθεσης του υλικού.

Εικόνα 4.1: Υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στις εναποθέσεις

Στην περίπτωση του spin coating, τα δείγματα τοποθετούνται μέσα στη συσκευή περιστροφής και επιλέγεται από τον χρήστη το κατάλληλο πρόγραμμα περιστροφής, το οποίο έχει ως παραμέτρους την ταχύτητα περιστροφής, την επιτάχυνση και το συνολικό χρόνο περιστροφής για κάθε επιμέρους βήμα. Μετά από δοκιμές που έγιναν επιλέχθηκαν δύο προγράμματα περιστροφής με γνώμονα την ομοιομορφία και το πάχος του υμενίου. Τα προγράμματα αποτελούνταν από 3 επιμέρους βήματα, τα δύο πρώτα μικρής ταχύτητας περιστροφής και επιτάχυνσης και μεγαλύτερης διάρκειας, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης και να κατανεμηθεί ομοιόμορφα το μίγμα σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ το τρίτο και τελευταίο βήμα ήταν μικρότερης χρονικής διάρκειας αλλά με υψηλές στροφές και επιτάχυνση, ώστε να απομακρυνθεί όσο το δυνατόν περισσότερη ποσότητα από το διαλύτη που δεν είχε εξατμιστεί. Τα προγράμματα που αναπτύχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για τις εναποθέσεις με τις επιμέρους παραμέτρους κάθε βήματος φαίνονται στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

		Στροφές (rpm)	Επιτάχυνση	Διάρκεια (sec)
Program1	Βήμα 1	100	100	180
	Βήμα 2	200	200	180
	Βήμα 3	1500	1500	30
Program2	Βήμα 1	150	150	300
	Βήμα 2	300	300	120
	Βήμα 3	2000	2000	20

Πίνακας 4.1: Προγράμματα εναπόθεσης με τα επιμέρους βήματα για το spin coating

Αφού τοποθετηθεί το υπόστρωμα μέσα στη συσκευή ξεκινάει το πρόγραμμα περιστροφής, αφού πρώτα έχει τοποθετηθεί στάγδην κατάλληλη ποσότητα από το διάλυμα των πρόδρομων ενώσεων μέσα από την οπή που υπάρχει στο πάνω μέρος της συσκευής. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί το κατάλληλο πάχος του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα (~10μm).

Στην περίπτωση τώρα της εναπόθεσης με σπρέι, τα καθαρά υποστρώματα τοποθετούνται πάνω στη θερμαινόμενη πλάκα του μαγνητικού αναδευτήρα. Ορίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία της πλάκας και τα υποστρώματα αφήνονται αρκετή ώρα ώστε να φτάσουν την θερμοκρασία της πλάκας κατά το δυνατόν πιο ομοιόμορφα. Αυτό για τη μέγιστη θερμοκρασία των 350°C απαιτεί περί τη μία ώρα. Η θερμοκρασία των υποστρωμάτων ελέγχεται με θερμοζεύγος τύπου K, το οποίο είναι συνδεδεμένο με κατάλληλη οθόνη όπου εμφανίζεται η μετρούμενη θερμοκρασία. Στην συνέχεια ψεκάζεται ποσότητα του διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων στην επιφάνεια των υποστρωμάτων, αφήνεται να εξατμιστεί ο διαλύτης, και έπειτα η διαδικασία επαναλαμβάνεται τόσες φορές όσες χρειάζονται έως ότου να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος υμενίου.

Στις δύο προηγούμενες διαδικασίες εναπόθεσης, όταν επιτευχθεί το κατάλληλο πάχος υμενίου, το οποίο υπολογίζεται με τη μέθοδο της ζύγισης, τα εναποτιθέμενα υποστρώματα απομακρύνονται από τις συσκευές και τοποθετούνται εντός ξηραντήρα για την αποφυγή εναπόθεσης σκόνης και υγρασίας, ώστε να είναι έτοιμα για την περαιτέρω επεξεργασία τους με πλάσμα.

4.2.Θερμική επεξεργασία υμενίων

Οι πρώτες δοκιμές που έγιναν αφορούσαν τον τρόπο με τον οποίο η θερμοκρασία καθώς επίσης κι ο χρόνος θέρμανσης επηρεάζει τα υμένια. Στο διάγραμμα 4.1 φαίνεται ένα φάσμα XRD για καθαρή εμπορική ζιρκόνια σταθεροποιημένη με ύττρια 8% καθώς επίσης και σε ποιους δείκτες Miller αντιστοιχεί κάθε κορυφή.

Διάγραμμα 4.1: Φάσμα XRD καθαρής 8YSZ

Η σειρά αυτή των πειραμάτων έγινε ώστε να βρεθούν οι ελάχιστες συνθήκες που το υμένιο κρυσταλλώνει στην επιθυμητή κυβική δομή μέσω της θερμικής κατεργασίας. Τα υμένια θερμάνθηκαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, ώστε να εξακριβωθεί πότε κι αν κρυσταλλώνουν καθώς επίσης και ποια κρυσταλλική φάση επιτυγχάνεται μετά τη θέρμανση. Όπως φαίνεται στα φάσματα XRD που ακολουθούν (διάγραμμα 4.2) το υμένιο αρχίζει να κρυσταλλώνει στη θερμοκρασία των 400°C , ενώ έχει κρυσταλλώσει πλήρως στην κυβική δομή μετά τους 500°C . Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα διαγράμματα φάσεων της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια που υπάρχουν στην βιβλιογραφία, για ποσοστό ύττριας 8%, όπου για θερμοκρασίες έως 300°C το υλικό δεν έχει κρυσταλλική δομή, στην περιοχή μεταξύ 300°C και 450°C είναι μίγμα μονοκλινικής και κυβικής ενώ για θερμοκρασίες υψηλότερες από 450°C έως και τους 1000°C η κρυσταλλική δομή του κεραμικού είναι κυβική.

Διάγραμμα 4.2: Φάσματα XRD των θερμικά επεξεργασμένων υμενίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 12h σε κεραμικά υποστρώματα

Στο παραπάνω διάγραμμα 4.2, εκτός από τις 5 κορυφές που διακρίνονται και οφείλονται στην ζirkόνια σταθεροποιημένη με ύττρια, τα φάσματα XRD παρουσιάζουν και κάποιες κορυφές μικρότερης έντασης. Στα φάσματα έως και αυτό από τους 400°C η κορυφή στις 26,6° οφείλεται στο υπόστρωμα που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι κεραμίδι. Για τα υπόλοιπα φάσματα οι κορυφές που διακρίνονται στις 28,2° και 29,2° οφείλονται στην καθαρή ζirkόνια και ύττρια αντίστοιχα που δημιουργήθηκε σύμφωνα με τις αντιδράσεις IV.1 και IV.2, ποσότητες των οποίων προφανώς δεν δεσμεύτηκαν στον κρύσταλλο της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια.

Από τα XRD φάσματά μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το μέσο μέγεθος των κόκκων (τ) σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

όπου K είναι ένας αδιάστατος συντελεστής σχήματος με τιμή συνήθως κοντά στη μονάδα, λ το μήκος κύματος του οργάνου μέτρησης του φάσματος XRD, β

είναι το πλάτος στη μέση της κορυφής με τη μέγιστη ένταση μετρούμενο σε ακτίνια και θ είναι η γωνία Bragg. Στον πίνακα 4.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος κόκκων που υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση (1), μόνο στα υμένια που κρυστάλλωσαν και τα φάσματά τους φαίνονται στο διάγραμμα 4.2. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης αυξάνει και το μέσο μέγεθος κόκκων κάτι που συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [Kim JI (2006); Yan LC (2011); Sengupta J (2011)].

	Θερμοκρασίες Ανόπτησης (°C)					
	400	500	600	700	800	900
τ (nm)	10,4	16,0	16,7	17,6	19,6	20,2

Πίνακας 4.2: Μέσο μέγεθος κόκκων ανάλογα με την θερμοκρασία ανάπτησης

Τα πειράματα επίσης έδειξαν ότι ο χρόνος ανόπτησης στους 500°C επηρεάζει την κρυσταλλικότητα του υμενίου το οποίο κρυσταλλώνει πλήρως μετά τις 5 ώρες όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.3. Ο χρόνος ανόπτησης παίζει σημαντικό ρόλο στην κρυστάλλωση των υμενίων και επηρεάζεται από το πάχος καθώς επίσης και από τη σύσταση του υλικού, λόγω της διαφορετικής ενέργειας που απαιτείται ώστε να φτάσει το υμένιο σε πλήρη κρυστάλλωση. Η πλήρης κρυστάλλωση του υλικού είναι πολύ σημαντική στην περίπτωση χαρακτηρισμού με την τεχνική του XRD, η οποία είναι μια bulk τεχνική και απαιτεί υμένια πλήρως κρυσταλλικά. Σε διαφορετική περίπτωση, λόγω της διείσδυσης της ακτίνας έως και σε βάθος 10μm, θα λαμβάνονται φάσματα στα οποία θα υπάρχει θόρυβος και δεν θα είναι ευδιάκριτες οι κορυφές του υλικού προς χαρακτηρισμό.

Διάγραμμα 4.3: Φάσματα XRD των θερμικά επεξεργασμένων υμενίων στους 375°C για διαφορετικούς χρόνους

4.3.Επεξεργασία υμενίων με πλάσμα χαμηλής πίεσης

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στον χωρητικά συζευγμένο αντιδραστήρα πλάσματος που υπάρχει στο εργαστήριο και έχει περιγραφεί εκτενώς μαζί με τα επιμέρους τμήματά του, σε προηγούμενα κεφάλαια. Σκοπός των πειραμάτων αυτών να επιτευχθεί αντί της θερμικής, χημική ανόπτηση των υμενίων σε χαμηλές θερμοκρασίες με τη χρήση πλάσματος οξυγόνου ή και μίγματος οξυγόνου/αργού. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της ισχύος του πλάσματος και της χημικής σύσταση του μίγματος καθώς επίσης και η θερμοκρασία του υποστρώματος στη δομή των υμενίων ζirkονίου και υτρίου. Τα προς επεξεργασία υμένια παρασκευάστηκαν όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, με τις τεχνικές spin coating και ψεκασμού.

Η προσπάθεια εστιάσθηκε στην επίτευξη ίδιων ή και καλύτερων αποτελεσμάτων με τη θερμική επεξεργασία σε μικρότερες θερμοκρασίες αλλά και χρόνους επεξεργασίας. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι επιμέρους τιμές των

παραμέτρων που ελέγχθησαν, με την πίεση να παραμένει σταθερή στα 0.4mbar σε όλα τα πειράματα. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε ο χρόνος της διεργασίας (t), οι παροχές αργού (F_{Ar}) και όξυγόνου (F_O), η θερμοκρασία του υποστρώματος (T_s) και η παρεχόμενη ισχύς (P).

t (min)	$F_{Ar}(sccm)$	$F_O (sccm)$	$T_s(^{\circ}C)$	P (W/cm ³)
5 – 120	0 – 100	0 – 50	25 - 450	0,04–0,4

Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές για κάθε επιμέρους παράμετρο που μελετήθηκε

Τα δείγματα προς επεξεργασία αφού είχαν πρώτα καθαριστεί, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τοποθετούνταν εντός του χωρητικά συζευγμένου αντιδραστήρα πλάσματος κι αφού ο αντιδραστήρας σφραγιζόταν κι ελεγχόταν για τυχόν διαρροές, ξεκινούσε η επεξεργασία με πλάσμα. Η διάταξη του αντιδραστήρα ήταν ελαφρώς διαφορετική από αυτήν που έχει ήδη περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο μιας και δε χρειαζόταν πλέον η χρήση του ατμοποιητή του υγρού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων. Οι γραμμές που περνούσαν τα αέρια ήταν άμεσα συνδεδεμένες πάνω στο πολωμένο ηλεκτρόδιο, όπως φαίνεται στην σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα (εικόνα 4.2).

Αρχικά θερμαινόταν το υπόστρωμα στην επιθυμητή θερμοκρασία (25-450°C) που ελέγχονταν από ένα θερμοζεύγος τύπου k το οποίο υπήρχε στη βάση στήριξης των υποστρωμάτων. Στη συνέχεια εισάγονταν τα αέρια στις επιθυμητές αναλογίες με τη βοήθεια των ρυθμιστών ροής. Η πίεση στον αντιδραστήρα ρυθμιζόταν στα 0.4mbar με τη βοήθεια μιας βαλβίδας πύλης (gatevalve) και εν συνεχεία η έναρξη του πλάσματος λάμβανε χώρα με τη τροφοδοσία ισχύος από τη γεννήτρια ραδιοσυχνότητας 13.56MHz. Για τη λήξη της διεργασίας αφού είχε παρέλθει ο επιθυμητός χρόνος επεξεργασίας σταματούσε η παροχή της ισχύος στο πλάσμα, η παρεχόμενη ισχύς για τη θέρμανση του υμενίου καθώς επίσης και οι παροχές των αερίων. Εντός του αντιδραστήρα διοχετευόταν αργό ώστε να φτάσει αυτός στην ατμοσφαιρική πίεση και να μπορεί να ανοιχθεί. Επειδή η θερμοκρασία ήταν σχετικά

υψηλή χρειαζόταν χρόνος ώστε να μειωθεί και η θερμοκρασία των δειγμάτων πριν αυτά απομακρυνθούν από τον αντιδραστήρα με ασφάλεια.

Εικόνα 4.2: Σχηματική απεικόνιση χωρητικά συζευγμένου αντιδραστήρα πλάσματος

4.4. Αποτελέσματα

Η πρώτη παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η θερμοκρασία του υποστρώματος, με τη μόνη διαφορά με τα προηγούμενα πειράματα ότι η θέρμανση γινόταν εντός του αντιδραστήρα πλάσματος, ενώ αυτός δεν ήταν σε λειτουργία. Τα αποτελέσματα ήταν πανομοιότυπα με αυτά της ανόπτησης των υμενίων στο φούρνο. Τα δείγματα δεν κρυστάλλωσαν σε θερμοκρασίες μικρότερες από τους 400°C, ανεξαρτήτου του χρόνου παραμονής εντός του αντιδραστήρα. Αντίθετα στις περιπτώσεις που η ανόπτηση γινόταν σε θερμοκρασία πάνω από τους 400°C, λάμβανε χώρα

κρυστάλλωση. Ωστόσο, ο χρόνος κρυστάλλωσης ήταν αυξημένος σε σύγκριση με αυτόν της ανόπτησης στο φούρνο λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης οξυγόνου εντός του θαλάμου θερμικής επεξεργασίας, σε σχέση με την ατμόσφαιρα, αφού η πίεση ήταν σταθερή στα 0,4mbar.

Έχοντας τα πρώτα αποτελέσματα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων, εντός του αντιδραστήρα, το επόμενο βήμα ήταν να μελετηθεί η επίδραση που έχει το πλάσμα οξυγόνου στη δομή των υμενίων. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έδειξαν ότι στις χαμηλές τιμές ισχύος το υμένιο δεν κρυστάλλωνε ακόμα και μετά από πολλές ώρες επεξεργασίας, όπως φαίνεται από το φάσμα (μαύρο χρώμα) στο διάγραμμα 4.4. Αντιθέτως, όσον αφορά τα πειράματα που διεξήχθησαν σε υψηλότερες τιμές ισχύος, τα φάσματα XRD (κόκκινο και μπλε χρώμα) του διαγράμματος 4.4, έδειξαν ότι επέρχεται μερική κρυστάλλωση του υμενίου, αλλά παράλληλα λαμβάνει χώρα και ο βομβαρδισμός της επιφάνειας με ιόντα κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή της επιφάνειας κάτι που δεν επιτρέπει να επέλθει πλήρης κρυστάλλωση του φιλμ ζirkονίου και υτρίου σε κυβική ζirkόνια σταθεροποιημένη με ύττρια.

Διάγραμμα 4.4: Φάσματα XRD με διαφορετικές παρεχόμενες τιμές ισχύος για τη δημιουργία πλάσματος

Ο ακριβής μηχανισμός που ακολουθείται για την πλήρη κρυστάλλωση της ζirkονίας σε κυβική, με τη πρόσμειξη ύττριας δεν είναι ακόμα ξεκάθαρος. Πιστεύεται ότι για να σταθεροποιηθεί η ζirkονία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πρέπει να αντικατασταθεί ένα άτομο ζirkονίου στον κρύσταλλο, από ένα ιόν οξειδίου μετάλλου με μικρότερο σθένος από αυτό του ζirkονίου (Zr^{4+}). Για να διατηρηθεί η ουδετερότητα του φορτίου πρέπει να δημιουργηθούν κενές θέσεις οξυγόνων [Tikhonovsky A, PhD (2001)]. Η χρήση πλάσματος μίγματος οξυγόνου αργού στην συγκεκριμένη περίπτωση, με τα δραστικά είδη οξυγόνου που παράγονται στην αέρια φάση όπως ιόντα και ελεύθερες ρίζες, αποσκοπεί στο να προσδώσει την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να γίνει εφικτή η απόσπαση του ατόμου του ζirkονίου από τον κρύσταλλο με το μηχανισμό που φαίνεται στην εικόνα 4.3. Αναλυτικούς πίνακες με τις αντιδράσεις και τα προϊόντα τους στην αέρια φάση σε πλάσμα αργού οξυγόνου μπορεί κανείς να βρει στην δημοσίευση [Gudmundsson JT (2007)]. Αφού δημιουργηθεί η κενή θέση θα καλυφθεί από ένα ανιόν ύττριας. Το ανιόν της ύττριας μπορεί να δημιουργηθεί σύμφωνα με την αντίδραση V.3 που ακολουθεί.

Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης του οξυγόνου με το οξείδιο της επιφάνειας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί [Anghel C, PhD (2006)]. Αρχικά τα δραστικά είδη του οξυγόνου που παράγονται στην αέρια φάση προσροφούνται στη επιφάνεια όπου διαχέονται, αντιδρούν με το υμένιο αποσπώντας το ζirkόνιο και τελικά εκροφούνται στην αέρια φάση.

Εικόνα 4.3: Πιθανός μηχανισμός των ειδών οξυγόνου που παράγονται στην αέρια φάση με την επιφάνεια του οξειδίου

Αντιδράσεις αέριας φάσης

$e + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e$ $e + Ar \rightarrow Ar^m + e$ $e + Ar \rightarrow Ar^r + e$ $e + Ar \rightarrow Ar(4p) + e$ $e + Ar^m \rightarrow Ar + e$ $e + Ar^m \rightarrow Ar^+ + 2e$ $e + Ar^m \rightarrow Ar^r + e$ $e + Ar^m \rightarrow Ar(4p) + e$ $e + Ar(4p) \rightarrow Ar^r + e$ $e + Ar(4p) \rightarrow Ar^m + e$ $e + Ar(4p) \rightarrow Ar + e$ $e + Ar^r \rightarrow Ar + e$ $e + Ar^r \rightarrow Ar^m + e$ $e + Ar^r \rightarrow Ar(4p) + e$	$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + e + e$ $e + O_2 \rightarrow O + O^-$ $e + O \rightarrow O^+ + e + e$ $O_2^+ + O^- \rightarrow O_2 + O$ $O^+ + O^- \rightarrow O + O$ $e + O^- \rightarrow O + e + e$ $e + O_2 \rightarrow O + O + e$ $O + O^- \rightarrow O_2 + e$ $e + O_2 \rightarrow O^+ + O^- + e$ $e + O_2 \rightarrow O + O^+ + e + e$ $O_2 + O^+ \rightarrow O + O_2^+$ $e + e + O^+ \rightarrow O + e$ $e + O_2 + O \rightarrow O_2 + O^-$ $O_2^+ + O^- \rightarrow O + O + O$ $e + O_2 + O^+ \rightarrow O_2 + O$ $O_2 + O^+ + O^- \rightarrow O_2 + O_2$	$O(^1D) + Ar \rightarrow O + Ar$ $O + Ar^m \rightarrow O + Ar$ $O_2 + Ar^m \rightarrow O + O + Ar$ $O_2 + Ar^m \rightarrow O + O(^1D) + Ar$ $O_2 + Ar(4p) \rightarrow O + O + Ar$ $O_2 + Ar(4p) \rightarrow O + O(^1D) + Ar$ $O_2 + Ar^+ \rightarrow O_2^+ + Ar$ $O + Ar^+ \rightarrow O^+ + Ar$ $O^- + Ar^+ \rightarrow O + Ar$
---	---	--

Πίνακας 4.4: Μερικές από τις αντιδράσεις στην αέρια φάση κατά την χρήση πλάσματος (αριστερά Αργού, κέντρο Οξυγόνου και δεξιά συστήματος Αργού-Οξυγόνου)

Για τα πειράματα που ακολούθησαν, κρίθηκε αναγκαία η χρήση μίγματος αδρανούς αερίου με το οξυγόνο. Η αραιώση του οξυγόνου με Αργό εντός του θαλάμου της διεργασίας είχε ως στόχο την αύξηση του ρυθμού διάσπασης του οξυγόνου καθώς σε προηγούμενες μελέτες στο εργαστήριο είχε βρεθεί ότι ο ρυθμός διάσπασης βελτιστοποιείται για μίγματα 5-20% οξυγόνο σε αργό [Παπακωνσταντίνου Δ, PhD (2010); Κωστοπούλου Μ, PhD (2009)]. Τα βέλτιστα αποτελέσματα, όσον αφορά την κρυσταλλικότητα των υμενίων, ελήφθησαν για ποσοστά 10% οξυγόνου στο μίγμα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.5 που ακολουθεί. Επιπλέον για την αποφυγή του βομβαρδισμού της επιφάνειας με ιόντα, η ισχύς για τη δημιουργία του πλάσματος παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα (0.05 - 0.2W/cm³). Ο χρόνος για να επέλθει πλήρης κρυστάλλωση του υμενίου σε κυβική ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια, ήταν τα 60min ενώ νωρίτερα, από τα 35min, είχε αρχίσει ήδη να κρυσταλλώνει μερικώς το υμένιο σε θερμοκρασία υποστρώματος 375°C. Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας με πλάσμα ήταν τα ίδια, ανεξαρτήτως αν τα υμένια ζirkονίου και υττρίου είχαν παρασκευαστεί με τη τεχνική του spin coating ή την τεχνική του spray.

Διάγραμμα 4.5: Φάσματα XRD με διαφορετικές αναλογίες αργού-οξυγόνου

Σύμφωνα με την εξίσωση (1) το μέσο μέγεθος κόκκων στην περίπτωση της επεξεργασίας με πλάσμα παρουσιάζεται στον πίνακα 4.5. Στην περίπτωση που η αναλογία Αργού-Οξυγόνου είναι 92-3%, δε μπορούν να βγουν ασφαλή συμπεράσματα για το μέσο μέγεθος των κόκκων, μιας και το υλικό δεν έχει κρυσταλλώσει πλήρως, γι' αυτόν τον λόγο και δεν συμπεριλαμβάνεται ο υπολογισμός στον πίνακα που ακολουθεί.

	Σύσταση αερίου πλάσματος (Ar-O%)		
	95-5	90-10	85-15
τ (nm)	9,8	20,8	24,5

Πίνακας 4.5: Μέσο μέγεθος κόκκων συναρτήσει της σύστασης των αερίων για τη δημιουργία του πλάσματος

4.5 Συμπεράσματα

Συνοπτικά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι έγινε εφικτή η αναπαραγωγή παρόμοιων αποτελεσμάτων για την κρυστάλλωση του υμενίου ζirkονίου υτtrίου, που είχε παρασκευαστεί με τη μέθοδο του spin coating ή με τη μέθοδο του spray, σε κυβική ζirkονία σταθεροποιημένη με ύτtrια είτε μέσω ανόπτησης σε θερμοκρασίες πάνω από 500°C για 5h, είτε με την επεξεργασία του υμενίου με πλάσμα αργού οξυγόνου 90%-10%, σε παρεχόμενη ισχύ 0,15W/cm³ για 1h και σε πίεση 0,4mbar στους 375°C. Στην περίπτωση της ανόπτησης η ηλεκτρική ενέργεια που χρειάστηκε να δαπανηθεί ώστε να κρυσταλλώσει πλήρως το υμένιο είναι περίπου 4kWh αφού ο φούρνος συνολικής ισχύος 2kW (1200°C) ήταν αναμμένος στους 500°C για 5 ώρες. Από την άλλη μεριά η ηλεκτρική ενέργεια που δαπανήθηκε στην διεργασία επεξεργασίας του υμενίου με πλάσμα, περιορίζεται αισθητά και δεν υπερβαίνει τη 1kWh αφού οι λαμπτήρες αλογόνου είναι συνολικής ισχύος 1,1kW και για να επιτύχουν την επιθυμητή θερμοκρασία δουλεύουν περίπου στο 65% ενώ η κατανάλωση από την γεννήτρια ραδιοσυχνότητας είναι πολύ χαμηλή αφού χρειάζεται ισχύ μόλις 60W για τη δημιουργία πλάσματος με τα επιθυμητά αποτελέσματα κρυστάλλωσης.

Στα φάσματα XRD φαίνονται συγκεντρωτικά τα βέλτιστα αποτελέσματα για κάθε μέθοδο κρυστάλλωσης, καθώς επίσης και το φάσμα του άμορφου υμενίου ζirkονίου και υτtrίου (διάγραμμα 4.6). Τέλος στις εικόνες που ελήφθησαν από το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (εικόνα 4.4) φαίνονται οι διαφορές μεταξύ του υμενίου στο οποίο δεν έχει γίνει κάποια επεξεργασία και των υμενίων που κρυσταλλώθηκαν με τις δύο διαφορετικές τεχνικές.

Διάγραμμα 4.6: Συγκεντρωτικά φάσματα XRD. Το αρχικό φάσμα του άμορφου υμενίου μαζί με τα βέλτιστα αποτελέσματα κάθε τεχνικής κρυστάλλωσης

Εικόνα 4.4: Εικόνες μικροσκοπίου SEM α) υμένιο όπως εναποτέθηκε β) υμένιο μετά την ανόπτηση και γ) υμένιο μετά την επεξεργασία με πλάσμα

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα και προτάσεις

5.1. Συμπεράσματα

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και απώτερος στόχος της ήταν η ανάπτυξη διεργασίας για την εναπόθεση ζirkονίας σταθεροποιημένη με ύττρια με χρήση πλάσματος χαμηλής πίεσης από μεταλλοργανικές ενώσεις ζirkονίου και υτρίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Για την επίτευξη του στόχου αυτού χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρες πλάσματος, ο ένας επαγωγικά κι ο άλλος χωρητικά συζευγμένος. Εκτός από τις διεργασίες εναπόθεσης του υλικού με πλάσμα αναπτύχθηκε και μια διεργασία κρυστάλλωσης υμενίων υτρίου και ζirkονίου προς ζirkόνια σταθεροποιημένη με ύττρια με την επεξεργασία τους με πλάσμα οξυγόνου – αργού. Η διεργασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως χημική ανόπτηση των υμενίων και είναι ανταγωνιστική της θερμικής επεξεργασίας που είναι η συμβατική μέθοδος κρυστάλλωσης των υμενίων.

Όσον αφορά την εναπόθεση στον αντιδραστήρα επαγωγικής ζεύξης, ελέγχθηκε πως παράμετροι όπως η πίεση, η σύσταση των αερίων, η παρεχόμενη ισχύς, η θερμοκρασία, η θέση του υποστρώματος καθώς κι ο χρόνος της διεργασίας, επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εναποτιθέμενου υμενίου. Διαπιστώθηκε ότι για την ποιότητα του υμενίου η θερμοκρασία του υποστρώματος σε συνδυασμό με χαμηλότερη πίεση καθώς και η παρεχόμενη ισχύς σε συνδυασμό με τη σύσταση του αερίου για τη δημιουργία πλάσματος, παίζουν καθοριστικό ρόλο. Πιο συγκεκριμένα στα πειράματα που έγιναν στον επαγωγικά συζευγμένο αντιδραστήρα, όπου η θερμοκρασία δεν μπορούσε να υπερβεί τους 150°C, τα παραχθέντα υμένια είχαν έντονο οργανικό χαρακτήρα, ο άνθρακας των οποίων προέρχονταν από το οργανικό διαλύτη και τις μεταλλοργανικές πρόδρομες ενώσεις. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος η χρήση οξυγόνου παράλληλα με κάποιο αδρανές αέριο για τη δημιουργία πλάσματος, βοηθάει στη μερική απομάκρυνση του άνθρακα από το τελικό υμένιο. Για τη συγκεκριμένη διεργασία τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θέση του υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα. Όπως έδειξαν οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, τα

υμένια που εναποτέθηκαν πάνω στα υποστρώματα που βρίσκονταν στη διεύθυνση της παροχής των αερίων, είχαν δομές με υψηλό πορώδες και μεγάλη τραχύτητα. Στην περίπτωση όπου το υπόστρωμα βρισκόταν εκτός της διεύθυνσης της παροχής των αερίων και η διάχυση ήταν ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας των ριζών στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια, τα υμένια είχαν πυκνότερες κρυσταλλικές δομές με εμφανή σχηματισμό κρυστάλλων.

Λόγω περιορισμών στη θέρμανση του αντιδραστήρα επαγωγικής ζεύξης, η διεργασία αναπτύχθηκε και σε χωρητικά συζευγμένο αντιδραστήρα πλάσματος, πλήρως αυτοματοποιημένο για να εξασφαλίζει καλύτερο και πληρέστερο έλεγχο της διεργασίας. Τα αποτελέσματα σε αυτόν τον αντιδραστήρα έδειξαν ότι ο ρυθμός εναπόθεσης του υλικού πλησιάζει το θεωρητικό ρυθμό εναπόθεσης, που θα μπορούσε να επιτευχθεί αν πραγματοποιούνταν πλήρης διάσπαση της ποσότητας των πρόδρομων ενώσεων που εισάγονταν εντός του αντιδραστήρα. Τα προβλήματα ανομοιομορφίας στην εναπόθεση που προέκυψαν αντιμετωπίστηκαν με προσομοίωση της ροής της διεργασίας με κατάλληλο λογισμικό υπολογιστικής ρευστομηχανικής, ώστε να επιλεγεί ο καταλληλότερος τρόπος εισαγωγής των πρόδρομων ενώσεων εντός του θαλάμου της διεργασίας. Τα αποτελέσματα οδήγησαν στο σχεδιασμό και την κατασκευή κατάλληλου δακτυλίου με 20 οπές διαφορετικής διαμέτρου, που διασφαλίζει καλύτερη διασπορά των ατμών των πρόδρομων ενώσεων στο χώρο που γίνεται η εναπόθεση. Τα βέλτιστα αποτελέσματα όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υμενίου ελήφθησαν σε συνθήκες χαμηλών ρυθμών εναπόθεσης, δηλαδή σε χαμηλές τιμές ισχύος πλάσματος και παροχής πρόδρομων ενώσεων. Στον χωρητικά, όπως και στον επαγωγικά συζευγμένο αντιδραστήρα, ο συνδυασμός υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης έδωσε υμένια με λιγότερο οργανικό χαρακτήρα, ενώ δεν υπήρχε απόκλιση στη στοιχειομετρία του υμενίου από την αρχική αναλογία υτρίου και ζirkονίου στο υγρό διάλυμα των πρόδρομων ενώσεων. Για την πλήρη απομάκρυνση του άνθρακα από το υμένιο χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της θερμικής ανόπτησης, όπου η θερμική επεξεργασία του υμενίου στους 450°C για 2 ώρες σε ατμόσφαιρα, είχε ως αποτέλεσμα τα τελικά υμένια να είναι εντελώς απαλλαγμένα από άνθρακα.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής έγινε χρήση πλάσματος για την επεξεργασία ήδη εναποτιθέμενων υμενίων με τις τεχνικές spin coating και spray pyrolysis. Τα πειράματα για αυτό το μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο χωρητικά συζευγμένο αντιδραστήρα πλάσματος. Αρχικά τα υμένια υπέστησαν θερμική επεξεργασία για να διαπιστωθεί κάτω από ποιες συνθήκες επέρχεται πλήρης κρυστάλλωση σε κυβική ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτό επιτυγχάνεται στους 500°C για 5 ώρες ανόπτησης. Με τη χρήση πλάσματος αργού – οξυγόνου 90%-10%, σε πίεση 0,4 mbar και ισχύ 0,15W/cm³ έγινε εφικτή η κρυστάλλωση του υμενίου, σε κρυσταλλική ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια, σε θερμοκρασία υποστρώματος ίση με 375°C. Ο χρόνος που απαιτείται για τη κρυστάλλωση με πλάσμα ήταν πολύ μικρότερος (1hr) σε σχέση με τη θερμική επεξεργασία λόγω της χημικής ανόπτησης και των εξώθερμων επιφανειακών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Η τεχνική αυτή είναι πολύ ελπιδοφόρα και λιγότερο απαιτητική ενεργειακά καθώς επιτρέπει την εναπόθεση και κρυστάλλωση τέτοιων υλικών σε χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέποντας έτσι τη παρασκευή τους σε ποικιλία υποστρωμάτων.

5.2. Προτάσεις

Η συνέχιση της ερευνητικής δραστηριότητας στο μέλλον θα πρέπει να επικεντρωθεί στην περαιτέρω διερεύνηση των παραμέτρων της διεργασίας που επηρεάζουν τη μορφή και τη σύσταση του υλικού, ώστε να επιτευχθούν οι βέλτιστες ιδιότητές του.

Η χρήση λογισμικού υπολογιστικής ρευστομηχανικής, για την προσομοίωση ολόκληρης της διεργασίας, θα βοηθήσει προς την κατεύθυνση της πληρέστερης κατανόησης του μηχανισμού ανάπτυξης του υμενίου καθώς επίσης και στο σχεδιασμό καταλληλότερου αντιδραστήρα πλάσματος για την επίτευξη του στόχου. Από τα αποτελέσματα κρίνεται αναγκαία η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, με βασικό στόχο την παρασκευή υμενίων ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια απαλλαγμένα από τον οργανικό άνθρακα, χωρίς την περαιτέρω χρήση θερμικής επεξεργασίας ή χημικής ανόπτησης.

Η μελέτη της χρήσης κι άλλων μεταλλοργανικών, κι όχι μόνο, πρόδρομων ενώσεων ζirkονίου και υττρίου, θα προσδώσει πιο σφαιρική εικόνα για τις εφαρμογές που μπορούν να συνεισφέρουν οι τεχνικές με πλάσμα στην εναπόθεση ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια, ώστε να αναπτύξουν αλλά και να βελτιστοποιήσουν τα αποτελέσματα, όπου αυτό είναι εφικτό, μιας και σαν τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών έχει συγκριτικά πλεονεκτήματα απέναντι στις ανταγωνιστικές μεθόδους.

Ιδιαίτερη έμφαση θα πρέπει να δοθεί στη μελέτη τόσο των μηχανικών όσο και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υμενίων και της δομής τους και να συσχετιστούν οι ιδιότητες με τις παραμέτρους του πλάσματος. Ο ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός των υμενίων, ίσως και με τη χρήση περισσότερων και ακριβέστερων τεχνικών, είναι αναγκαίος με σκοπό τη βελτιστοποίηση της διεργασίας εναπόθεσης όσον αφορά την παραγωγή υμενίων κατάλληλων για εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Τέλος, οι βιομηχανικές ανάγκες σε υλικά με καλύτερες ιδιότητες και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής συνεχώς κι αυξάνονται, με γνώμονα την αύξηση του κέρδους για τις επιχειρήσεις. Θα πρέπει, ως εκ τούτου, να γίνει επιπρόσθετα οικονομοτεχνική μελέτη που αφορά την παραγωγή του υλικού με την τεχνική εναπόθεσης με πλάσμα, στοχευμένη στη δημιουργία ενός βιομηχανικού προϊόντος ανταγωνιστικού με αυτό που ήδη υπάρχει στην αγορά και προσφέρεται από μεγάλες εταιρείες του κλάδου της παραγωγής ενέργειας.

Βιβλιογραφία

[A]

Aixtron (2011) *How MOCVD works*. Deposition Technology for Beginners.

Aylsworth JW (1896) US Pat. 553296 on metal deposition.

Αμανατίδης Ε (2001), Διδακτορική Διατριβή, Βελτιστοποίηση της χημικής εναπόθεσης μικροκρυσταλλικού υδρογονωμένου πυριτίου σε αντιδραστήρα πλάσματος μεταβλητής ραδιοσυχνότητας. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

[B]

Balog M, Schieber M, Michman M, Patai S (1979) *Zirconium and Hafnium Oxides by Thermal Decomposition of Zirconium and Hafnium Diketonate Complexes in the Presence and Absence of Oxygen*. J. Electrochem Soc. 126 (7); 1203–1207.

Benninghoven A, Müller K, Schemmer M, Beckmann P (1978) *SIMS and flash desorption studies of nickel oxygen interaction*. Applied Physics A: Materials Science & Processing 16 (4); 367-373.

Benny J, Gopchandran KG, Manoj PK, Koshy P, Vaidyan VK (1999) *Optical and electrical properties of zinc oxide films prepared by spray pyrolysis*. Bull. Mater. Sci. 22 (5); 921-926.

Bornside DE, Macosko CW, Scriven LE (1987) *On the modeling of spin coating*. J. Imag. Technol, 13, 122-130.

Bradley DC, Mehrotra R, Rothwell I, Singh A (2001) *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*. Academic Press, San Diego, ISBN: 0-12-124140-8.

Briggs D (1977) *Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Heyden. ISBN: 0855012080.

Brinker CJ, GW Scherer (1990) *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press. ISBN 0-12-134970-5, 3 (10); 522.

Bruno G, Kapezzuto P, Madan A (1995) *Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials*. Academic Press, ISBN: 9780121379407, Burlington, MA.

Buhrke V, Jenkins R, Smith D (1997) *A Practical Guide for the preparation of specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis*. John Wiley & Sons: New York.

Burgraaf P (1993) *The Status of MOCVD Technology*. Semiconductor International, 80-83.

Βούλγαρης Χ (2007), Διδακτορική Διατριβή, Εναπόθεση οξειδίων του πυριτίου με πλάσμα οργανοπυριτικών ενώσεων για την προστασία μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

[C]

Chapman B (1980) *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. Wiley, New York.

Culity B (1959) *Elements of X-ray Diffraction*. Addison- Wesley: New York.

Cardinaud C, Peignon M, Tessier P (2000), *Applied Surface Science* Volume 164, Issues 1–4, Pages 72–83

[D]

De Jesus J, Pereira P, Carrazza J, Zaera F (1996) *Influence of argon ion bombardment on the oxidation of nickel surfaces*. *Surface Science* 369; 217-230.

De Lodyguine A (1897) US Pat. 575002; (1897) US Pat. 575668 on metal deposition.

Dresser M, Madey T, Yates J (1974) *The adsorption of xenon by W (111), and its interaction with preadsorbed oxygen*. *Surface Science* 42 (2); 533-551.

[F]

FreemanH J, EPA (1995) *Waste Minimization for Metal Finishing Facilities*. Washington, DC: Office of Solid Waste.

Fargues D, Ehrhardt J (1989) *Adsorption of xenon on oxidized Ni (100) and Ni (111) surfaces by leed and photoemission*. *Surface Science* 209 (3); 401-422.

[G]

Gogolides E, Mary D, Rhallabi A, Turban G (1995) *RF Plasmas in Methane: Prediction of Plasma Properties and Neutral Radical Densities with Combined Gas-Phase Physics and Chemistry Model*. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34; 261.

Gudmundsson J.T.; Thorsteinsson E.G., *On the role of argon reactions in a low pressure Ar/O₂ discharge*, Proceedings of the XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic, p. 79 - 82

[H]

Haaland P, McKibben J, Paradi M (1995) *Fundamental Constraints on Thin Film Coatings for Flat Panel Display Manufacturing*, in *Proceedings of the Display Manufacturing Technology Conference*, 79–81.

He J, Norton P (1988) *Thermal desorption of oxygen from a Pd (110) surface*. *Surface Science* 204 (1-2); 26-34.

Hench LL, West JK (1990) *The Sol-Gel Process*. *Chemical Reviews* 90; 33.

Hyung-Seok H, Dong-WookK, In-Hwan L and Cheul-Ro L (2005) Characterization of GaN/Si(111) Heteroepitaxy with Variation of Thickness Grown by Using Al_xGa_{1-x}N Superlattice Intermediate Layer. *Journal of the Korean Physical Society*, 47; 504-507.

[K]

Katsaounis A, Nikopoulou Z, Verykios X, Vayenas C (2004) Comparative isotopeaided investigation of electrochemical promotion and metal-support interactions 1. O-18 (2) TPD of electropromoted Pt films deposited on YSZ and of dispersed Pt/YSZ catalysts. *Journal of Catalysis* 222 (1); 192-206.

Katsaounis A (2008) Temperature programmed desorption of oxygen from Pd films interfaced with Y2O3-doped ZrO2. *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (8); 1097-1110.

Klein L (1994) *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. Springer Verlag. ISBN 0-7923-9424-0.

Klug H, Alexander L (1954) *X-ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons: New York.

Kroll W (1940) *Method for manufacturing titanium and alloys thereof*. Veröffentlicht am 25, Erfinder: Patent US2205854.

Kushner MJ (1988) A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* 63; 2532.

Κωστοπούλου Μ (2009), Διδακτορική Διατριβή, Μεταβολή επιφανειακών ιδιοτήτων φυσικών και συνθετικών υφασμάτων με πλάσμα χαμηλής και ατμοσφαιρικής πίεσης. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

[L]

Li JF, Liao HL, Ding CX, Coddet C (2005) *Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments*. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 160, Issue 1, 2005, Pages 34-42

Liang B, Ding C, Liao H, Coddet C (2006) *Phase composition and stability of nanostructured 4.7 wt.% yttria-stabilized zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying*. *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Issues 14–15, Pages 4549-4556

[M]

Mond L, Langer C, Quincke F (1890) *Action of carbon monoxide on nickel*. *J. Chem. Soc. Trans.* 57; 749–753.

Mond L (1891) *Process of depositing nickel*. US Pat. 455230.

Müller K, Beckmann P, Schemmer M, Benninghoven A (1979) *Sims and flash filament study of the interaction of polycrystalline nickel with oxygen*. *Surface Science* 80; 325-333.

Müller U, Ammann M, Burtscher H, Schmidt-Ott A (1988) *Photoemission from clean and oxygen-covered ultra_fine nickel particles*. *Surf.Sci Phys. Rev. B* 44; 8284.

[P]

Patil PS (1999) *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. *Mater. Chem. and Phys.* 59 (14); 185-198.

Perednis D, Wilhelm O, Pratsinis SE, Gaukler LJ (2005) *Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 474 (1-2); 84-95.

Powell CF, Powell CF, Oxley JH, Blocher JM (1966) *Chemical Vapor Deposition*. John Wiley & Sons, New York, 249-276.

Rosnagel SM, Cuomo JJ, Westwood WD (1989) *Handbook of Plasma Processing Technology (Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions)*. Noyes Publications, New Jersey, USA, ISBN: 0815512201.

Ruppert W (1960) Process for the production of Titanium Carbide Coatings. US Patent 2962388.

Παπακωνσταντίνου Δ (2004), Διδακτορική Διατριβή, Ο ρόλος των ενεργών ενδιαμέσων της αέριας φάσης στην τροποποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων πολυμερικών υλικών κατά την επεξεργασία τους με εκκενώσεις αίγλης ραδιοσυχνότητας. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

[S]

Sawyer WE, Man A (1880) US Pat. 229335 on pyrolytic carbon.

Snodgrass T, Newquist C (1994) *Extrusion Coating of Polymers for Next Generation*. Large Area FPD Manufacturing, 40-48.

Song Z, Bao X, Wild U, Muhler M, Ertl G (1998) *Oxidation of amorphous Ni{Zr alloys studied by XPS, UPS, ISS and XRD*. Applied Surface Science 134 (1-4); 31-38.

Stuckless J, Wartnaby C, Al-Sarraf N, Dixon-Warren SJ, Kovar M, King D (1997) *Oxygen chemisorption and oxide film growth on Ni {100}, {110}, and {111}: Sticking probabilities and microcalorimetric adsorption heats*. The Journal of Chemical Physics 106; 2012.

Sugiyama K (1988) *Coating of Hard Refractory Materials by CVD in Fine Ceramics*, (S Saito, ed.), Elsevier, New York.

Suzuki K, Yamane A, Ozawa R, Gunji Y, Higashiyama K, Fukutani H (1996) *Angle-resolved photoemission of oxygen chemisorbed Ni (110) surfaces: 2 X 1-O (1/2 ML) and 3 X 1-O (2/3 ML)*. Surface science 365 (2); 248-254.

Suhr H, Holzschuh H (1991), Textured (100) YSZ thin films deposited by PE-CVD, Applied Physics Letters 59, 470, April 1991

[T]

Tass Z, Josepovits K (1994) *SIMS and Auger investigation of oxygen adsorption on polycrystalline nickel surface*. Microchimica Acta 114 (1); 481-484.

Tavares J, Swanson EJ, Coulombe S (2008) *Plasma Synthesis of Coated Metal Nanoparticles with Surface Properties Tailored for Dispersion*. Plasma Processes and Polymers, 5 (8); 759.

Tikhonovsky, A. (2001). *Plastic deformation of cubic zirconia single crystals: The influence of the orientation of compression axis and yttria stabilizer content*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Tsiplakides D, Neophytides S, Vayenas C (1997) *Thermal desorption study of Oxygen adsorption on Pt, Ag & Au films deposited on YSZ*. Ionics 3 (3); 201-208.

Turova NY, Turevskaya EP, Kessler VG, Yanovskaya MI (2002) *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Kluwer AP, Dordrecht, ISBN: 0-7923-7521-1.

[V]

Van Arkel AE, de Boer JH (1925) *Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (in German) 148 (1): 345–350.

Varanasi VG, Besmann TM, Hyde RL, Payzant EA, Anderson TJ (2008) *MOCVD of YSZ coatings using β -diketonate precursors*. Journal of Alloys and Compounds 470: 354-359.

Von Engel A (1983) *Electric plasmas: Their nature and uses*. Taylor & Francis (London and New York), 4; 72.

Vaidya A, Srinivasan V, Streibl T, Friis M, Chi W, Sampath S (2008) *Process maps for plasma spraying of yttria-stabilized zirconia: An integrated approach to design, optimization and reliability*. Materials Science and Engineering: A, Volume 497, Issues 1–2, Pages 239-253

[W]

Wagner T, *Thin Films Science*. Max-Planck Institute.

Watt IM (1985) *The principles and practice of electron microscopy*. Cambridge University Press: Cambridge.

Wiberg, E.; Holleman, A. F. (2001), *Inorganic Chemistry*, San Diego: Academic Press, ISBN 0-12-352651-5

Willmott PR (2004) *Progress in Surface Science*.76; 163.

Wunder VK, Schmid S, Popovska N, Emig G (2002), *Surface and Coatings Technology* Volumes 151–152, Pages 96–99

[Y]

Yacobi BG, Holt DB, Kazmerski LI (1994) *Microanalysis of solids*. Plenum Press: New York.

[Z]

Zafeiratos S, Kennou S (2001) *The interaction of oxygen with ultrathin Ni deposits on yttria-stabilized ZrO₂(100)*. Surface Science 482; 266-271.

Zafeiratos S, Kennou S (2003) *The interaction of ultrathin nickel films with yttria stabilized zirconia(1 0 0)*. Surface Science 532; 402-408.

Zilko JL (1988) *Metallo-Organic CVD Technology and Equipment. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques* (KKShuegraf, ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ.

Zhang X, Zhou K, Chang F, Song C, Deng C, Liang S (2013) *Yttria-stabilized-zirconia hollow spheres prepared by atmospheric plasma spray*. In Press, Corrected Proof

Zhou H, Li F, He B, Wang J, Sun BD, (2007) *Nanostructured yttria stabilized zirconia coatings deposited by air plasma spraying*. Transactions of Nonferrous Metals Society, Volume 17, Issue 2, Pages 389-393